

Parte II

Termodinámica

Índice

II	1
1. Parámetros termodinámicos	1
1.1. Temperature absoluta	1
1.2. Calor y trabajo	2
1.3. Capacidad calórica	3
1.4. Entropía	4
1.5. Funciones de estado	4
2. Leyes de la termodinámica y equilibrio	5
2.1. Procesos cuasiestáticos	5
2.2. Leyes de la termodinámica	6
2.3. Condiciones de equilibrio	6
2.4. Transformadas de Legendre	7
2.5. Relaciones termodinámicas	9
3. Sistemas termodinámicos	10
3.1. Equilibrio de reacciones	10
3.2. Equilibrio de fases	13
3.3. Máquinas	15
3.4. Gases reales	18
3.5. Radiación de cuerpo negro	18

1. Parámetros termodinámicos

1.1. Temperature absoluta

fuelle: Reif, cap. 5.

- En resumen, de consideraciones estadísticas vimos que

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} \equiv \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}. \tag{1}$$

- Ahora formalizamos estas cantidades.

- Termómetro: sistema que interactúa solo térmicamente y para el cual existe un parámetro θ que varía significativamente cuando el sistema pierde o gana energía.
- Se puede calibrar el parámetro θ usando $T = PV/Nk$, por ejemplo.
- Escala de temperatura: el punto triple del agua corresponde a $P_t = 610,6$ Pa, y $T_t = 273,16$ K.

.3

- Para un gas ideal, usando $\Omega \propto (E - E_0)^{f/2}$, donde E_0 es la energía del nivel fundamental del gas, tenemos

$$\beta = \frac{f}{2(E - E_0)} = \frac{1}{kT}. \quad (2)$$

- Entonces, en el cero absoluto, cuando $T \rightarrow 0$, tenemos $E \rightarrow E_0$.
- También $S \rightarrow 0$, ya que hay 1 solo estado accesible al sistema (el nivel fundamental).

.4

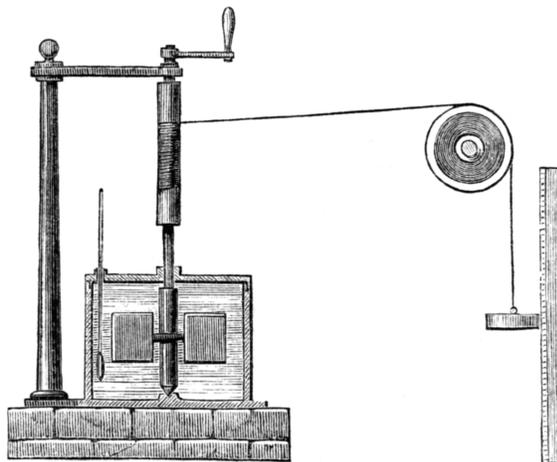
1.2. Calor y trabajo

Trabajo

- Conservación de la energía:

$$\Delta E = W + Q. \quad (3)$$

- Para medir trabajo usamos por ejemplo el dispositivo de Joule, con $\Delta E = E_f - E_i = W = mgh$. Conociendo W podemos medir $E(T)$.



- Una forma de trabajo para procesos infinitesimales es $dW = -PdV$.

.5

Calor

- Para medir calor, consideramos dos sistemas A y B en contacto con una pared diátermica, en que los parámetros macros de B no cambian (o sea $W = 0$ para B).
- Equipamos A de un termómetro, y le inyectamos energía en forma de trabajo, o sea $\Delta E_A = W$.
- Con el termómetro medimos ΔE_A , y conocemos W de manera que la conservación de la energía para el sistema total $A + B$ da el calor entregado a B :

$$Q = W - \Delta E_A. \quad (4)$$

.6

1.3. Capacidad calórica

- Definición capacidad calórica C_y :

$$C_y \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_y, \quad (5)$$

donde δQ es el calor recibido por el sistema, dT es el consecuente aumento de temperatura, e y es algún parámetro macro del sistema que se mantiene constante.

- Calor específico:

$$c_y \equiv \frac{C_y}{n}, \quad (6)$$

donde n es el número de moles o el número de partículas en el sistema.

- Si los parámetros externos (i.e. el volumen) se mantienen fijos, entonces $\delta W = 0$, y

$$C_y = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_y = \left. \frac{E}{dT} \right|_y = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_y. \quad (7)$$

.7

- Por ejemplo, a volumen constante,

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V. \quad (8)$$

- Para el gas ideal en un recipiente a volumen constante,

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (9)$$

.8

1.4. Entropía

- Consideramos un sistema A que solo interactúa con un reservorio. Vimos que el cambio de entropía de A que conlleva un pequeño intercambio de calor δQ es

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_x(T) \frac{dT}{T}, \quad (10)$$

y para darse este proceso es necesario que la temperatura del reservorio suba a $T + dT$.

- Vemos entonces que $S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} C_x(T) \frac{dT}{T}$.
- Si C_x es constante, entonces

$$S_b - S_a = C_x \ln \left(\frac{T_b}{T_a} \right). \quad (11)$$

- Vemos que para que dS y ΔS en Ecs. 10 y 11 sean finitos, es necesario que $\lim_{T \rightarrow 0} C_x(T) = 0$.

.9

Ejemplo: calor específico de los sólidos

- Concluimos que la equipartición de la energía, con $\frac{1}{2}kT$ por grado de libertad, no sirve cuando $T \rightarrow 0$.
- Ejemplo: Calor específico de los sólidos (Einstein 1905, ver cátedra).
 - Física clásica: $C_V = 3Nk$. Vemos que $\lim_{T \rightarrow 0} C_V \neq 0$.
 - Física cuántica:

$$C_V = \frac{3N(\hbar\omega)^2}{kT^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(-1 + e^{\frac{\hbar\omega}{kT}})^2}. \quad (12)$$

Vemos que $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$, y que $\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3Nk$.

.10

1.5. Funciones de estado

- Los parámetros macroscópicos $\{x_i\}_{i=1}^{\nu}$ que determinan completamente el estado macroscópico de un sistema termodinámico se llaman ‘funciones de estados’.
- Las ecuaciones que relacionan las variables de estados son las ecuaciones de estados.
- Un cambio infinitesimal en una función de estado $y(\{x_i\}_{i=1}^{\nu})$ se escribe

$$dy = \sum_i \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i. \quad (13)$$

- dy es un diferencial exacto. En cambio, δQ y δW no son diferenciales de funciones de estados de un sistema, dependen del proceso mientras que dy solo dependen del estado inicial y del estado final.
- En 3D, una manera de verificar si $\sum f_i dx_i$ es un diferencial exacto es comprobar que $\vec{\nabla} \times \vec{f} = 0$.

.11

- Se distinguen dos tipos de funciones de estados. Consideramos un sistema A compuesto de dos subsistemas A_1 y A_2 .
 - y intensivo: $y = y_1 = y_2$. Ejemplo: T, P, c_V .
 - y extensivo: $y = y_1 + y_2$. Ejemplo: V, E, N, C_V .
- Los parámetros intensivos no dependen del tamaño del sistema (# de partículas), mientras que los parámetros extensivos son proporcionales al tamaño.

.12

2. Leyes de la termodinámica y equilibrio

2.1. Procesos cuasiestáticos

- Para un proceso cuasiestático, $dS = \delta Q/T$. Si además el proceso es adiabático, $\delta Q = 0$, y $dS = 0$.
- Consideremos por ejemplo la expansión de un gas ideal en un recipiente adiabático.
 - Primero consideramos el proceso ‘brusco’: simplemente retiramos una partición de manera que el gas llene todo el volumen. Como $S = k \ln(\Omega)$ y $\Omega \propto V^N E^{3N/2}$ (ver Cap. A), $\Delta S = kN \ln(2)$ si $V_2 = 2V_1$.
 - En el proceso ‘lento’, expandimos el volumen con un pistón igualando la presión del gas, es decir solo aplicamos trabajo. Como $dE = \delta Q + \delta W = \delta W = -PdV$, mientras que $dS = 0$. En una expansión el sistema pierde energía.
- En un proceso cuasiestático y adiabático no cambia S , y por lo tanto Ω es constante: la ocupación de los niveles cuánticos no cambia.

.13

- Formalicemos el cálculo de dS en general, con $S = k \ln(\Omega)$. Consideramos $S(E, \{x_i\})$ en que los $\{x_i\}$ son parámetros externos, y en general $E(\{x_i\})$ mientras que los parámetros x_i son independientes entre ellos.
- Recordemos que $\Omega = \frac{d\Phi}{dE} \Delta E$, con $\Delta \mathcal{P}|_{\max} = 1$, y $\mathcal{P}(E) = \frac{d\Phi}{dE}$ ya que todos los estados son igualmente probables.
- Aplicando la regla de la cadena,

$$d \ln(\Omega) = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} (dE + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i). \quad (14)$$

- Entonces

$$dS = \frac{1}{T} (dE + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i). \quad (15)$$

- Identificamos $-dW = \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i$, de manera que $dE = TdS + dW$, con $dW = -PdV$ si $x_i = V$ (o sea en este caso $\frac{\partial E}{\partial x_i} = P$).

.14

2.2. Leyes de la termodinámica

1. Conservación de la energía:

$$\Delta E = W + Q$$

2. En un cambio de estado de un sistema aislado la entropía siempre aumenta

$$\Delta S \geq 0.$$

Para un proceso infinitesimal, $dS = \delta Q/T$.

3. Cero absoluto:

$$T \rightarrow 0, S \rightarrow 0$$

4. Entropía absoluta:

$$S = k \ln(\Omega)$$

.15

2.3. Condiciones de equilibrio

Entropía máxima vs. energía mínima

- Estudiamos el equilibrio de un sistema A compuesto por los subsistemas A_1 y A_2 , que interactúan mecánicamente y termalmente (es decir están separados por una pared diatérmica y móvil, como un pistón).
- El equilibrio corresponde al máximo de entropía para el sistema aislado A : $dS = dS_1 + dS_2 = 0$. Con energía total $E = E_1 + E_2$ y volumen total $V = V_1 + V_2$ constantes, expandimos $dE = TdS - PdV$ para concluir que $dS = 0$ corresponde a $T_1 = T_2$ y $P_1 = P_2$ (tarea).
- Llegamos a las mismas condiciones de equilibrio si consideramos energía mínima, $dE = 0$, con entropía total $S = S_1 + S_2$ y volumen total V constantes.
- ¿Por qué energía mínima y no máxima? Supongamos que E no es mínima en equilibrio. Podríamos extraer trabajo del sistema, y devolverlo en calor, manteniendo E Cte pero aumento $S \Rightarrow$ contradicción con S máx.

.16

- Alternativamente, consideramos (Greiner p84-85) el caso en que A_1 y A_2 intercambian $dE_1 = -dE_2$, pero $dE = \delta W_1$, mientras que $dE_2 = \delta W_2 + \delta Q_2$.
- Suponemos que $dE_2 = -\delta W_1 > 0$, o sea $\delta Q_2 = -\epsilon \delta W_1$. Una fracción de δW_1 se pierde en roce interno a A_2 , es decir una fracción del trabajo entregado a A_2 se disipa en calor.
- Como $\delta Q_1 = 0$, $dS_1 = 0$, y $dS_1 + dS_2 > 0$.
- \Rightarrow el proceso sigue espontáneamente hasta que A_1 ya no pueda entregar más trabajo, o sea cuando haya llegado al mínimo de energía.

.17

Sistemas con número de partículas variables

- La energía de un gas depende del número de partículas. En general, el ‘potencial químico’ μ es el cambio de energía asociado a incrementar en 1 el # de partículas a entropía y volumen constantes, o sea

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V}. \quad (16)$$

- Para el diferencial exacto de energía, tenemos

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (17)$$

- El equilibrio termodinámico entre dos sistemas A_1 y A_2 que pueden intercambiar calor, trabajo, y partículas, con $A = A_1 + A_2$ aislado, esta dado por $dS = dS_1 + dS_2 = 0$, lo que implica que $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ y $\mu_1 = \mu_2$.
- Para lograr el equilibrio, hay un aumento de entropía $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$, y manteniendo $E = E_1 + E_2$, $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ constantes,

$$d(S_1 + S_2) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1, \quad (18)$$

si $\mu_1 > \mu_2$, vemos que $dS \geq 0$ requiere que $dN_1 \leq 0$, y las partículas fluyen de una región de alto potencial a regiones de bajo potencial.

2.4. Transformadas de Legendre

- Para un función $f(x)$, $df = f'(x)dx \equiv p dx$.
- Con $g = f - xp$, $dg = p dx - x dp - p dx = -x dp$, y pasamos a una descripción en términos de p .
- g es la transformada de Legendre de f en p .

Entalpía

- La entalpía es $H = E + PV$, con $dH = dE + PdV + VdP = TdS + VdP$.
- $\Rightarrow H(S, P)$, pasamos de una descripción en V a una descripción en P .
- Condición de equilibrio para un sistema A en interacción adiabática con reservorio de presión A_r : $dS = 0$, $dP = 0$, $\Rightarrow dH = 0$.
- Otra manera de ver la entalpía como el potencial a minimizar para el equilibrio adiabático a P cte es que la energía total del sistema conjunto $A + A_r$ es constante, i.e. $d(E + E_r) = 0$:

$$d(E + E_r) = 0 = dE - P_r dV_r = dE + P_r dV = d(E + P_r V) = dH, \quad (19)$$

donde usamos que $V + V_r = \text{Cte}$.

- Ejemplo: entalpía del gas ideal (ver ejercicio 5.7 Reif). Consideramos un gas sometido a presión constante, por ejemplo con un pistón vertical con presión debida al peso de una masa.
- Si agregamos calor δQ al gas, la variación de energía del gas es $dE = \delta Q - PdV$, y

$$dH = d(E + PV) = \delta Q - PdV + d(PV) = \delta Q - PdV + PdV = \delta Q \text{ a } P \text{ constante.} \quad (20)$$

- En un proceso adiabático a P constante H se conserva (ej.: reacciones químicas en la atmosfera).
- La capacidad calorífica a P constante es

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \quad (21)$$

- Para el gas ideal, $H = E + PV = \frac{5}{2}NkT$, y $C_p = \frac{5}{2}NkT > C_v = \frac{3}{2}NkT$.

.22

Energía libre de Helmholtz

- La energía libre es $F = E - TS$, \Rightarrow

$$dF = -SdT - PdV. \quad (22)$$

- Las condiciones de equilibrio para un sistema A en contacto con A_r , un reservorio de T (o sea a T constante), y con V constante, corresponden a $dF = 0$.
- Alternativamente, la energía del sistema conjunto $A+A_r$ es constante:

$$0 = d(E + E_r) = dE + T_r dS_r, \quad (23)$$

y maximizando la entropía total, $d(S + S_r) = 0$, tenemos

$$dE - T_r dS = 0 \Rightarrow dF = 0. \quad (24)$$

- **tarea:** demostrar que $F = kT \ln Z$, con $Z = \sum_r \exp(-\beta E_r)$, en que la suma cubre todos los estados del sistema A .

.23

Energía libre de Gibbs

- La energía libre de Gibbs es $G = E - TS + PV$, \Rightarrow

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP. \quad (25)$$

- Vemos que $dG = 0$ a T y P constantes.
- En términos de un sistema A interactuando con un reservorio A_r de temperatura y presión,

$$d(E + E_r) = 0 \\ = dE - T_r dS + P_r dV = TdS - T_r dS - PdV + P_r dV = 0, \quad (26)$$

donde usamos $dE_r = T_r dS_r - P_r dV_r$, $dS_r = -dS$, y $d(v + V_r) = 0$.

.24

Gran potencial

- Para el gran potencial, $\Omega = E - TS + \mu N$,

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (27)$$

- $d\Omega = 0$ para un sistema en contacto con reservorio de T y partículas (equivalente a $\mu = \mu_r$).
- Para el sistema conjunto, sin intercambio de trabajo, y con $N + N_r$ constante.

$$\begin{aligned} d(E + E_r) &= 0 \\ &= dE + T_r dS_r + \mu_r dN_r = TdS - T_r dS + \mu dN - \mu_r dN = 0 \end{aligned} \quad (28)$$

.25

2.5. Relaciones termodinámicas

Relación de Euler

- Consideramos que una función es homogénea de orden n si

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (29)$$

- Ej. $f(x, y, z) = xy^2 + z^3 - 6x^4/y$ es homogénea de orden 3.
- Teorema:

$$nf(x_1, \dots, x_N) = x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_N \frac{\partial f}{\partial x_N}. \quad (30)$$

- Demo: diferenciar Ec. 29 con $\frac{\partial}{\partial \lambda}$ y tomar $\lambda = 1$.

.26

- Aplicación a la termodinámica: Las cantidades extensivas son homogéneas de orden 1,

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N). \quad (31)$$

- De la relación de Euler, tenemos

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N = TS - PV + \mu N. \quad (32)$$

- Una consecuencia es la relación de Gibbs-Duhem. Diferenciamos Ec. 31, i.e. expandimos dE , y comparamos con $dE = TdS - PdV + \mu dN$, para concluir que (tarea):

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0. \quad (33)$$

- Gibbs-Duhem implica que (T, P, μ) no son independientes.

.27

Transformaciones de variables

- También se suelen usar las ‘relaciones de Maxwell’ (de la termodinámica) para transformar variables.
- Ejemplo 1, energía:

$$dE = \left\{ \begin{array}{l} TdS \quad -PdV \quad +\mu dN \\ \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} dS \quad + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} dV \quad + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} dN \end{array} \right. , \quad (34)$$

Las derivadas cruzadas son iguales, por ejemplo

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} \right)_{V,N} , \quad (35)$$

y entonces tenemos una relación de Maxwell:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V,N} , \quad (36)$$

.28

- Aplicación: relación general entre C_P y C_V (ver Callen, ejercicio 7.3.2).

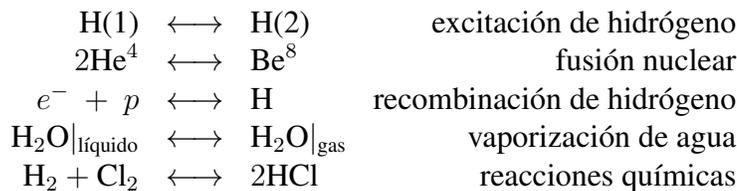
.29

3. Sistemas termodinámicos

3.1. Equilibrio de reacciones

Reacciones

- Ejemplos de reacciones:



- En general, escribir una reacción usando los coeficientes estequiométricos $\{\nu_a\}$,

$$\sum_{a=1}^A \nu_a x^a = 0, \quad (37)$$

donde A es el número total de especies en una reacción. Los coeficientes ν_a productos y reactantes tienen signo opuesto.

.30

Ley de Masa-Acción

- A constante T y P , obtenemos las condiciones de equilibrio minimizando el potencial de Gibbs, $G = E - TS + PV$,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{a=1}^A \mu_a dN_a = \sum_{a=1}^A \mu_a dN_a. \quad (38)$$

- Notando que las variaciones en el número de partículas siguen los coeficientes estequiométricos, $dN_1 : dN_2 : \dots : dN_A = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_A$,

$$\frac{dG}{dN_1} = \sum_a \mu_a \frac{dN_a}{dN_1} = 0, \quad (39)$$

y llegamos a la Ley de Masa-Acción:

$$\sum_{a=1}^A \mu_a \nu_a = 0. \quad (40)$$

.31

Ley de Masa-Acción para el gas ideal

- Apliquemos la Ley de Masa-Acción a gases ideales. Obtenemos la entropía relativa de un gas ideal es integrando $dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{V}dV$, y usando las ecuaciones de estado del gas ideal (**tarea**):

$$S(T, P) = Nk(s(T_o, P_o) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P} \right]), \quad (41)$$

En que Nks_o es la entropía de un estado de referencia (T_o, P_o) con mismo número de partículas N .

- El potencial químico del gas ideal está dado por una integración de Gibbs-Duhem (Ec. 33). Usando la relación de Euler (Ec. 31), se puede escribir (**tarea**):

$$\mu(P, T) = kT \left[\frac{\mu_o}{kT_o} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P} \right\} \right]. \quad (42)$$

.32

- En una mezcla de varios gases ideales, cada uno con presión parcial P_i , el potencial químico de una especie es

$$\mu_i(P_i, T) = kT \left[\frac{\mu_i(T_o, P_o)}{kT_o} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_o}{P_i} \right\} \right], \quad (43)$$

en que hemos introducido la presión parcial

$$\frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N} = X_i, \quad (44)$$

donde X_i es la fracción molar de la especie i , y $P = \sum_{i=1}^A P_i$.

- Notamos que, para la mezcla de gases ideales,

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P, T) + kT \ln(X_i). \quad (45)$$

Las soluciones diluidas también cumplen con Ec. 45, en ese caso se llaman “soluciones ideales”.

.33

- La ley de masa acción, Ec. 40 se escribe en términos de las presiones parciales, $\sum \nu_i \mu_i(P_i, T) = 0$, ya que por definición la presión de los gases ideales se calcula solo contando choques con las paredes. Usando Ec. 45 tenemos (tarea)

$$\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i} = K(P, T) = \exp \left[\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^A \nu_i \mu_i(P, T) \right]. \quad (46)$$

- Ejemplo: supongamos que partimos con $\{X_i\}_{i=1}^A$ arbitrarios. Si inicialmente $\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i} = K(P, T)$, el sentido de la reacción ocurre en dirección a aumentar $\prod_{i=1}^A X_i^{\nu_i}$, o sea disminuyendo los productos y aumentar los reactantes (suponiendo que K fue calculado con esa convención), es decir la reacción ocurre de derecha a izquierda.

.34

Calor de reacción

- En una reacción elemental, donde solo varía el número de partículas en cantidades iguales a los $\{\nu_i\}_{i=1}^A$,

$$\Delta G = \sum_{i=1}^A \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_i \Delta N_i, \quad (47)$$

y usando la definición de $K(T, P)$ en Ec. 46,

$$\Delta G = -kT \ln(K(T, P)). \quad (48)$$

- De $dG = -SdT - VdP + \sum \mu dN$, podemos calcular la variación de entropía, con

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N}, \quad \text{y} \quad (49)$$

$$\Delta S = - \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{P, N}. \quad (50)$$

.35

- El calor liberado en la reacción a P constante es $Q_p = \Delta H$. Pero con Ec. 49 y $H = G - TS$, una manejo simple da la relación de Gibbs-Helmholtz (tarea, ayuda: calcule $\partial(G/T)/\partial T$, Greiner Ej. 4.11),

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right). \quad (51)$$

- El calor liberado en una reacción es entonces

$$Q_P = -T \frac{\partial}{\partial T} (k \ln(K(P, T))). \quad (52)$$

.36

3.2. Equilibrio de fases

Regla de fases de Gibbs

- ¿Cuántas variables de estado se necesitan para caracterizar un sistema? Consideramos un sistema aislado compuesto por K distintas especies y p fases. Cada fase se puede describir como un subsistema (o sistema parcial), y escribimos la 1era ley para cada uno: $dE_i = T_i dS_i - P_i dV_i + \sum_{l=1}^K \mu_{il} dN_{il}$. $\Rightarrow E_{\text{total}}$ es una función de de $(K + 2)p$ variables extensivas.
- Condiciones de equilibrio:

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = T_2 = \dots = T_p \\ P_1 = P_2 = \dots = P_p \\ \mu_{11} = \mu_{21} = \dots = \mu_{p1} \\ \dots \\ \mu_{1K} = \mu_{2K} = \dots = \mu_{pK} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{equilibrio térmico} \\ \text{equilibrio mecánico} \\ \text{equilibrio químico, } K \text{ especies} \end{array}$$

- Tenemos $(p - 1)(K + 2)$ ecuaciones que permiten despejar $(p - 1)(K + 2)$ variables, luego el sistema queda determinado con solo $\boxed{K + 2}$ variables extensivas, independiente del número de fases.

.37

- Como una de las variables extensivas por fase (o sea p variable extensivas) caracteriza el tamaño de la fase, solo necesitamos

$$F = K + 2 - P \text{ variable intensivas.} \quad (53)$$

- Si además hay R reacciones químicas entre las K especies,

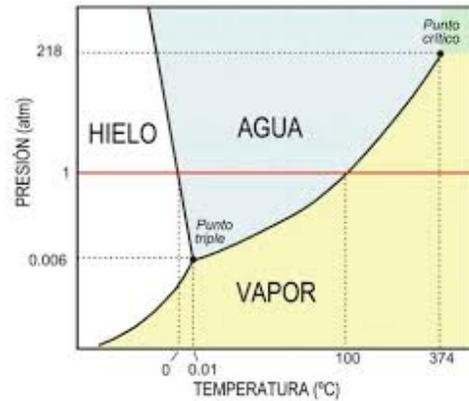
$$F = K + 2 - P - R. \quad (54)$$

Esta es la regla de fases de Gibbs.

.38

Ejemplos

- Para un solo gas, $K = 1$, $p = 1$, \Rightarrow 3 variables extensivas, por ejemplos S, V, N , y 2 variables intensivas, ej., $S/N, V/N$, o bien T, P (de Gibbs-Duhem, $\mu(T, P)$).
- Para equilibrio entre 2 fases, e.g. coexistencia de líquido y gas, solo se puede especificar 1 sola variable intensiva, por ejemplo T (las demás depende de T).
- Si hay 3 fases en equilibrio y 1 sola especie, entonces $F = 0$ y tenemos un 'punto triple'.



- Notar que en el dominio de una fase su potencial químico es inferior al de las otras, y el sistema pasa a esa fase para minimizar $G = \sum_{i=1}^p \mu_i N_i$.

.39

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- En coexistencia de 2 fases, por ejemplo líquido/vapor, tenemos $T_l = T_v$, $P_l = P_v$, $\mu_l = \mu_v$. Entonces, para un cambio dT en la curva de coexistencia, al cual corresponde un dP . Usando Gibbs-Duhem,

$$d\mu_l = - \overbrace{\frac{S_l}{N_l}}^{s_l} dT + \overbrace{\frac{V_l}{N_l}}^{v_l} dP \quad (55)$$

$$d\mu_v = - \overbrace{\frac{S_v}{N_v}}^{s_v} dT + \overbrace{\frac{V_v}{N_v}}^{v_v} dP \quad (56)$$

- Como en se debe mantener $\mu_l = \mu_v$, $d\mu_l = d\mu_v$, y llegamos a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_l - s_v}{v_l - v_v}. \quad (56)$$

- Ponemos $\Delta s = s_v - s_l = \Delta Q/T$, con $\Delta Q = L$ calor latente. Típicamente $v_v \gg v_l$, y Ec. 40 da

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{Tv_v}. \quad (56)$$

.40

- Aplicación al gas ideal: Usamos $P_v V_v = RT_v$ (para 1 mol), y

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{RT^2}. \quad (57)$$

- Integrando,

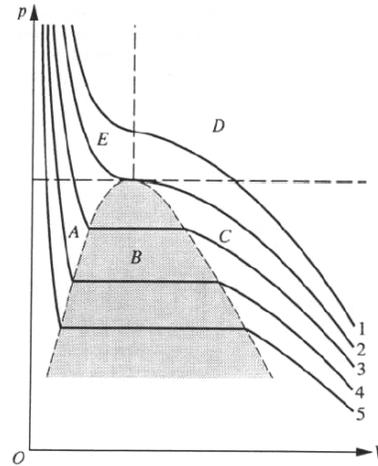
$$P = P_o \exp\left(-\frac{L}{RT}\right). \quad (58)$$

- Ejemplo: MANDL 8.5.1-8.5.2 (temperatura de ebulición arriba del Everest).

.41

Punto crítico

Consideremos la compresión isotermal del agua (ver Fig.). Al comprimir vapor de agua (partimos desde la derecha), si la isoterma cruza la región *B* (en el punto *C*), entramos en la curva de coexistencia de fase, donde solo se puede especificar una sola variable intensiva. Si *T* es constante, entonces *P* también es constante, y la compresión en coexistencia de fase es isobárica. Al salir en el punto *A*, toda el agua ya se condensó (i.e. fase líquida), y la presión aumenta vertiginosamente con la compresión. La isoterma 2 alcanza la región *B* en el ‘punto crítico’, donde $\Delta s = 0$, $L = 0$, y $\Delta v = 0$.



.42

Aplicaciones

- Presión Osmótica (Greiner; ver cátedra)
- Ley de Raoult (Greiner; ver cátedra)

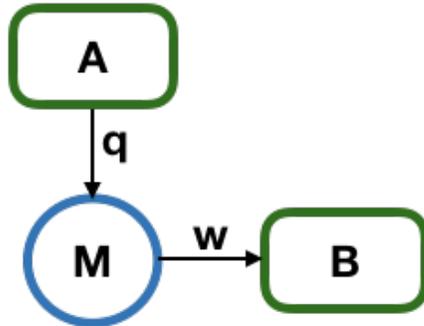
.43

3.3. Máquinas

- Ejemplos 2nda Ley, $W \rightarrow Q$:
 - Péndulo en un gas y transformación de trabajo en calor.
 - Experimento de Joule.
 - Un ser vivo encerrado en un sistema aislado no sobrevive, porque aumenta *S* y no se conserva la estructura biológica ordenada del animal.
- ¿Hasta qué punto es posible transformar energía interna en trabajo?
- ¿Hasta qué punto se puede pasar de una mezcla aleatoria de moléculas a un ser vivo?

.44

- Queremos pasar de un estado a a b con $\Delta S < 0$ para un sistema A en contacto con otro sistema A' . Obviamente $\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0$.
- Primero imaginamos una máquina, que vuelva a su estado inicial en cada ciclo, y que extraiga calor q de una fuente A para ejercer trabajo w en B (las letras en minúsculas corresponden a valores absolutos). Tenemos $\Delta S' = \Delta S_A = -q/T \leq 0$, por lo que falta un tercer sistema.



.45

- Un tercer sistema A' recibe las emisiones de calor q' de la máquina.
- Ahora la 2da ley se escribe

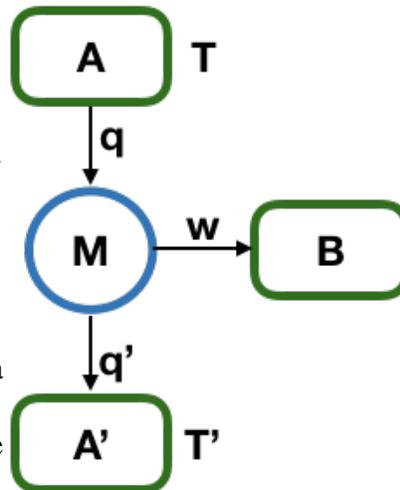
$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geq 0.$$

- La 1era ley aplicada a la máquina da $q - w - q' = 0$, y de la 2da ley,

$$\eta \equiv \frac{w}{q} \leq 1 - \frac{T'}{T},$$

donde hemos introducidos la eficiencia máxima de una máquina η .

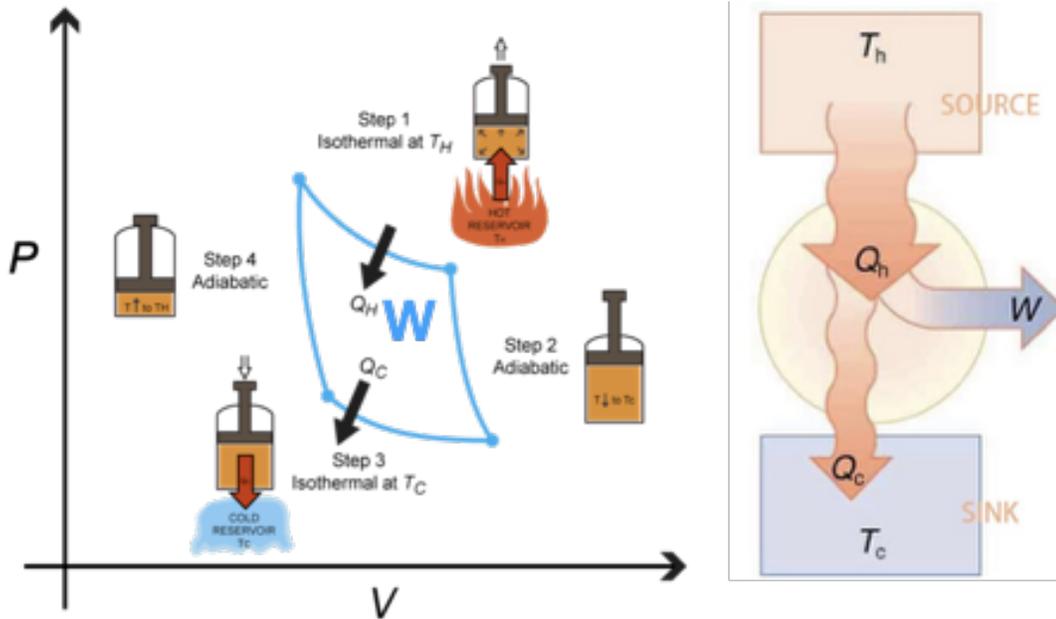
- Notar que es necesario que $T > T'$ para que $w > 0$.



.46

Ciclo de Carnot

- El ciclo de Carnot trabaja con un gas ideal en 4 tiempos, según se muestra en la Fig.. Tiene la eficiencia máxima, i.e. $\eta_C = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ (tarea).



Calor reducido

- Podemos ver la 2da ley desde el punto de vista de las máquinas. Siguiendo el desarrollo histórico, Clausius (1850) vió que en un ciclo de Carnot (tarea),

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (59)$$

y que todo proceso termodinámico cuasiestático y cíclico se puede descomponer en ciclos de Carnot,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \approx \sum_i \oint_{C_i} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (60)$$

- $\Rightarrow \frac{1}{T}$ es el factor integrando que permie pasar de un diferencial inexact δQ a un diferencia exacto $\delta Q/T$.
- Entonces Clausius propuso que $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$ es la diferencia de una función de estado, que llamó ‘calor reducido’.
- Para un sistema aislado y en equilibrio, $\delta Q = 0, \Rightarrow dS = 0$, que corresponde a un máximo por experiencia.

Ejemplos

- Ejemplos de máquinas:
 - Refrigerador, donde por diseño la fuente tiene temperatura inferior al medio, y por lo tanto hay que entregar trabajo a la máquina ($w < 0$).
 - Máquina de vapor (ver cátedra).
 - Síntesis bioquímica (ver Reif p305, sec. 7.7)

3.4. Gases reales

3.5. Radiación de cuerpo negro