

Estas notas solo sirven para tener una idea de los temas dados en las clases. No han sido editadas. Se recomienda recurrir a los textos en que estan basadas para mayores detalles. Ellos son:

Fermi, Termodinamica, EUDEBA, 1968

Sears, An introduction to thermodynamics, the kinetic theory of gases and statistical mechanics, Addison-Wesley, USA 1953 D.

Chandler, Introduction to modern Statistical Mechanics, Oxford UP, 1986.

1 Ideas generales

1.1 Conceptos básicos

- Estado del sistema y transformaciones: en lugar de 10^{23} uno usa unos pocos datos para describir los estados macroscopicos. Por simplicidad conviene empezar con un sistema [uno llama sistema al objeto de interes que quiere estudiar] homogéneo y en este caso se lo puede describir por P, T, V y m (cantidad de masa o número de moles). Si son varias substancias habrá que dar todos los m_i . Las variables que hacen falta para determinar el estado del sistema son las variables de estado. Si no existe un potencial externo P y T tienen el mismo valor en todo el sistema y no varían con el tiempo (cuando esta en equilibrio). Hay dos tipos de variables: intensivas (P, T) y extensivas (como la energía, N o V) que son proporcionales al número de particulas (N) que forman el sistema.

Lo que significan P, m_i y V es directo. ¿Cómo se define T ? La forma habitual es dando una receta de como se lo mide (definición de distintos tipos de termómetros). Se ha encontrado que distintas características de los sistemas dependen de T :

- Volumen de líquidos (Hg)
- Volumen de gases
- propiedades termoeléctricas (termocuplas)

En las escalas habituales uno usa puntos fijos: los mas habituales son el punto triple del hielo [$P=4.58$ mm Hg y $T=273.16^\circ$ K] o la coexistencia de líquido-sólido o la temperatura de evaporación del agua a una atmósfera. En general los materiales se dilatan con T : $\Delta l \approx \alpha l \Delta T$ y un número típico para $\alpha \approx 5 * 10^{-6} / ^\circ C$. Notar la anomalía del agua.

¿Que rangos de temperaturas son usuales?

- Estrella que usa C: $5 * 10^8$ ° K
- Estrella que usa He 10^8 ° K
- Estrella que usa H 10^7 ° K
- superficie del Sol 6000 ° K
- W(fusión) 3600 ° K
- Pb (fusión) 600 ° K
- Ebullición O_2 (1 atm.) 90 ° K
- Ebullición H_2 (1 atm.) 20 ° K

- Ebullición He⁴ (1 atm.) 4.2 ° K
- Ebullición He³ (1 atm.) 0.3 ° K

Para medir T colocamos un termómetro en el sistema y esperamos que llegue a equilibrio. ¿que significa el equilibrio? Que no observamos que las variables que describen al sistema varíen como función del tiempo si no cambiamos las condiciones externas.

Se ha encontrado que para todas las sustancias existe una ecuación de estado, i.e. una relación del tipo $f(P, V, T) = 0$

Una transformación es pasar de un estado inicial a otro final. Dos posibilidades básicas: reversibles o irreversibles. Las reversibles son las transformaciones que se realizan pasando por los estados de equilibrio intermedios, i.e. que se pueden representar en un diagrama P, T o P, V o V, T . En una transformación se puede hacer trabajo sobre (o desde) el sistema. Ejemplo mas simple: un embolo con un pistón. La fuerza sera $P_{ext}S$ de tal forma que el trabajo realizado sobre el sistema sera $dL = -P_{ext}Sdh = -P_{ext}dV$ es decir $L = -\int_A^B P_{ext}dV$. Si el sistema esta en equilibrio sera $P = P_{ext}$

Transformaciones isócoras: igual volumen

Transformaciones isobéricas: igual presión

Transformaciones isotérmicas: igual temperatura

Para tener una idea de cuanto vale el trabajo realizado por un gas para expandirse isotérmicamente podemos usar la ecuación de estado de los gses ideales (para m gramos del gas $PV = \frac{m}{M}RT$ donde M es el peso molecular en gr.). Si hago una transformación isotérmica el trabajo que realiza el gas es

$$L = \int_{v_1}^{V_2} PdV = \frac{m}{M}RT \int_{v_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M}RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M}RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Para un conjunto de gases que no interactúan cada uno de ellos se comporta en forma independiente, i.e. $P_iV = \frac{m_i}{M_i}RT$ y la presión total es la suma de las presiones parciales (ley de Dalton), i.e. $P = \sum_i P_i$

1.2 Gases ideales y teoría cinética

El interes de los gases ideales es que son susceptibles de una descripción simple que nos permite empezar a entender de que estamos hablando. La suposición básica es que en cualquier volumen finito hay muchas particulas (recordar $N_{Avogadro} = 6.023 * 10^{23}$ moléculas/mol y un mol usa 22.4 lts. a una atmósfera por lo que tenemos $\simeq 3 * 10^{19}$ mol/cm³). El diametro de una molécula es del orden de 2-3 Å [$10^{-8}cm$] y el rango de la interacción es del mismo orden. El volumen usado en promedio por una molécula es $V_M = \frac{1}{3 * 10^{19}}cm^3 = 3 * 10^{-4} \text{Å}^3$ por lo que la distancia media entre las moléculas es $\simeq 30 \text{Å}$ por lo que es razonable suponer:

- moléculas separadas por distancias grandes
- moléculas no interactuan excepto cuando chocan, y los choque son elásticos (i.e. no excitan los grados de libertad internos de las moléculas)

- moléculas distribuidas uniformemente i.e. $n = \frac{N}{V}$ o $dN = ndV$ (notar que si $V = 1\mu^3$ contiene $3 \cdot 10^7$ moléculas)

- Todas las direcciones para las v de las moléculas son equiprobables.

- En equilibrio el número de moléculas con un dado $|v|$ es constante.

Los primeros desarrollos de la teoría cinética se hicieron estudiando las colisiones contra las paredes del recipiente. ¿Cuántas moléculas chocan contra la pared viniendo en la dirección (θ, φ) si tienen velocidad v ? Las que entren en un cilindro de tamaño $dVol = dAv \cos \theta dt$. Su densidad será $dn_{v,\theta,\varphi} = dn_v \frac{d\Omega}{4\pi}$ (si están distribuidas uniformemente) y por lo tanto

$$\begin{aligned} I &= \text{número de colisiones por unidad de tiempo y unidad de área} \\ &= dVol * dn_{v,\theta,\varphi} / (dAdt) = v \cos \theta dn_v \frac{d\Omega}{4\pi} \end{aligned}$$

Si integro sobre todas las direcciones obtengo que el número de colisiones (por unidad de A y t) será $v dn_v \int \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{v dn_v}{4}$ y si integro sobre todas las velocidades será

$$\frac{\bar{v}n}{4} \text{ con } \bar{v} = \frac{\int v dn_v}{\int dn_v} = \frac{\int v dn_v}{n}$$

Para calcular la presión ejercida sobre las paredes por las moléculas suponemos que chocan elásticamente (no se pueden excitar) por lo que $|v|$ es igual antes y después del choque y $\Delta p = 2mv \cos \theta$ luego el Δp_{total} debido a todas las colisiones será directamente $\Delta p_{total} = \int \Delta p * I * dA * dt = \int \Delta p * v \cos \theta dn_v \frac{d\Omega}{4\pi} * dA * dt$. Si sumo sobre todas las direcciones y velocidades obtengo

$$\Delta p_{total} = \int \frac{2}{4\pi} mv^2 \cos^2 \theta d\Omega dn_v dAdt = \int mv^2 dn_v \int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi dAdt = \frac{mn \bar{v}^2}{3} dAdt$$

Es $\Delta p = F \cdot dt$ por lo que $\frac{F}{dA} = \text{presión} = \frac{mn \bar{v}^2}{3}$, es decir hemos obtenido $P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{m \bar{v}^2}{2} \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_{cinética}$

Los gases a bajas presiones y altas temperaturas satisfacen la ecuación de los gases ideales

$$PV = \frac{m}{M} RT = NkT$$

donde m : gramos de la masa del gas; M : peso molecular del gas; R : constante de los gases $= 8.314 * 10^7 \text{ erg}/^\circ K = 1.986 \text{ cal}/^\circ K$, N es el número de moléculas y k la cte. de Boltzman ($k = R/N_{Avogadro}$) $= 1.38 * 10^{-23} \text{ joule}/^\circ K$

Esto nos permite tener una idea microscópica de lo que significa la temperatura. Deberá ser $\frac{3}{2} kT = \bar{E}_{cinética}$. Es útil tener una idea del orden de magnitud de las velocidades de las moléculas en los gases. Hagamos la cuenta para O_2 a $300^\circ K$. La masa del oxígeno es (en kg) $m = 32000/N_{Avogadro} \approx 5.31 * 10^{-26} \text{ kg}$ luego $\langle v^2 \rangle = 3 \frac{kT}{m} = 3 * 1.38 * 10^{-23} * 300 / 5.31 * 10^{-26} \approx 233 * 10^3 \text{ (m/s)}^2$
 $\Rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 480 \text{ m/s}$

Para cosas que tengan que ver con física atómica y más chicas es útil tener k en eV ($= 1.602 * 10^{-19} \text{ joule}$). Por ejemplo a $300^\circ K$ será $kT \approx 3 * 1.38 * 10^{-21} \text{ joule} = \frac{4.14}{1.602} * 10^{-2} eV = 2.58 * 10^{-2} eV \approx \frac{1}{40} eV$ que es un número fácil de recordar.

1.3 Ecuacion de estado

Hasta ahora la unica ecuacion de estado que hemos visto es la de los gases ideales. La ecuacion de estado establece la relacion entre p, V, T y m (la masa) para la substancia que uno esta estudiando. Es una relacion del tipo $F(p, V, T, m) = 0$ o si uno usa el volumen especifico $v = V/m$ sera una relacion del tipo $F(p, v, T) = 0$

Para fijar ideas recordemos que la densidad es habitualmente definida como $\rho = m/V = 1/v$

A veces tambien conviene usar el cociente entre la variable extensiva y el numero de moles y eso se suele llamar el valor especifico molar de la variable (v_m). Dado que el numero de moles es la masa dividida el peso molecular (M) sera $v_m = V/(m/M) = M/\rho$. Hay que tener cuidado con las unidades (en MKS los moles vienen en kg)

La ecuacion de los gases ideales se puede escribir entonces como

$$\frac{pv_m}{T} = R \text{ o } pV = nRT$$

donde ya vimos lo que es R . ($8.315 * 10^3 \text{ joules/kgm} - \text{mol} - \text{grado}$). En condiciones normales (1 atmosfera y 273K) el volumen usado por un mol (gramo) es 22.4 litros. Estas curvas corresponden a hipérbolas.

Otra ecuacion de estado que despues derivaremos es la de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v_m^2}\right)(v_m - b) = RT$$

donde a y b son dos constantes positivas. Uno puede tener una idea de sus valores de la tabla (esta p en n/m^2 , v en $\text{m}^3/\text{kgm-mole}$, T en grados K, $R=8.31*10^3$ joules/kgm-mole $^\circ\text{K}$, a en $\text{n}^*\text{m}^4/(\text{kgm-mole})^2$ y b en $\text{m}^3/\text{kgm-mole}^\circ\text{K}$)

Substancia	a	b
He	$3.44 * 10^3$	0.0234
H_2	25	0.0266
O_2	138	0.0318
CO_2	366	0.0429
Hg	292	0.0055

Se ve que para volúmenes especificos grandes las correcciones son muy pequenios.

La forma habitual de escribir la ecuacion de estado para gases reales es

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

donde A, B, C, \dots son funciones de la temperatura llamados coeficientes del virial. Para un gas ideal es $A = RT$ y los demas coeficientes son nulos. Para van der Waals uno obtiene

$$pv = RT + \frac{(RTb - a)}{v} + \frac{RTb^2}{v^2} + \dots$$

Otra ecuación de estado basada en modelos teóricos es la de Beattie-Bridgman que fitea muy bien los datos experimentales en un rango amplio de presiones, volumen y temperatura. Se escribe

$$p = \frac{RT(1 - \epsilon)}{v^2}(v + B) - \frac{A}{v^2}$$

donde ϵ , A y B dependen de la temperatura de la forma

$$A = A_0(1 - a/v) \quad , \quad B = B_0(1 - b/v) \quad \text{y} \quad \epsilon = c/vT^2$$

Las constantes son bastante diferentes para los distintos gases.

2 Las leyes de la termodinámica

2.1 Primera ley:

Esta relacionada con la energía interna del sistema que estudiamos. Tiene dos propiedades importantes. La primera que es extensiva (lo cual no es trivial si uno piensa que en los medios macroscópicos las únicas interacciones relevantes son EM y gravitación). Si tomamos un sistema compuesto de dos subsistemas sabemos que

$$E = E_1 + E_2$$

de tal forma que depende linealmente del número de partículas que forman el sistema, o de su volumen. La segunda propiedad es la conservación de la energía $dE = DQ + DL$ (uso D para recordar que no es el diferencial de una función de estado, es decir depende de la dirección que se elija o del camino que se use). Notar que no les resultaba claro a comienzos del XIX que Q era solo energía y eso hizo que el primer principio fuese casi a "posterior" del segundo. DL es el trabajo realizado sobre el sistema y DQ es el flujo de calor hacia el sistema. En general será $DL = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$ donde f es la "fuerza aplicada" y X es una variable extensiva. Para poder hablar de Q tenemos que hablar de como lo podemos controlar. Llamaremos paredes adiabáticas a las que no permiten el flujo de calor hacia el sistema. Si el sistema está en un recipiente adiabático todos los cambios en su energía interna se deberán al trabajo mecánico realizado de tal forma que podemos, a partir de la energía en un punto $A : E_A$ calcular la energía transferida en un proceso que lo lleva al punto $B : E_B$. (calculando el trabajo mecánico realizado para ir de A a B). El trabajo y el calor son formas de transferencia de energía!! y por eso no son diferenciales de funciones decentes).

Notemos que para los gases ideales encontramos que la energía interna es solo función de la temperatura. Eso nos da una característica interesante. Por la ecuación de estado (para un mol) es $PdV + VdP = RdT$ y por conservación de la energía es $\left(\frac{dE}{dT}\right)_V dT + PdV = DQ$. Se llama $c_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V = \frac{3}{2}R$. Usando las dos ecuaciones podemos escribir $DQ = (c_V + R)dT - VdP$ lo cual nos permite

definir el calor específico a presión constante $c_P = c_V + R$. Después veremos que el calor específico a volumen constante depende del número de grados de libertad de las moléculas y un parámetro que es importante es el cociente entre los dos calores específicos $K = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3}$ para gases monoatómicos.

2.2 Ciclo de Carnot

Es importante conocer para un gas ideal como son las líneas que en los diferentes diagramas representan las transformaciones adiabáticas (i.e. $DQ = 0$). Será $c_V dT + PdV = 0 = 0$ y usando que $P = RT/V$ tenemos $c_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$ por lo que $\ln T = -\frac{R}{c_V} \ln V + \text{cte}$ o sea que $TV^{R/c_V} = TV^{K-1} = \text{cte}$. Es también $PV^K = \text{cte}$ o $TP^{\frac{1-K}{K}} = \text{cte}$. Como $K > 1$ las curvas que describen las adiabáticas en un diagrama P, V serán siempre más empinadas que las que describen isotermas. Vamos a jugar un poco con el ciclo de Carnot.

Usando la nomenclatura habitual, de A a B vamos por una isoterma, de B a C por una adiabática, de C a D por una isotérmica y de D a A por adiabática. Cuando vamos de A a B dado que es un gas ideal $E_A = E_B$ y por o tanto el sistema recibe $Q_2 = L_{AB} = \int_A^B PdV = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$. En las adiabáticas el calor recibido es cero y tenemos que tener en cuenta que $T_1 V_C^{K-1} = T_2 V_B^{K-1}$ y $T_1 V_D^{K-1} = T_2 V_A^{K-1}$ de tal forma que $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$. Sobre la isoterma de T_1 tenemos que $E_C = E_D$ y el calor entregado a la fuente fría es igual al trabajo realizado sobre el gas. Habida cuenta de los signos es $Q_1 = L_{DC} = \int_D^C PdV = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}$. El trabajo total es igual al calor recibido neto $L = Q_2 - Q_1$ (notar que como la energía solo es función de la temperatura el trabajo neto total realizado en las partes adiabáticas de la transformación es nulo) lo cual nos permite llegar a la fórmula de la eficiencia

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{porque son iguales los } \ln \text{ de los volúmenes.}$$

Esto es lo que permito definir en forma precisa la temperatura absoluta.

Volvemos a la idea central que veníamos discutiendo. Sabemos que un sistema aislado evoluciona naturalmente a estados terminales simples, que son determinados macroscópicamente por un pequeño número de variables, i.e. es determinado completamente dando los valores de E, \mathbf{X} . Por ejemplo para un sistema determinado por la energía, el volumen y el número de moléculas de distinto tipos las variables que lo determinan son $E, V, n_1, \dots, n_j, n_r$ si tenemos r componentes y n_k es el número de moles de la especie k .

El estado de equilibrio del sistema queda determinado por los "vínculos" que tiene (sus paredes, composición, etc.). El problema central de la termodinámica (o la estadística) es determinar como variara el estado de equilibrio cuando movemos esos constraints, a que nuevo estado de equilibrio se dirigiera el sistema. Notar que puede resultar útil utilizar la idea de constraints "internos" metiendo por ejemplo paredes imaginarias dentro del volumen para entender que es lo que pasa. Lo que nos da un hint para ver como evoluciona el sistema es el segundo principio.

2.3 Segunda ley:

Varios enunciados: procesos ciclicos cuyo unico resultado neto sea

- a) transferir calor de una fuente fria a una fuente caliente (Clausius)
 - b) transformar todo el calor extraido a una fuente termica en trabajo (Kelvin)
- no son posibles.

La demostración que estos dos enunciados son equivalentes es via demostrar que si uno no vale el otro tampoco. Supongamos que Kelvin no valga, es decir que puedo transformar calor entregado por una fuente en trabajo en forma completa. Extraigo calor de una fuente fria y lo transformo en trabajo. Uso este trabajo para entregar calor a una fuente caliente (mediante algun dispositivo mecanico) donde sabemos que la conversion es completa. El resultado es que hemos transferido calor de la fuente fría a la caliente.

Para demostrar la otra relación (si Clausius no vale no vale Kelvin) usaremos el ciclo de Carnot. Supongamos que fuese posible transferir una cantidad Q_2 de la fuente fría a la fuente caliente. Si hago ahora un ciclo de Carnot en que la fuente caliente le entregue justo esta cantidad y producimos trabajo W nos encontramos con que la fuente fría ha entregado $Q_2 - Q_1$, la fuente caliente ni recibio ni entrego calor y el sistema realizo una cantidad de trabajo $W = Q_2 - Q_1$, es decir transformo en trabajo todo el calor entregado por la fuente fría!!!

Vamos a ver ahora que para maquinas reversibles que operan entre dos temperaturas $\frac{Q_2}{Q_1}$ tiene siempre el mismo valor. Empecemos or una maquina reversible. Si $W > 0$ debe ser $Q_2 > 0$ y $Q_1 > 0$ de acuerdo al segundo principio. Consideremos ahora una segunda máquina que produce un trabajo W' , recibe de la fuente caliente Q_2' y entrega a la fuente fría Q_1' . Vamos a demostrar que si la primera maquina es reversible sera

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

y que si la segunda maquina es reversible deberá ser

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} \geq \frac{Q_2}{Q_1}$$

Sabemos que

$$\begin{aligned} W &= Q_2 - Q_1 \\ W' &= Q_2' - Q_1' \end{aligned}$$

y podemos aproximar $Q_2/Q_2' = N'/N$ donde N y N' son dos enteros positivos. Consideremos ahora un proceso consistente en N' ciclos de la segunda maquina y N inversos de la primera. Sera $W_{total} = N'W' - NW$ y en forma similar $Q_{2,total} = N'Q_2' - NQ_2$; $Q_{1,total} = N'Q_1' - NQ_1$ y por supuesto $W_{total} = Q_{2,total} - Q_{1,total}$. Por la forma como hemos definido los nuemros de ciclos deberá ser $Q_{2,total} = 0$ Dado que lo que hemos hecho es un proceso cíclico debe

ser $W_{total} \leq 0$ y por lo tanto $Q_{1,total} \geq 0 \Rightarrow NQ_1' \geq NQ_1$ y reemplazando el cociente de los N 's es

$$Q_2 Q_1' \geq Q_1 Q_2' \text{ o } \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

Si la segunda máquina es también reversible las intercambiamos y nos sale la otra desigualdad. Si las dos máquinas son reversibles debe valer la igualdad, y por lo tanto el rendimiento de dos máquinas de Carnot reversibles que operan entre dos temperaturas es siempre la misma y solo depende de las dos temperaturas. Esto es lo que nos permite definir la temperatura absoluta, i.e.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

2.4 Desigualdad de Clausius

Consideremos que el sistema sufre una transformación cíclica donde recibe o entrega calor a un conjunto de fuentes a temperaturas T_1, T_2, \dots, T_n y sean Q_1, Q_2, \dots, Q_n las cantidades de calor intercambiadas (mayores que cero si el sistema recibe, menores que cero si el sistema entrega). Vamos a demostrar la desigualdad de Clausius que establece que

$$\sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

donde el signo igual vale si el ciclo es reversible. Para demostrar la desigualdad consideraremos también una fuente a temperatura T_0 y n ciclos de Carnot $\{C_i\}$ que operan entre T_0 y T_i . En cada uno de estos ciclos se le entrega a la fuente i -ésima la misma cantidad de calor Q_i que ella le entrega al sistema, de tal forma que cuando hemos hecho el ciclo inicial más los n ciclos de Carnot todo el calor está relacionado con la fuente a temperatura T_0 . La cantidad de calor que entrega la fuente a T_0 en el ciclo C_i de la fuente a T_0 es $Q_{i,0} = \frac{T_0}{T_i} Q_i$. Para todo el proceso la cantidad de calor intercambiada por la fuente a T_0 es

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

Dado que el trabajo efectuado por el sistema es igual al total del calor recibido, este debe ser negativo (por Kelvin) y por lo tanto hemos demostrado la desigualdad. Si el ciclo fuese reversible podemos hacerlo en la dirección opuesta y por lo tanto debe valer la igualdad. Podemos suponer hacer que las cantidades de calor sean muy pequeñas (diferenciales) y entonces encontramos que

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \text{ si alguna parte del ciclo es irreversible}$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \text{ si el ciclo es reversible}$$

Esto nos muestra que podremos definir una nueva cantidad que llamamos la entropía tal que es una función de estado y que queda definida para una transformación infinitesimal reversible como

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

En general podremos definir $S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$ (para una transformación reversible de O a A) que dependerá del punto O que tomemos como referencia, pero las diferencias de entropía quedan perfectamente bien definidas. La entropía de un sistema formado por varias partes será la suma de las entropías de cada una de las partes y será una variable extensiva, como lo es la energía.

Supongamos que vamos del punto A al punto B en forma irreversible y volvemos de B a A en forma reversible. Será entonces

$$\oint_{A \rightarrow B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B) \leq 0$$

Consideremos ahora que el proceso de ir de A a B aún cuando el sistema este completamente aislado (i.e. que no intercambie calor con el medio) es posible. En ese caso la integral es nula y lo que obtenemos es que $S(B) \geq S(A)$ es decir que para cualquier transformación que ocurre en un sistema aislado en forma natural la entropía solo puede aumentar!!!.

2.5 Formulación en terminos de extremos

Una forma alternativa de enunciar el segundo principio y que es muy rica y que nos permite entender también estados de no equilibrio es postular que existe una función extensiva $S(E, X)$ que es una función monotonamente creciente de E tal que si el estado B es accesible adiabáticamente desde el estado A satisface $S_B \geq S_A$. Notar que si el proceso es reversible puedo también ir de B a A de tal forma que $S_B = S_A$ y sino es reversible entonces necesariamente

$\Delta S)_{adiabatico} = S_B - S_A \geq 0$. Debido a que la entropía es función de E, X esto significa que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X dE + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_E d\mathbf{X} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X dE + \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{E, X_j} dX_i$$

y para un proceso reversible será $dE = DQ)_{rev} + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$ de tal forma que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X DQ)_{rev} + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_E + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X \mathbf{f} \right] \bullet d\mathbf{X}$$

Para un proceso adiabático reversible tanto dS como DQ son cero de donde obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_E = - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X \mathbf{f}$$

El motivo por el cual pedimos que sea una función monotonamente creciente de la energía es que reconocemos $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X \geq 0$. Con este reconocimiento podemos escribir

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{1}{T}\mathbf{f} \cdot d\mathbf{X} \text{ o sea } dE = TdS + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$$

lo cual confirma que $E = E(S, \mathbf{X})$

Vamos ahora a sacarle el jugo a la versión variacional del segundo principio utilizando constrains internos. (Por ejemplo dividir el volumen en dos pedazos V_1 y V_2 tales que el volumen total se mantenga constante pero no cada uno de ellos por separado). Si cambio los V_i tendré que realizar trabajo y por lo tanto la energía del sistema cambiara. Supongamos que la cantidad de calor que intercambio sea tal que la energía sea la misma que antes de mover los constrains internos. La entropía será entonces $S'(E, X, \text{constrains internos})$. Aislo adiabáticamente al sistema y lo dejo evolucionar, los constrains internos desaparecerán y el sistema irá a $S(E, X) > S'(E, X, \text{constrains internos})$, es decir el estado de equilibrio corresponde al máximo global de S' !!!!

Una forma alternativa es ver que corresponde a un mínimo de la energía si uno considera los constrains internos. (para lo cual será central la consideración de la dependencia monotonamente creciente de S con E). Si uso como constrain interno la energía, puedo dividir a E en la energía de dos subsistemas tales que $E = E_1 + E_2$ y estos tienen los valores que maximizan a $S(E, X, E_1, E_2)$. Esto significa que si hago otra partición será

$$S(E_1 - \Delta E, X_1) + S(E_2 + \Delta E, X_2) < S(E_1 + E_2, X_1, X_2)$$

y dada la dependencia de S con E existirá una energía $E' < E_1 + E_2$ si $\Delta E \neq 0$ tal que $S(E_1 - \Delta E, X_1) + S(E_2 + \Delta E, X_2) = S(E', X_1 + X_2)$ de tal forma que si ahora imagino aplicar constrains internos a S y X totales constantes (esto implica $S(E'_1 - \Delta E, X_1) + S(E'_2 + \Delta E, X_2) = S(E_1 + E_2, X_1, X_2)$ con $E_1 + E_2 < E'_1 + E'_2$) la energía total ¡aumenta!! lo cual significa que el estado de equilibrio corresponde a un mínimo global de la energía (a S y X totales constantes). Podemos entonces escribir

$$\Delta E = E(S, X, \delta Y) - E(S, X, 0) = (\delta E)_{S,X} + (\delta^2 E)_{S,X} + \dots$$

donde δY está relacionado con la partición de las variables extensivas causada por la aplicación de los constrains internos y

$$(\delta E)_{S,X} = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial Y} \right)_{S,X} \right]_{Y=0} \delta Y \text{ y } (\delta^2 E)_{S,X} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Y^2} \right)_{S,X} \right]_{Y=0} (\delta Y)^2$$

Los principios de extremos de los cuales charle se pueden escribir entonces como $[\delta E]_{S,X} \geq 0$ para variaciones fuera de los estados con $\delta Y = 0$, y $[\Delta E]_{S,X} > 0$ para variaciones pequeñas fuera del equilibrio. En forma similar $[\Delta S]_{E,X} < 0$

Vamos a ver ventajas de esta formulación mirando la relación entre el equilibrio térmico y la temperatura considerando un sistema con dos partes, una a T_1 y la otra a T_2 conectadas térmicamente.

¿Cómo están relacionadas T_1 y T_2 cuando el sistema está en equilibrio? Debe ser $(\delta S)_{E,X} \leq 0$ y por otro lado como E es constante $\delta E_1 = -\delta E_2$, $S = S_1 + S_2$ de tal forma que

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) \delta E_2 = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \delta E_1 \leq 0$$

para cualquier signo de δE_1 lo cual implica que en equilibrio necesariamente $T_1 = T_2$. Supongamos ahora que el sistema inicialmente no estaba en equilibrio. El paso a equilibrio es un proceso natural con un cambio de entropía positiva, es decir $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S > 0$ es decir

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right) \Delta E_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) \Delta E_2 = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \Delta E_1 > 0$$

Esto nos da una relación entre las temperaturas y el flujo de energía. Si $T_1 > T_2$ necesariamente $\Delta E_1 < 0$!!! es decir la energía fluye del cuerpo más caliente al más frío. Es útil relacionar los cambios de temperatura con el flujo de calor vía los calores específicos, i.e. definir $C = \frac{DQ}{dT}$. Por supuesto hay que especificar la dirección en que se producen los cambios. Las definiciones habituales son

$$C_f = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \quad \text{y} \quad C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f$$

2.6 Ejercicios matemáticos

La existencia de una ecuación de estado del tipo $f(P, T, V) = 0$ implica que podemos escribir $P = f_1(V, T)$ o $V = f_2(P, T)$ o $T = f_3(P, V)$. Estudio en general $F(x, y, z) = 0$ y $z = f(x, y)$. Sobre la superficie

$$dz = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

y en forma similar tenemos

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad \text{y} \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

Si se estas dos últimas ecuaciones eliminamos dy obtenemos

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\right] dz$$

lo cual implica que los dos parentesis deberán ser nulos, i.e.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_x = -1$$

Es ilustrativo jugar con estas expresiones para los gases ideales. Hay otras dos magnitudes que son importantes para caracterizar las sustancias (y tienen la ventaja que todas las primeras derivadas parciales pueden ser escritas en terminos de ellas y P, V, T) que son la compresibilidad (κ) y el coeficiente de expansión (β) que son definidos como $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (para un gas ideal $\beta = 1/T$) y $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (para un gas ideal $\kappa = 1/P$) Para los liquidos y los gases tiene comportamientos diferentes.

El agua tiene un maximo de la densidad a 4°C y entre 0 y 4°C es $\beta < 0$. Por razones de estabilidad sin embargo siempre sera $\kappa > 0$.

Otras relaciones que son utiles se pueden obtener estudiando una función $w(x, y)$ donde x, y son dos de P, T, V y z es la tercera. Estas variables estan relacionadas entre si por la ecuación de estado. Sera entonces $dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x dy$ y por otro lado $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \Rightarrow$

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x dy = \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_y dz + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z dy$$

que nos dan dos ecuaciones que son muy utiles

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_y$$

Un ejemplo de este tipo de juego lo podemos usar esto para la cantidad de calor escrita escrita como función de $P, T; V, T$ o de P, V . Es $DQ = dE + PdV$

$$(P, T). \text{ Sera } dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T dP \quad ; \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow$$

$$DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow C_P = \left(\frac{DQ}{dT} \right)_P = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

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

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

$$(P, V). \text{ Sera } dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_V dP \Rightarrow DQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P + P \right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_V dP$$

2.7 Propiedades interesantes

Para definir el estado de un sistema homogeneo nos alcanza con dar cualesquiera de las funciones de estado (por ahora solo tenemos a E y S como función de N y cualesquiera dos de P, T, V . Mas adelante seremos mas precisos. En forma similar cualquier derivada parcial de cualquiera respecto de cualesquiera se puede expresar en terminos de c_P, β y κ junto con dos de P, V, T . Esto implica

que estas son los unicos caracteristicas que vale la pena medir para caracterizar un sistema. Vamos a ver como es que uno saca la información. Considero a T y V como las variables independientes y por lo tanto quiero evaluar

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T; \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V; \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T; \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\begin{aligned} \text{Es } dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \\ &\frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] dV \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow \end{aligned}$$

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

$$\text{Que } \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right]_T &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\right]_V \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T^2} \end{aligned}$$

$$\text{i.e. } T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \text{ y si recordamos que } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

obtenemos que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{T\beta}{\kappa} - P$$

Por otro lado $c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right]$ y si usamos que

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

(hacemos el reconocimiento $w = E, x = V, y = T$ y $z = P$) podemos escribir

$$c_P - c_v = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{T\beta}{\kappa} * \beta v = \frac{T\beta^2}{\kappa} v > 0$$

$\Rightarrow c_P > c_v$ siempre.

Podemos ahora escribir explicitamente las derivadas parciales de S obteniendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta}{\kappa}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_v}{T} = \frac{c_P}{T} - \frac{\beta^2}{\kappa} v$$

Un resultado colateral interesante es que $\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}$ de tal forma que toda vez que $P = \alpha T$ el calor específico a volumen constante no sera función de $V!!!$ y tambien sera independiente de P porque

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = 0$$

Se encuentran cosas similares si usamos P, V o P, T , es decir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V &= \frac{\kappa c_v}{\beta T}; & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P &= \frac{c_P}{\beta v T}; & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \frac{c_P}{T}; & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\beta v \\ \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T &= P v \kappa - T \beta v; & \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_V &= -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \end{aligned}$$

Estas expresiones nos permiten escribir en forma simple el diferencial de entropía en cualquier caso en términos de los calores específicos y los coeficientes de dilatación y compresibilidad, i.e.

$$\begin{aligned} T ds &= c_v dT + \frac{T\beta}{\kappa} dv \\ T ds &= c_P dT - T v \beta dP \\ T ds &= \frac{\kappa c_v}{\beta} dp + \frac{c_P}{\beta v} dv \end{aligned}$$

lo cual nos da expresiones simples para la entropía de un gas ideal (era $\beta = 1/T$ y $\kappa = 1/P$)

$$\begin{aligned} T ds &= c_v dT + \frac{RT}{v} dv & \text{luego } s &= c_v \ln T + R \ln v + C \\ T ds &= c_P dT - \frac{RT}{P} dP & \text{luego } s &= c_P \ln T - R \ln v + C \\ T ds &= \frac{T c_v}{P} dp + \frac{T c_P}{v} dv & \text{luego } s &= c_P \ln v + c_v \ln P + C \end{aligned}$$

3 Transformaciones de Legendre y potenciales auxiliares

Para los sistemas que se estudian en general en química (i.e. sin energía eléctrica ni magnética) se puede escribir el trabajo como

$$\mathbf{f} \bullet d\mathbf{X} = -PdV + \sum_{i=1,r} \mu_i dn_i$$

donde n_i es el número de moles de esa especie y μ_i son los potenciales químicos de cada especie. (quedan definidos por esta expresión), de tal forma que las variaciones de energía interna se pueden escribir como

$$dE = T ds - PdV + \sum_{i=1,r} \mu_i dn_i$$

Esta expresión nos informa que $E = E(S, V, \{n_i\})$. ¿Cómo nos las arreglamos si queremos expresarla como función de $T, V, \{n_i\}$? Para esto nos ayuda la idea de las transformaciones de Legendre (que ya usamos en mecánica para pasar de \dot{q}_i a p_i). Supongamos que tenemos una función $f(\{x_i\}, i = 1, \dots, n)$ de tal forma que

$df = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i$. (llamare $u_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$) Si defino $g = f - \sum_{i=r+1}^n x_i u_i$ evidentemente $dg = df - \sum_{i=r+1}^n x_i du_i - \sum_{i=r+1}^n u_i dx_i = \sum_{i=1}^r u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n x_i du_i$ lo cual nos permite decir que g es una función del tipo $g(\{x_i, i = 1, \dots, r; \{u_i, i = r+1, \dots, n\})$. Esta función es llamada la transformada de Legendre de f y nos da una forma natural de introducir funciones que son minimos (en el sentido que la energía lo es cuando las variables naturales son $T, V, \{n_i\}; T, P, \{n_i\}; S, P, \{n_i\}$ o inclusive pasar a alguno de los μ_i en lugar de los n_i . Notar que no podemos hacer cambios del tipo $P, V, \{n_i\}; T, S, \{n_i\}$;

Las transformadas de Legendre de la energía tienen nombres propios, y habitualmente se las denomina energías libres (con algun nombre propio) y ellas son

$$\begin{aligned} \text{Helmholz} = A &= E - TS = A(T, V, \{n_i\}) \Rightarrow dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1, r} \mu_i dn_i \\ \text{Gibbs} = G &= E - TS - (-PV) = G(T, P, \{n_i\}) \Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1, r} \mu_i dn_i \\ \text{Entalpia} = H &= E - (-PV) = H(S, P, \{n_i\}) \Rightarrow dH = TdS + VdP + \sum_{i=1, r} \mu_i dn_i \end{aligned}$$

Estas funciones satisfacen los mismos principios de minimo que la energía, i.e.

$$\begin{aligned} (\Delta H)_{S, P, n} &> 0 \quad ; \quad (\delta H)_{S, P, n} \geq 0 \\ (\Delta A)_{T, V, n} &> 0 \quad ; \quad (\delta A)_{T, V, n} \geq 0 \\ (\Delta G)_{T, P, n} &> 0 \quad ; \quad (\delta G)_{T, P, n} \geq 0 \end{aligned}$$

Recordar cual es el sentido en que son minmas.

3.1 Relaciones de Maxwell

La idea básica es extremadamente simple. Si $A = A(T, V, n)$ sera entonces $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (\neq i)} dn_i = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$

Como dA es el diferencial de una función decente, las segundas derivadas cruzadas deberan ser iguales, por lo que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, n} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n}$$

En forma similar si uso G o H obtengo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, n} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n} \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, n} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P, n}$$

Estas son las llamadas relaciones de Maxwell son extremadamente utiles para establecer relaciones entre los calores especificos y las compresibilidades.

3.2 Dependencia del número de partículas, variables extensivas e intensivas

Tenemos dos tipos de variables termodinámicas, las que dependen linealmente del número de partículas (tipo $E, A, H, G, V, \{n_i\}$) y las que son independientes de el y tienen básicamente el mismo valor en todo el sistema cuando esta en equilibrio (tipo P y T). Esto significa que tienen una dependencia funcional del tipo

$$\begin{aligned} E(S, V, \{n_i\}) &= Nf_E(S/N, V/N, \{n_i\}/N); \\ A(T, V, \{n_i\}) &= Nf_A(T, V/N, \{n_i\}/N); \\ G(T, P, \{n_i\}) &= Nf_G(T, P, \{n_i\}/N); \\ H(S, P, \{n_i\}) &= Nf_H(S/N, P, \{n_i\}/N); \end{aligned}$$

Este tipo de funciones son lo que los matemáticos llaman funciones homogéneas de primer orden. En general una función homogénea de orden n satisface

$$f(\lambda\{x_i\}) = \lambda^n f(\{x_i\})$$

Una utilidad que se puede sacar a esta propiedad es que si llamo $u_i = \lambda x_i$ es

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_{x_i} = n\lambda^{n-1} f(\{x_i\}) \text{ y por otro lado}$$

$$df(\{u_i\}) = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial u_i}\right)_{u_{j \neq i}} du_i$$

y además

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_{x_i} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial u_i}\right)_{u_{j \neq i}} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{x_i} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial u_i}\right)_{u_{j \neq i}} x_i$$

de tal forma que

$$n\lambda^{n-1} f(\{x_i\}) = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial u_i}\right)_{u_{j \neq i}} x_i$$

Esto implica una relación entre las variables de estado y no solo entre sus diferenciales, tendremos para las cuatro energías

$$\begin{aligned} E &= TS - PV + \sum_i \mu_i n_i; \\ A &= E - TS + \sum_i \mu_i n_i = -PV + \sum_i \mu_i n_i \\ H &= E + PV + \sum_i \mu_i n_i = TS + \sum_i \mu_i n_i \\ G &= E - TS + PV + \sum_i \mu_i n_i = \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

Por otro lado sabemos que por ejemplo $dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0!!$

Este tipo de relaciones son las llamadas relaciones de Gibbs-Duhem y son extemadamente utiles (este ejemplo que di nos permite obtener la ecuación de Clapeyron-Clausius).

Por ultimo las variables intensivas son funciones homeogeneas de orden cero. i.e. por ejemplo $P = P(S, V, \{n_i\}) = P(\lambda S, \lambda V, \lambda \{n_i\})$. Puede elegir $\lambda^{-1} = \sum_i n_i = n$ número total de moles. Llamando $x_i = n_i/\lambda$ tenemos que $P = P(S/n, V/n, \{x_i\})$ donde los x_i no son independientes por lo tanto en lugar de tener $2+r$ variables que las determinen solo nos hacen falta $1+r!!$ Este resultado solo resalta el hecho que puedo aumentar el tamaño el sistema sin que cambien las variables intensivas (aunque las extensivas cambian linealmente con el tamaño)

4 Condiciones para el equilibrio y de estabilidad

Queremos ver como responde el sistema a pequeñas perturbaciones, del tipo de mover constrains internos, es decir repartiendo distinto las variables extensivas entre las partes del sistema. Esto debe llevar a menor entropia o mayores energías (libres) o interna, dependiendo de las variables. En general obtendremos que las condiciones de equilibrio estan asociadas con extremos de las funciones S o E , mientras que los criterios de estabilidad estaran asociados con que esos extremos sean maximos o minimos (dependiendo de la función).

Empiezo por un sistema heterogeno (multifases) y multicomponentes. Reparto las variables extensivas en cada fase, de tal forma que por ejemplo $E = \sum_{\alpha=1}^{\nu} E^{(\alpha)}$ donde α etiqueta la fase (y hay ν fases). El uso de constrains internos correspondera a cambiar los $E^{(\alpha)}$ manteniendo la energía total constante. Tenemos en forma similar $S = \sum_{\alpha=1}^{\nu} S^{(\alpha)}$; $V = \sum_{\alpha=1}^{\nu} V^{(\alpha)}$ y $n_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_i^{(\alpha)}$. Tendremos entonces

$$\delta E = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[T^{(\alpha)} \delta S^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} \delta V^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^r \mu_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)} \right]$$

la condición de equilibrio es $(\delta E)_{S,V,n} \geq 0$ y tenemos las condiciones auxiliares $\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta S^{(\alpha)} = 0$; $\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta V^{(\alpha)} = 0$; $\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta n_i^{(\alpha)} = 0$

Por simplicidad consider $\nu = 2 \Rightarrow \delta S^{(1)} = -\delta S^{(2)}$, etc. Sera entonces

$$(\delta E)_{S,V,n} = (T^{(1)} - T^{(2)}) \delta S^{(1)} - (P^{(1)} - P^{(2)}) \delta V^{(1)} + \sum_{i=1}^r (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) \delta n_i^{(1)} \geq 0$$

La unica solución que tenemos para cualquier signo de los $\delta S^{(1)}$, $\delta V^{(1)}$ y $\delta n_i^{(1)}$ es que los parentesis sean cero, es decir que la temperatura, la presión y los potenciales quimicos sean iguales en todo el sistema (surge lo mismo si tenemos mas de dos fases). Por otro lado debera ser necesariamente $(\delta E)_{S,V,n} = 0$ (i.e. extremo)

Vamos a darle un poco mas de atención a los criterios de estabilidad. Necesitamos que $(\Delta E)_{S,V,n} \geq 0$ para cualquier procesos que nos aparte de equilibrio. Dado que hemos obtenido que el equilibrio pasa cuando $(\delta E)_{S,V,n} = 0$ tenemos que $(\Delta E)_{S,V,n} = (\delta^2 E)_{S,V,n} + (\delta^3 E)_{S,V,n} \Rightarrow (\delta^2 E)_{S,V,n} \geq 0$ como criterio de estabilidad. Si vale el signo igual tendremos que mirar la tercera variación y así sucesivamente. Consideremos que los vinculos internos tienen que ver con dividir el sistema en dos partes y que la unica variable que repartimos es la entropia. Sera entonces $(\delta S^{(1)} = -\delta S^{(2)})$ es

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} = (\delta^2 E)_{S,V,n}^{(1)} + (\delta^2 E)_{S,V,n}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,n}^{(1)} (\delta S^{(1)})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,n}^{(2)} (\delta S^{(2)})^2$$

y es $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,n} = T/C_V$ de tal forma que (sabemos que $T^{(1)} = T^{(2)} = T$)

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} = \frac{T}{2} (\delta S^{(1)})^2 \left[\frac{1}{C_V^{(1)}} + \frac{1}{C_V^{(2)}} \right] \geq 0 \Rightarrow C_V \geq 0$$

Consideremos ahora la energía de Helmholtz y repartamos el volumen. sera entonces

$$(\delta^2 A)_{T,V,n} = (\delta^2 A)_{T,V,n}^{(1)} + (\delta^2 A)_{T,V,n}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n}^{(1)} (\delta V^{(1)})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n}^{(2)} (\delta V^{(2)})^2$$

Ahora es $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n}$ lo cual implica que $\left[- \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n}^{(1)} - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n}^{(2)} \right] \geq 0$ y como la repartición es arbitraria nos queda que $-\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n} \geq 0$ o que la compresibilidad isotérmica debe satisfacer la condición $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} \geq 0$

4.1 Van der Walls

Los gases reales se pueden describir mejor con la ecuación de Van der Walls que tiene en cuenta que por un lado cada molécula "congela" un volumen del orden de su volumen, i.e. cambiar V por $(V - V_0)$ y si la moléculas se atraen la presión efectiva en la superficie es disminuida por la atracción que ejercen las moléculas que estan en una capa de ancho δ alrededor del borde. Esta reducción es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen en la superficie y al número de moléculas por unidad de volumen en la capa, i.e. nos dara algo proporcional a $\left(\frac{N}{V} \right)^2$ donde la constante de proporcionalidad dependera de la fuerza atractiva. Esto nos da una presión efectiva $P_{efectiva} \approx P_{vieja} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2$ de tal forma que obtenemos

$$\left(P + a' \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - b') = nRT$$

Si introducimos dos nuevas constantes $a = a' N_{Avogadro}^2$ y $b = b' N_{Avogadro}/N$ podemos escribir la ecuación en terminos del volumen específico $v = V/N$ como

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

que es la forma standar de la ecuación de Van der Walls. ¿Cual es el interes de esta ecuación? Que nos da algo similar a la transición líquido-gas.

En la zona conflictiva se hace la construcción de Maxwell. La curva cerrada seria una isoterma reversible i.e. $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ lo cual $\Rightarrow \oint dQ = 0 \Rightarrow \oint dL = 0$ luego las dos areas deben ser iguales!!

Una característica interesante e importante de la ecuación de Van der Walls es que se puede "escalear", i.e definirla en terminos de las características del punto critico. En el punto critico es

$$P_c V^3 - (P_c b + RT_c) V^2 + aV - ab = P_c (V - V_c)^3 = 0 \Rightarrow$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c}; 3V_c^2 = \frac{a}{P_c}; 3V_c = P_c b + RT_c$$

lo cual nos permite escribir directamente

$$V_c = 3b; \quad P_c = \frac{a}{27b^2}; \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}$$

Si defino $\mathcal{P} = P/P_c$; $\mathcal{V} = V/V_c$ y $\mathcal{T} = T/T_c$ la ecuación se puede escribir de una forma universal

$$\left(\mathcal{P} + \frac{3}{\mathcal{V}^2}\right)\left(\mathcal{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\mathcal{T}$$

esta ecuación se llama la ecuación de los estados correspondientes. Podemos hacer la termodinamica básica asociada con Van der Walls.

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

Como

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0 \Rightarrow c_v \text{ no es función de } V \\ \text{(ni de } P \text{ porque } \left(\frac{\partial c_v}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = 0 \text{)} \end{aligned}$$

Sera entonces $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{df}{dT} \Rightarrow f = c_v T + cte$ luego $E = -\frac{a}{V} + c_v T$
Podemos ahora calcular la entropia.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}(dE + PdV) = \frac{1}{T}\left(\frac{a}{V^2}dV + c_v dT + PdV\right) = \frac{c_v}{T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{a}{V^2} + P\right)dV \\ &= \frac{c_v}{T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{RT}{V-b}\right)dV \Rightarrow S = c_v \ln T + R \ln(V-b) + cte. \end{aligned}$$

Las transformaciones adiabaticas estaran dadas por $c_v \ln T + R \ln (V - b) = cte$
 $\Rightarrow T(V - b)^{R/c_v} = cte.$

¿Cuanto valen las compresibilidades de una gas descripto por Van der Walls?
 Es $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ y como

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \text{ y } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right]^{-1} \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

usando ahora la ecuación de estado $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ obtenemos

$$\beta = \frac{R(v-b)v^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \text{ en particular para un gas ideal } \beta = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{(v-b)^2 v^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \text{ en particular para un gas ideal } \kappa = \frac{v}{RT} = \frac{1}{P}$$

$$\text{Era } c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v \text{ y } \left(\frac{\partial e}{\partial v} \right)_T = \frac{c_P - c_v}{\beta v} - p$$

$$\text{(salia de } c_P = c_v + \left[P + \left(\frac{\partial e}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] \text{ y que } P + \left(\frac{\partial e}{\partial v} \right)_T = \frac{T\beta}{\kappa})$$

como $\left(\frac{\partial e}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$ obtenemos $c_P - c_v = \beta v \left(P + \frac{a}{v^2} \right)$ (notar que para un gas ideal nos da $c_P - c_v = \frac{Pv}{T} = R$).

5 Aplicaciones de los potenciales termodinámicos

La elección del potencial termodinámico que conviene utilizar depende de las condiciones del problema que queremos estudiar. Vamos a considerar dos aplicaciones simples: la primera esta relacionada con un sistema heterogeneo de multiples fases (del tipo liquido gas u otras) en que el sistema está a temperatura y presión constante. Esto nos indica que el potencial que pediremos sea minimo respecto del intercambio de partículas de una fase a otra sera la energía libre de Gibbs. El segundo ejemplo será el de una reacción química realizada a volumen y temperatura constante y donde lo que queremos encontrar es cuales son las concentraciones de equilibrio para la reacción. En este caso debemos utilizar la energía libre de Helmholtz y pediremos que sea extremo respecto de los intercambios de partículas del lado izquierdo al lado derecho de la reacción. Esta es la llamada ley de acción de masas. Los detalles vendrán con la explicación de los ejemplos.

5.1 Aplicación al equilibrio de fases

Puede ser conveniente aclarar que es una fase. Una substancia homogenea (por ejemplo sal en solución) constituye una fase, una substancia heterogenea

compuesta por n sustancias homogéneas son n fases, líquido+vapor (o más sólido) corresponde a dos fases, sólido+vapor+líquido corresponde a tres fases.

Supongamos que tenemos ν fases en equilibrio. A T y P constantes las condiciones de equilibrio salen de requerir que la energía libre de Gibbs sea un mínimo respecto de intercambiar partículas entre distintas fases. Supongamos para fijar ideas que tenemos solo dos fases, líquido y vapor. Será $G_{liquido} = \mu_l m_l$ y $G_{gas} = \mu_g m_g$ donde m_l y m_g son las masas de líquido y gas y los μ son los potenciales químicos correspondientes. La condición que el $G_{total} = G_{liquido} + G_{gas}$ sea un mínimo cuando paso un dm del líquido al gas nos da que los potenciales químicos de las dos fases deben ser iguales. Si tenemos más fases presentes la condición en general será

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, p, \{x_i^{(\alpha)}\}) = \mu_i^{(\beta)}(T, p, \{x_i^{(\beta)}\})$$

Recordemos que hay $r - 1$ $x_i^{(\alpha)}$ independientes para cada α . Es $1 \leq \alpha < \beta \leq \nu$. Tenemos entonces $r * (\nu - 1)$ ecuaciones y el número de variables es $2 + \nu(r - 1)$. Si funcionasen como ecuaciones lineales el número de grados de libertad sería

$$f = 2 + \nu(r - 1) - r(\nu - 1) = 2 + r - \nu$$

Esta es la llamada regla de las fases de Gibbs. Para ver como funciona conviene mirar casos particulares. Para un sistema de una componente ($r = 1$). Cuando no coexisten fases (i.e. $\nu = 1$) tenemos dos grados de libertad, P y T . Tres fases ($\nu = 3$) solo coexisten en un punto ($f = 0$) y dos fases coexisten sobre líneas. Un posible diagram de fases esta en el dibujo que se puede encontrar en los libros (las variables son p, T y lo que se grafica son los potenciales μ)

Las líneas quedan determinadas, usando la nomenclatura del dibujo por $\mu^{(\alpha)}(T, p) = \mu^{(\beta)}(T, p)$; $\mu^{(\alpha)}(T, p) = \mu^{(\gamma)}(T, p)$ y $\mu^{(\gamma)}(T, p) = \mu^{(\beta)}(T, p)$. Lo que significa la coexistencia de las fases se ve posiblemente más claro en la otra figura. La existencia de la línea de coexistencia nos da una característica importante. De $\mu^{(\alpha)}(T, p) = \mu^{(\beta)}(T, p)$ y de que $d\mu = -s dT + v dP$ obtenemos que sobre la línea valdra $d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)}$ i.e. obtenemos la ecuación de Clapeyron-Clausius

$$-s^{(\alpha)} dT + v^{(\alpha)} dP = -s^{(\beta)} dT + v^{(\beta)} dP \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s^{(\alpha)}(T, P) - s^{(\beta)}(T, P)}{v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}}$$

Para evaluar Δs conviene recordar que $DQ = dE + PdV$ y sobre la horizontal, si uso el subíndice 1 para el líquido y 2 para el gas será $\Delta Q = [(e_2 - e_1) + P(v_2 - v_1)] \delta m$ (δm es la cantidad de masa que pasa de líquido a gas y e y v son las energías y volúmenes por unidad de masa). Se llama calor latente de vaporización $\lambda = \frac{DQ}{dm} = [(e_2 - e_1) + P(v_2 - v_1)]$ con lo que podemos escribir

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

Para tener una idea de números $\lambda_{agua-vapor} \approx 540$ cal/gr, $v_2 = 1677$ lt/kg; $v_1 = 1.043$ lt/kg de tal forma que obtenemos $\frac{dP}{dT} \approx \frac{3}{1000} P_{atmosferica} / ^\circ K$. Notar

que como $v_2 \gg v_1$ su uso la ecuación de los gases ideales para $v_2 = \frac{RT}{MP}$ (donde M es el peso molecular del agua) obtengo

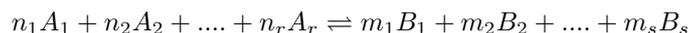
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda M}{T^2 R} P \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\lambda M}{T^2 R} dT \text{ i.e. } P = P_0 \exp \left[-\frac{\lambda M}{RT} \right]$$

Es decir que si T disminuye P también disminuye (lo que explica porque el tenemos problemas para cocinar las papas en la montaña!!)

Que pasa en la transformación líquido-hielo. Para el hielo (que es atípico) $\lambda \approx 80 \text{ cal/gr}$ pero $v_2 = 1.00013 \text{ cm}^3/\text{gr}$; $v_1 = 1.0907 \text{ cm}^3/\text{gr}$ de donde $\frac{dP}{dT} \approx -134 \text{ P}_{atmosferica}/^\circ K$ por lo tanto si P aumenta T disminuye. En un glaciar cuando un se va mas abajo aumenta la presión, el hielo se derrite y el glaciar fluye!!

5.2 Ley de acción de masas

El problema que queremos estudiar es el de cuales son las condiciones para el equilibrio en la reacción química escrita en la forma general



donde A_1, A_2, \dots, A_r son las moléculas que reaccionan por un lado y B_1, B_2, \dots, B_s las que lo hacen por el otro. Las cantidades n_1, n_2, \dots, m_s son números enteros que indican cuantas moléculas de cada tipo participan de la reacción. Llamaremos $[A_1], [A_2], \dots, [B]$ la concentración de las distintas sustancias expresadas en moles por unidad de volumen. Mostraremos la validez de la ley de acción de masas que dice que cuando se alcanza el equilibrio la cantidad

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s}} = K(T)$$

es función sólo de la temperatura. Vamos a estudiar sólo reacciones gaseosas y además supondremos que los gases satisfacen la ecuación de los gases ideales.

Para un mol de un gas ideal de una sustancia A_1 podemos escribir la función de Helmholtz como

$$A = C_V T + W_1 - T(C_V \ln T - R \ln[A_1] + a_1)$$

donde C_V, W_1 y a_1 son el calor específico molar a volumen constante, y las constantes de energía y entropía del gas A_1 . El número de moles del gas A_1 presente en el volumen V será $V[A_1]$.

Para todo el sistema la función de Helmholtz será la suma de las funciones de todos los gases presentes, es decir podemos escribir (a las características del lado izquierdo de la reacción las denotaré con cantidades primadas)

$$\begin{aligned}
A &= \sum_{i=1}^r A_i + \sum_{j=1}^s A'_j \\
&= V \sum_{i=1}^r [A_i] [C_V^i T + W_i - T(C_V^i \ln T - R \ln[A_i] + a_i)] \\
&\quad + V \sum_{i=1}^s [B_i] [C_V^{i'} T + W_i' - T(C_V^{i'} \ln T - R \ln[B_i] + a_i')]
\end{aligned}$$

Si la reacción va de izquierda a derecha desaparecen cantidades infinitesimales de los gases de la izquierda y aparecen también cantidades infinitesimales de los gases de la derecha. Las que desaparecen serán proporcionales a n_1, n_2, \dots, n_r y las que aparecen lo serán a m_1, m_2, \dots, m_s y en consecuencia las concentraciones variarán en $-\varepsilon n_1, -\varepsilon n_2, \dots, -\varepsilon n_r, \varepsilon m_1, \varepsilon m_2, \dots, \varepsilon m_s$ de tal forma que la variación de la función de Helmholtz que deberá ser cero y se puede escribir como

$$\delta A = -\frac{\partial A}{\partial[A_1]} \varepsilon n_1 - \frac{\partial A}{\partial[A_2]} \varepsilon n_2 \dots - \frac{\partial A}{\partial[A_r]} \varepsilon n_r + \frac{\partial A}{\partial[B_1]} \varepsilon m_1 \dots + \frac{\partial A}{\partial[B_s]} \varepsilon m_s = 0$$

Si divido por εV y calculo las derivadas a partir de la expresión explícita que tenemos para la función de Helmholtz obtenemos

$$-\sum_{i=1}^r n_i [C_V^i T + W_i - T(C_V^i \ln T - R \ln[A_i] + a_i) + RT] + \sum_{i=1}^s m_i [C_V^{i'} T + W_i' - T(C_V^{i'} \ln T - R \ln[B_i] + a_i')]$$

Esta ecuación podemos reescribirla de una forma más simple como (divido todo por RT y exponencio)

$$\begin{aligned}
\frac{\prod_{i=1}^r [A_i]^{n_i}}{\prod_{j=1}^s [B_j]^{m_j}} &= \exp \frac{1}{R} \left\{ \sum_{j=1}^s m_j (R + C_V^{j'} - a_j') - \sum_{i=1}^r n_i (R + C_V^i - a_i) \right\} * \\
&\quad T^{\frac{1}{R} [\sum_{i=1}^r C_V^i n_i - \sum_{j=1}^s C_V^{j'} m_j]} * \exp - \left[\frac{\sum_{i=1}^r n_i W_i - \sum_{j=1}^s m_j W_j'}{RT} \right] \\
&= K(T)
\end{aligned}$$

como queríamos demostrar. Es particularmente interesante, una vez que hemos obtenido una expresión explícita para la función $K(T)$ estudiar como depende de la temperatura. Podemos ver que el $\ln K(T)$ tiene una expresión particularmente simple. Es

$$\ln K(T) = - \left[\frac{\sum_{i=1}^r n_i W_i - \sum_{j=1}^s m_j W_j'}{RT} \right] + \frac{1}{R} \left[\sum_{i=1}^r C_V^i n_i - \sum_{j=1}^s C_V^{j'} m_j \right] \ln T$$

y por lo tanto la derivada del $\ln K(T)$ se puede escribir como

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left[\sum_{i=1}^r n_i W_i - \sum_{j=1}^s m_j W'_j \right] + \frac{1}{RT} \left[\sum_{i=1}^r C_V^i n_i - \sum_{j=1}^s C_V^{j'} m_j \right]$$

Como la reacción se ha realizado a volumen constante el sistema no ha realizado trabajo. A volumen constante será

$$\Delta E = \sum_{j=1}^s \left[C_V^{j'} T + W'_j \right] m_j - \sum_{i=1}^r \left[C_V^i T + W_i \right] n_i$$

y por lo tanto

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = -\frac{\Delta E}{kT^2}$$

Si cuando se produce la reacción aumenta la energía (reacción endotérmica en la que debemos proveer esa energía) el $\ln K(T)$ disminuye cuando aumentamos la temperatura, y la reacción se desplaza hacia el lado derecho. Por otro lado para una reacción exotérmica el $\ln K(T)$ aumenta cuando aumentamos la temperatura y la reacción se mueve hacia el lado derecho. Esto queda expresado en el principio de Le Chatelier: si se alteran las condiciones externas de un sistema termodinámico, el equilibrio del sistema tenderá a desplazarse en una dirección que le permita oponerse a la variación de las condiciones externas.

6 Formulación estadística de la termodinámica

Tenemos una gran cantidad de partículas y para describir correctamente el sistema debemos dar sus coordenadas y momentos. Esto hace que el sistema se mueva en un espacio de $6N$ dimensiones si tenemos N partículas (esto constituye el llamado espacio de fases del sistema). La trayectoria descrita por el sistema es una curva que va cubriendo ese espacio (por supuesto que la energía es conservada). Después que ha pasado una gran cantidad de tiempo uno puede calcular cuantas veces paso por un volumen dV alrededor de cualquier punto del espacio de fases y esto nos define la densidad, es decir la probabilidad que pase por un punto del espacio de fases será

$$dW(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \prod_i d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i$$

En este curso nosotros vamos a estudiar un tipo de sistemas particularmente simples en los cuales no vamos a considerar los efectos de las interacciones entre las partículas (sólo consideraremos que las interacciones son esenciales para establecer el estado de equilibrio térmico, pero es la única consideración que les daremos). En ese caso la función densidad ρ se factoriza en el producto de funciones de distribución para cada una de las partículas por separado, es decir será

$$\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \prod_i f(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$$

con lo que hemos pasado de una función que depende de $6N$ variables al producto de N funciones que dependen de 6 variables y que supondremos tienen todas la misma dependencia funcional en esas variables. Esta es la función de distribución de cada partícula que nos dedicaremos a estudiar en el resto del curso.

6.1 La distribución de Maxwell-Boltzmann

Cuando hicimos la teoría cinética vimos que las moléculas se mueven con diferentes velocidades y que lo que interesaba era la velocidad media y la velocidad cuadrática media del conjunto de moléculas, pero no hicimos ningún intento de derivar cuál era el número de partículas que tenían una dada velocidad. Vamos a ver ahora una derivación debida a Maxwell de ese número de partículas. Supongamos que a un dado instante ponemos todas las velocidades de las moléculas en un mismo gráfico. Lo significativo son los puntos donde terminan esos vectores. Si nos paramos en cualquier coordenada, la densidad de puntos $\cdot dV$ nos dará el número de partículas que tienen una dada velocidad. Nos resultará útil definir $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. La primera pregunta que nos hacemos es de las N moléculas cuántas tienen una componente de la velocidad v_x entre v_x y $v_x + dv_x$. Llamaremos a esta cantidad dN_{v_x} de tal forma que la fracción de moléculas que están en ese intervalo será dN_{v_x}/N . La suposición que haremos es que esta fracción es solo función de v_x lo cual implica que

$$dN_{v_x} = N f(v_x) dv_x$$

Por razones de simetría tendremos resultados similares para las otras direcciones, i.e.

$$dN_{v_y} = N f(v_y) dv_y \quad ; \quad dN_{v_z} = N f(v_z) dv_z$$

Ahora nos podemos preguntar cuántas moléculas tendrán componente x de la velocidad entre v_x y $v_x + dv_x$ y simultáneamente componente y de la velocidad entre v_y y $v_y + dv_y$. La suposición de Maxwell fue que si tomo el subgrupo que corresponde a v_x y de ese grupo calculo la fracción que tiene v_y esta fracción será la misma que para el total de las moléculas, es decir

$$\frac{dN_{v_x v_y}}{dN_{v_x}} = \frac{dN_{v_y}}{N} = f(v_y) dv_y \Rightarrow dN_{v_x v_y} = N f(v_x) f(v_y) dv_x dv_y$$

Usando el mismo argumento y preguntándonos cuántas tendrán v_z entre v_z y $v_z + dv_z$ obtenemos

$$dN_{v_x v_y v_z} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

El número de puntos por unidad de volumen (o sea la densidad de puntos en el espacio de velocidades) será entonces

$$\rho = \frac{dN_{v_x v_y v_z}}{dv_x dv_y dv_z} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

Dado que la distribución de las velocidades debe ser isotrópica, la densidad debe ser constante en todos los puntos que se encuentren en una pequeña capa que se encuentre a la misma distancia del origen de coordenadas, i.e. que tengan el mismo v (recordar que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$) (es decir entre v y $v + dv$). Consideremos ahora el cambio de ρ cuando cambio un poco las velocidades. Sera

$$\begin{aligned} d\rho &= \frac{\partial \rho}{\partial v_x} dv_x + \frac{\partial \rho}{\partial v_y} dv_y + \frac{\partial \rho}{\partial v_z} dv_z \\ &= N \left[\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} dv_z \right] f(v_x) f(v_y) f(v_z) \end{aligned}$$

Si consideramos que los cambios de los v son tales que me quedo en la misma capa esferica debera ser $d\rho = 0$ es decir

$$\begin{aligned} \left[\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} dv_z \right] &= 0 \text{ siendo ademas} \\ v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z &= 0 \end{aligned}$$

El problema que tenemos es que solo dos de los tres diferenciales son independientes, de tal forma que no hay forma de anular lo que los acompaña. Para resolver este problema se usa el metodo de los multiplicadores de Lagrange. Se multiplica la condición auxiliar por un multiplicador λ (que debera ser determinado a posteriori por algun requerimiento fisico razonable) y se la suma a la primera ecuación. Es decir obtenemos

$$\left[\left(\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right) dv_x + \left(\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right) dv_y + \left(\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right) dv_z \right] = 0$$

Podemos elegir λ de tal forma que

$$\left(\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right) = 0$$

y como los otros dos dv que quedan pueden ser considerados como independientes obtenemos sus coeficientes deben tambien ser nulos, de tal forma que obtenemos otras dos ecuaciones similares. La ecuación que tenemos es entonces

$$\begin{aligned} \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x} + \lambda v_x &= 0 \Rightarrow \frac{df(v_x)}{f(v_x)} = -\lambda v_x dv_x \Rightarrow \\ \ln f(v_x) &= -\frac{\lambda v_x^2}{2} + \ln \alpha \text{ o sea } f(v_x) = \alpha \exp\left(-\frac{\lambda v_x^2}{2}\right) = \alpha \exp(-\beta^2 v_x^2) \end{aligned}$$

En forma similar obtenemos que

$$\begin{aligned} f(v_y) &= \alpha \exp(-\beta^2 v_y^2) \text{ y } f(v_z) = \alpha \exp(-\beta^2 v_z^2) \Rightarrow \\ d^3 N &= N \alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) dv_x dv_y dv_z \text{ o } \rho = N \alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) \end{aligned}$$

Esta densidad es la llamada distribución de Maxwell. Si a uno solo le interesa el numero de particulas que teinen veolocidad v podemos escribir el diferencial de volumne en esfericas, de tal forma que

$$dN_v = 4\pi N\alpha^2 v^2 \exp(-\beta^2 v^2) dv = C \exp(-Av^2) d^3v \text{ y llamaremos } f(v) = \exp(-Av^2)$$

Tenemos ahoatra elproblema de evaluar C y A (o equivalentemente α y β). Sea

$$n = \frac{N}{V} \text{ sera entonces}$$

$$n = C \int d^3v \exp[-Av^2] = C \left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2} \Rightarrow A > 0 \text{ y } C = \left[\frac{A}{\pi}\right]^{3/2}$$

Aqui nos conviene reparsa las integrales de gaussianas. Hay dos tipos

$$\begin{aligned} I_{2n+1} &= \int_0^\infty x^{2n+1} \exp[-\alpha x^2] dx = (-)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty x \exp[-\alpha x^2] dx = \frac{(-)^n}{2} \frac{d^n}{d\alpha^n} \left[\frac{1}{\alpha}\right] \\ &= \frac{n!}{2\alpha^{n+1}} \text{ donde hemos usado que } \int_0^\infty x \exp[-\alpha x^2] dx = \frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty \exp[-\xi] d\xi = \frac{1}{2\alpha} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{2n} &= \int_0^\infty x^{2n} \exp[-\alpha x^2] dx = (-)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty \exp[-\alpha x^2] dx = \frac{(-)^n}{2} \frac{d^n}{d\alpha^n} \left[\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right] \\ &= \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} \alpha^{\frac{2n+1}{2}}} \sqrt{\pi} \text{ si definimos } (-1)!! = 1 \text{ [sabemos que } \int_0^\infty \exp[-\alpha x^2] dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}] \end{aligned}$$

Podemos calcular la velocidad media del sistema

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\int d^3v \mathbf{v} f(\mathbf{v})}{\int d^3v f(\mathbf{v})} = \frac{C}{n} \int d^3v \exp[-Av^2] (\mathbf{v}) = 0$$

Lo cual nos muestra que el sistema no se translada como un todo. Si hubiesemos querido tener esa movimiento tendríamos que haber usado $f(\mathbf{v}) = \exp(-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2)$ donde \mathbf{v}_0 sería la velocidad con que se desplaza el centro demasa dekl gas. En lo sucesivo usaremos $\mathbf{v}_0 = 0$. Calculemos ahora la energía cinética media

$$\varepsilon = \frac{\int d^3v \frac{1}{2} m v^2 f(\mathbf{v})}{\int d^3v f(\mathbf{v})} = \frac{mC}{2n} \int d^3v v^2 \exp[-Av^2] = \frac{3}{4} \frac{m}{A}$$

con lo que A esta relacionada con la energía cinética media. Podemos escribir ambas A y C en terminos de ε como

$$A = \frac{3}{4} \frac{m}{\varepsilon}; \quad C = n \left[\frac{3}{4} \frac{m}{\pi \varepsilon}\right]^{3/2}$$

La forma de relacionarlo con cantiades macroscopicas es via la presión, que es la fuerza promedio ejercida sobre la unidad de area por el gas sobre un plano perfectamente reflector sometido al gas. Si llamo a x la normal a la superficie la

cantidad de momento que es transferido cada vez que una molécula choca sera $2mv_x$ y el número de moléculas que chocan por segundo sera $v_x f(\mathbf{v}) d^3v$, por lo que la presión sera

$$\begin{aligned} P &= \int_{v_x > 0} 2mv_x v_x f(\mathbf{v}) d^3v = 2mC \int_0^\infty v_x^2 \exp[-Av_x^2] dv_x \\ &= \int_{-\infty}^\infty \exp[-Av_y^2] dv_y \int_{-\infty}^\infty \exp[-Av_z^2] dv_z \\ &= mC \int v_x^2 \exp[-Av^2] d^3v = \frac{mC}{3} \int v^2 \exp[-Av^2] d^3v = \frac{2C}{3} \int \left(\frac{1}{2}mv^2\right) \exp[-Av^2] d^3v \\ &= \frac{2}{3}n\varepsilon \end{aligned}$$

Para un gas ideal sabemos que $P = nkT$ de tal forma que reconocemos $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$. Esto nos permite escribir la función de distribución en terminos de la temperatura como

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right]$$

Nos hemos olvidado de la relatividad, i.e. las velocidades consideradas pueden ser mas grandes que c . ¿Es grave? Para tener una idea veamos que temperaturas estan asociadas con energías del tipo mc^2 por ejemplo para una molécula de H_2 veamos cuanto valdria T tal que $kT = mc^2$. Para el H_2 es $mc^2 \approx 2 \text{ GeV}$ y por lo tanto $T \approx 2 \text{ GeV}/k = 1.2 * 10^4 * 2 * 10^9 \text{ }^\circ K = 2.4 * 10^{13} \text{ }^\circ K$!!!. Evidentemente no ha sido un error grave.

Para poder relacionar esto que hemos hecho con la termodinamica primero podemos notar que ya hemos definido la temperatura (en terminos de la energía cinetica media) y hemos reconocido la ecuación de estado. El trabajo realizado por el gas cuando el volumen aumenta dV es claramente PdV y la energia interna fue definida como $U(T) = N\varepsilon = \frac{3}{2}NkT$ que como corresponde (para un gas ideal) es solo función de la temperatura. La primera ley se transforma en una definición del calor absorbido por el sistema $DQ = dU + PdV$. Sale tambien que $C_V = \frac{3}{2}Nk$. La segunda ley esta relacionada con el teorema H de Boltzmann. Este teorema demuestra que la cantidad H que definiremos enseguida y que en general puede ser una función del tiempo (si la función de distribución tambien depende del tiempo), debe satisfacer $\frac{dH}{dt} \leq 0$. Se define H por la expresión

$$\begin{aligned} H_0 &= \int f \ln f d^3p = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] \left[-\frac{mv^2}{2kT} + \ln \left(n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right) \right] \\ &= n \left\{ \ln \left[n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\} \end{aligned}$$

para lo cual hemos usado que

$$\int \exp \left[-\frac{\lambda}{2} v^2 \right] v^2 dv = I_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\pi \left(\frac{2}{\lambda} \right)^3}; \quad \int \exp \left[-\frac{\lambda}{2} v^2 \right] v^4 dv = I_4 = \frac{3}{8} \sqrt{\pi \left(\frac{2}{\lambda} \right)^5}$$

de tal forma que

$$\begin{aligned} 4\pi \int \exp\left[-\frac{\lambda}{2}v^2\right] \left[-\frac{\lambda}{2}v^2 + \eta\right] dv &= 4\pi \left[-\frac{\lambda}{2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi \left(\frac{2}{\lambda}\right)^5} + \eta \frac{1}{4} \sqrt{\pi \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3} \right] \\ &= 4\pi \sqrt{\pi \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3} \left(-\frac{3}{8} + \frac{\eta}{4}\right) \end{aligned}$$

Dada la definición de λ la constante que aparece fuera de H_0 es directamente $n \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{3/2}$ de tal forma que el resultado final es $n \left(-\frac{3}{2} + \eta\right)$.

Tenemos que expresar η en términos de un par de T, P, V (tomare P, V) para lo cual usare la ecuación de estado. Es

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \text{ usando } NkT = PV \text{ es } \eta = \frac{N^{5/2}}{P^{3/2}V^{5/2}} \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2} \Rightarrow \\ \ln \eta &= -\frac{3}{2} \ln PV^{5/3} + \ln N^{5/2} + \ln \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

lo cual nos permite escribir

$$-kVH_0 = \frac{3}{2}Nk \ln(PV^{5/3}) + cte = nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right] + cte.$$

Podemos hacer el reconocimiento que $H = -\frac{S}{kV}$ con lo cual tenemos que para un sistema aislado a volumen fijo la entropía no puede decrecer, por que la expresión que obtuvimos nos da la entropía de un gas ideal (sin el conteo correcto e Boltzmann). Dado que los sistemas que estamos estudiando son clásicos no hay forma de sacar la tercera ley.

6.2 Evaluación de la probabilidad a partir de los macroestados y dispersión de n_{medio}

Para ganar un poco de experiencia vamos a ver que información podemos sacar sobre la función de distribución $f(q, p)$ que describe a cada una de las partículas en una situación donde podamos considerar que las partículas no interactúan entre sí. El método que vamos a usar es un poco la idea central de la ME. Estudiaremos un sistema de partículas que están en una caja y que no interactúan entre sí. Para simplificar el problema vamos a dividir el espacio de fases al que puede acceder cada partícula en volúmenes finitos (de tamaño ω) de tal forma que vamos a tener un número K de cajas en el espacio de una partícula. Dentro de cada caja endremos n_i partículas y cada caja tendrá una energía asociada con ella (ε_i). Por supuesto deberemos exigir $\sum n_i = N$ y $\sum \varepsilon_i n_i = E$. La función de distribución que habíamos calculado antes se podrá escribir ahora como $f_i = \frac{n_i}{\omega}$. Dar un macroestado del sistema es dar un conjunto $\{n_i\}$. Cada macroestado puede ser formado de una cantidad de formas distintas. (dar el ejemplo de tres bolitas en dos cajas) y esta cantidad nos da información sobre

que porción del espacio de fases de $6N - 1$ dimensiones ocupa ese macroestado. ¿De donde viene la multiplicidad? Dado que las partículas son clásicas, son distinguibles y el número de disitintas configuraciones que podemos armar son $N!$ (son las formas de ordenar N objetos). de los cuales los primeros n_1 están en la primera caja, los siguientes n_2 en la segunda etc. Supongamos que en la primera caja tenemos las partículas 1,7,21. Es claro que en otra de las permutaciones vamos a tener 7,1,21 y también 7,21,1; 1,21,7; 21,1,7 y 21,7,1. Estas seis permutaciones de las tres partículas corresponden al mismo macroestado (que 1,7 y 21 estén en la primera caja) y por lo tanto el número real de microestados que está en el macroestado definido por $\{n_i\}$ será

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_K!}$$

Nos va resultar conveniente por razones de cálculo usar una función que es equivalente (cuando hagamos las cuentas haremos los $g_i = 1$) que es

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_K!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_K^{n_K}$$

A los fines de los contajes es interesante recordar la fórmula del binomio, i.e.

$$(a+b)^N = \sum_n \frac{N!}{(N-n)!n!} a^n b^{N-n} = \sum_n \binom{N}{n} a^n b^{N-n} \text{ y en general es}$$

$$(a_1 + a_2 + \dots + a_k)^N = \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots(N-n_1-n_2-\dots-n_{r-1})!} a_1^{n_1} a_2^{n_2} \dots a_r^{N-n_1-n_2-\dots-n_{r-1}}$$

notar que en realidad $n_r = N - n_1 - n_2 - \dots - n_{r-1}$ con lo que el número total de estados es K^N Para que se entienda de que estamos hablando hagamos dos cajas

N_a	0	1	2	3	4	5	6	
N_b	6	5	4	3	2	1	0	Hay
#	1	6	15	20	15	6	1	

que recordar que si hay cinco bolitas en la caja uno es lo mismo 12345 que 13245 i.e. el orden no importa. Con esta forma uno puede ver cual es el número total de estados (están indicados en la tabla) y el total es 2^6 Es evidente que cada distribución $\{n_i\}$ ocupa un volumen distinto del espacio de fases Γ (el de $6N - 1$) dimensiones. Vamos a suponer que el estado que observamos macroscópicamente corresponde al que ocupa más espacio de fases (los números estos son tan grandes que la diferencia entre el que más ocupa y el siguiente son números grandes). ¿Cómo podemos hacer para encontrar el set $\{n_i\}$ que hace máxima a $\Omega(\{n_i\})$ imponiendo las condiciones auxiliares que el número de partículas y la energía se conserven (al menos en media)? Para encontrar la condición de máximo es mas conveniente usar el $\ln \Omega(\{n_i\})$ que es una función mas manejable. Para calcular ese ln tenemos que recordar la fórmula de Stirling: $\ln M! = m \ln M - M$ y por lo tanto

$$\ln \Omega(\{n_i\}) = N \ln N - \sum_{i=1}^K n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^K n_i \ln g_i$$

Utilizamos multiplicadores de Lagrange para determinar el máximo, i.e. maximizamos la función $\ln \Omega(\{n_i\}) - \alpha \sum n_i - \beta \sum \varepsilon_i n_i$ donde los multiplicadores de Lagrange α y β los determinamos pidiendo que el número de partículas que calculamos sea en media N y la energía en media sea E . Deber á ser entonces (notar que ahora los n_i pueden ser considerados variables independientes)

$$\delta [\ln \Omega(\{n_i\})] - \delta \left(\alpha \sum n_i + \beta \sum \varepsilon_i n_i \right) = \sum_{i=1}^K [(-\ln n_i + 1) + \ln g_i - \alpha - \beta \varepsilon_i] \delta n_i = 0$$

El valor que obtenemos para n_i será $\langle n_i \rangle$ y es $\langle n_i \rangle = g_i \exp[-\alpha - \beta \varepsilon_i - 1]$ lo cual nos da para $f_i = C \exp[-\beta \varepsilon_i]$ donde las constantes C y β son determinadas pidiendo que el número de partículas y la energía tengan los valores apropiados. Si usamos para $\varepsilon_i = \frac{p^2}{2m}$ vemos que la distribución que obtenemos es la de MB. Para verificar que lo que hemos obtenido es un máximo podemos calcular la segunda variación, que nos da $-\sum_{i=1}^K \frac{1}{n_i} (\delta n_i)^2 < 0$ Nos queda sin embargo una duda y es cuan probable es el máximo y cuanto influyen los otros sets de $\{n_i\}$ La probabilidad de cada set estará dado por

$$P(\{n_i\}) = \frac{\Omega(\{n_i\})}{\sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\})}$$

donde sólo consideramos los sets con el buen número de partículas y buena energía. El valor medio de n_i sobre todos los miembros del ensemble será

$$\langle\langle n_i \rangle\rangle = \frac{\sum_{\{n_i\}} n_i \Omega(\{n_i\})}{\sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\})}$$

y lo que queremos calcular es cuanto vale $\langle\langle n_i^2 \rangle\rangle - \langle\langle n_i \rangle\rangle^2$, i.e. la fluctuación en el número de partículas. Para calcular $\langle\langle n_i^2 \rangle\rangle$ y $\langle\langle n_i \rangle\rangle$ vamos a usar los g_i . Es claro que

$$\langle\langle n_i \rangle\rangle = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \ln \left[\sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\}) \right] \quad \text{y} \quad \langle\langle n_i^2 \rangle\rangle = \frac{g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left[g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\}) \right]}{\sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\})}$$

Para escribir $\langle\langle n_i^2 \rangle\rangle$ de una forma conveniente tenemos que jugar un poco. Es

$$\begin{aligned} \langle\langle n_i^2 \rangle\rangle &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left[\frac{1}{\sum \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right] - g_i \left(\frac{\partial}{\partial g_i} \frac{1}{\sum \Omega} \right) g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega = \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left[g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \ln \sum \Omega \right] + \left[\frac{1}{\sum \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right]^2 = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle\langle n_i \rangle\rangle + \langle\langle n_i \rangle\rangle^2 \end{aligned}$$

(si hay algún problema con la cuenta notar que

$$-\frac{\partial(1/f)}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{f^2} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2$$

Tenemos como resultado para las fluctuaciones que (recordar que al final hay que hacer $g_i = 1$)

$$\langle\langle n_i^2 \rangle\rangle - \langle\langle n_i \rangle\rangle^2 = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle\langle n_i \rangle\rangle$$

Si las fluctuaciones son pequeñas esperamos que $\langle\langle n_i \rangle\rangle = \langle n_i \rangle = g_i \exp[-\alpha - \beta\varepsilon_i - 1]$ y por lo tanto ser á

$$\begin{aligned} \langle\langle n_i^2 \rangle\rangle - \langle\langle n_i \rangle\rangle^2 &\approx \langle n_i \rangle \\ \sqrt{\langle\langle \frac{n_i^2}{N^2} \rangle\rangle - \langle\langle \frac{n_i}{N} \rangle\rangle^2} &\approx \sqrt{\frac{\langle n_i \rangle}{N}} \approx \sqrt{\frac{1}{N}} \end{aligned}$$

6.3 Coneccion con la termodinamica

La coeccion con la termoidinamica se hace a partir de la formula de Boltzman

$$S = k \ln \Omega\{n_i\}$$

donde los $\{n_i\}$ estan dados por el estado mas probable, que acabamos de calcular, es decir

$$\begin{aligned} n_i &= N \frac{\exp[-\beta\varepsilon_i]}{\sum_i \exp[-\beta\varepsilon_i]} = \frac{N}{Z} \exp[-\beta\varepsilon_i] \quad \text{con} \\ Z &= \sum_i \exp[-\beta\varepsilon_i] \end{aligned}$$

que es la llamada funcion de particion del sistema. Calculemos entonces la entropia con la formula de Boltzman. Sera

$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \right] = k \left[N \ln N - \ln N \sum_i n_i + N\beta \sum_i \varepsilon_i n_i + \ln Z \sum_i n_i \right] \\ &= k \left[N\beta \sum_i \varepsilon_i n_i + N \ln Z \right] \end{aligned}$$

La primera suma es la energia del sistema, de tal forma que lo que hemos obtenido es

$$S = k [\beta E + N \ln Z]$$

Sabemos de termodinamica que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T \quad \text{o} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}$$

y por lo tanto debe ser $k\beta = \frac{1}{T}$ o $\beta = \frac{1}{kT}$. Podemos tambien reconocer que $NkT \ln Z = E - TS = A$ que es la funcion de Helmholtz. Es interesante notar

que el conocimiento de la función de partición nos da todo lo necesario para evaluar las características del sistema. por ejemplo, evaluemos la energía. Será

$$E = \sum_i \varepsilon_i n_i = \frac{N}{Z} \sum_i \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i) = -\frac{N}{Z\beta} \frac{dZ}{d\beta} = nkT^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

Es ilustrativo mirar por ejemplo un sistema que tiene solo dos niveles de energías 0 y ε . En ese caso obtenemos para la función de partición $Z = (1 + \exp(-\beta\varepsilon))$ y las probabilidades de ocupación de los dos niveles estarán dadas por

$$N_1 = \frac{N}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)} \quad \text{y} \quad N_2 = \frac{N \exp(-\beta\varepsilon)}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)}$$

por otro lado la energía del sistema estará dada por .

$$E = NkT^2 \frac{d \ln [1 + \exp(-\beta\varepsilon)]}{dT} = N\varepsilon \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)} = N_2\varepsilon$$

y la entropía será

$$S = Nk \ln Z + \frac{E}{T} = Nk \left\{ \ln [1 + \exp(-\beta\varepsilon)] + \frac{\varepsilon}{T} \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)} \right\}$$

6.4 Gas ideal monoatómico

Vamos a considerar un gas ideal monoatómico que se encuentra encerrado en un volumen V . Dividimos el espacio de fases en cubos (notar que en el espacio común las moléculas no pueden salir del recipiente, es decir es como si hubiese un potencial infinito de tal forma que solo habrá contribución en lo que se refiere al volumen de la parte que es accesible o que fuera sería $\exp(-\varepsilon\beta) = 0$). La única energía que tienen las moléculas será la energía cinética. Por lo tanto será

$$Z = \sum \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right)$$

donde la suma (en realidad una integral) hay que realizarla sobre todo el espacio de fases accesible. Vamos a suponer que los cubos tienen un tamaño $H = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ y por lo tanto será

$$Z = \frac{1}{H} \int \int \int \int \int \int dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)$$

Las integrales sobre las coordenadas nos da el volumen del sistema y las integrales sobre las velocidades son gaussianas de tal forma que

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{H} \left[\frac{2\pi kT}{m} \right]^{3/2} \Rightarrow \\ N_i &= \frac{NH}{V} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \end{aligned}$$

o si queremos recuperar los diferenciales sera

$$d^6 N = \frac{N}{V} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp - \left[\frac{mv^2}{2kT} \right] dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

Si queremos obtener la distribucion en el espacio ordinario integro sobre las velocidades y se obtiene lo que podria esperar

$$d^3 N = \frac{N}{V} dx dy dz$$

Para encontrar la distribucion de velocidades integro sobre las coordenadas espaciales y lo que obtengo es la distribucion de Maxwell!!!

La ecuacion de estado se obtiene la funcion de Helmholtz y de la relacion termodinamica $P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$ Es

$$A = -NkT \left[\ln V - \ln H + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi kT}{m} \right) \right] \text{ y por lo tanto } P = NkT/V$$

Podemos verificar que la entropia, la energia y el calor especifico a volumen constante nos dan las expresiones que ya conocemos.

¿Que pasaria si ahora consideramos que existe un campo de fuerzas (por ejemplo el peso del gas en presencia de la tierra)? Ahora la energia sera $\varepsilon = mgz + \frac{1}{2}mv^2$ y ahora en la evaluacion de la funcion de particion la parte espacial en lugar de dar el volumen nos dara

$$Z = \frac{A}{H} \left[\frac{2\pi kT}{m} \right]^{3/2} \int_0^\infty \exp - \left[\frac{mgz}{kT} \right] dz = \frac{A}{H} \left[\frac{2\pi kT}{m} \right]^{3/2} * \frac{kT}{mg}$$

Reemplazando H por el producto de los seis diferenciales nos dara

$$d^6 N = \frac{Nmg}{AkT} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp [- (mgz + mv^2/2) / kT] dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

Para obtener la distribucion in z integro sobre todas las variables menos z y obtengo

$$dN_z = \frac{Nmg}{kT} \exp [-mgz/kT] dz$$

6.5 Principio de equiparticion

Un caso que es particularmente importante es cuando la energia depende cuadraticamente de alguna de las variables (sea tanto la coordenada como las velocidades). En ese caso tenemos por particula que

$$E_{media} = \frac{\int \varepsilon \exp(-\varepsilon/kT) dx}{\int \exp(-\varepsilon/kT) dx} = \frac{\int ax^2 \exp(-ax^2/kT) dx}{\int \exp(-ax^2/kT) dx} = \frac{1}{2} kT$$

de acuerdo a la tablita de integrales gaussianas que teniamos. Este resultado ya lo habiamos obtenido por otros medios para la parte de energia cinetica (recordar que nos daba que $C_V = \frac{3}{2}R$ para un mol). Lo notable es que uno obtiene que por cada gardo de libertad que contribuye a la energia cuadraticamente nos dara una contribucion de $\frac{1}{2}R$ al calor especifico a volumen constantes molar.

6.6 Paradoja de Gibbs

Considero un gas ideal que hace una expansión isotérmica irreversible desde un volumen V_1 a un volumen V_2 . La energía no cambia de tal forma que $\Delta Q = -\Delta L = \int_1^2 P dV = NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$ que nos da para la variación de entropía $\Delta S = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$

Consideremos ahora un sistema dividido en dos, en cada uno hay un gas distinto y tomo las presiones, densidades y temperaturas iguales en las dos partes y los volúmenes son V_1 y V_2 . Saco la pared que los separa, ¿qué pasa? Cada gas hace "su negocio" y cambia la entropía total en $\Delta S = N_1 k \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} > 0$ como uno se imagina.

Ahora viene la paradoja: ¿y si el gas 1 es igual al gas 2 y las densidades de los dos gases son iguales? En este caso no debería haber cambio de entropía y sin embargo la fórmula que hemos escrito dice que lo hay. ¿Donde cometimos un error?

La expresión que usamos para la entropía de un gas ideal fue básicamente $S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right] + C$ (a T constante el segundo término se absorbe en C) es incorrecta en algo importante: la S definida así no es aditiva!! Para que lo sea en lugar de V tenemos que usar $v = \frac{V}{N}$ o lo que es lo mismo restarle $Nk \ln N$. Es decir usar para la entropía $S = Nk \left[\ln v + \frac{3}{2} \ln T \right] + C'$ Veamos que pasa ahora:

$$\text{si los gases son distintos } S_i = N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2}$$

$$S_f = N_1 k \ln \frac{V_1+V_2}{N_1} + N_2 k \ln \frac{V_1+V_2}{N_2} \quad \text{y } S_f > S_i$$

$$\text{si los gases son iguales } S_i = N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2}$$

$$S_f = (N_1 + N_2) k \ln \frac{V_1+V_2}{N_1+N_2} \quad \text{y dado que las}$$

densidades son iguales $\Rightarrow S_f = S_i$

Esto tiene que ver con el conteo de los estados. Uds. saben que uno puede interpretar microscópicamente S de acuerdo a la fórmula de Boltzmann como $S = k \ln \Omega$ donde Ω es el número de estados microscópicos que corresponden al estado de equilibrio. La paradoja de Gibbs nos dice que hay que contar apropiadamente ("conteo correcto de Boltzmann") y utilizar en realidad $S = k \ln \left[\frac{\Omega}{N!} \right]$ (recuerden la fórmula de Stirling para $\ln N! \approx N \ln N$)