

## 2. Relaciones formales.

# Algunos sistemas simples

### Relaciones:

1. Relación de Euler
2. Relación de Gibbs-Duhem
3. Obtención de la ec. Fundamental a partir de ecs. de estado
4. Sistema de 1 componente. Imposibilidad de obtener la ec. Fundamental a partir de una sola ec. de estado.
5. Derivadas de los parámetros extensivos:  $c_V$ ,  $c_P$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa_T$ ,  $\kappa_S$

### Sistemas simples:

6. Gas ideal "simple" (con  $c_V$ , y  $c_P = \text{ctes}$ ).
7. Fluido de van der Waals
8. Radiación electromagnética en una cavidad ("cuerpo negro")
9. Banda de goma
10. Sistemas magnéticos. Paramagnético clásico.
11. Mezcla de gases ideales "simples"

# 1. Relación de Euler

Parámetros extensivos: ( $U, S, V, N_j$ , etc). Si el sistema se hace doble de grande (o se tienen dos sistemas iguales) todos ellos se multiplican por 2. Aparte de  $U$  y  $S$  llamemos a los demás  $X_1, X_2, \dots, X_t$ .

Matemáticamente, para cualquier número  $\lambda > 0$ :

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

( $U$  es “función homogénea de primer grado”)

Derivando respecto a  $\lambda$

$$\frac{\partial U(\dots, \lambda X_k)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \sum_{k=1}^t \frac{\partial U(\dots, \lambda X_k)}{\partial(\lambda X_k)} \frac{\partial(\lambda X_k)}{\partial \lambda} = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

$$P_k \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial X_k} \right) \longrightarrow \boxed{TS + \sum_{k=1}^t P_k X_k = U(S, X_1, \dots, X_t)} \quad \text{Relación de Euler}$$

Ejemplo: sistema “simple”:  $U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r$

Representación entrópica:  $S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu_1}{T} N_1 - \dots - \frac{\mu_r}{T} N_r$

## 2. Relación de Gibbs-Duhem

Diferenciando la relación de Euler  $U = TS + \sum_{k=1}^t P_k X_k$

Se tiene:  $dU = TdS + SdT + \sum_{k=1}^t P_k dX_k + \sum_{k=1}^t X_k dP_k$

Por otra parte era (definición de parámetros intensivos):  $dU = TdS + \sum_{k=1}^t P_k dX_k$

Restando:  $SdT + \sum_{k=1}^t X_k dP_k = 0$  **Relación de Gibbs-Duhem**

Sistema simple de un componente:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \Rightarrow d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP = -sdT + vdP$$

Integrando **permite obtener  $\mu$  en función de los demás parámetros intensivos, salvo por una constante de integración**

En general un sistema **“SIMPLE”** de  $r$  componentes tiene  $r+1$  grados de libertad termodinámicos (más adelante veremos la regla de las fases de Gibbs para sistemas no tan simples).

### 3. Ecuaciones de estado

Por fijar ideas (es análogo para otros casos), consideremos un sistema “simple” de un solo componente

Hay 3 parámetros intensivos:  $(T, P, \mu)$  y 4 extensivos:  $(U, S, V, N)$

De la ecuación fundamental  $U = U(S, V, N)$

Se obtienen las tres ecuaciones de estado, simplemente derivando:

$$1) \quad T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = T(S, V, N) \quad 2) \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = P(S, V, N) \quad 3) \quad \mu = - \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = \mu(S, V, N)$$

Hay 4 ecuaciones: despejando podemos obtener una ecuación que contenga 4 parámetros a voluntad, pero cada una de ellas no contiene tanta información como la fundamental

**Problema inverso:** ¿Cuántas ecuaciones de estado (obtenidas de medidas experimentales) necesitamos para conocer la ec. Fundamental?

## Respuesta:

1) Si conocemos las 3 (todas en un caso general) ecuaciones de estado la relación de Euler nos da la ec. fundamental

2) Si conocemos 2 (todas menos una) ecuaciones de estado, integrando la relación de Gibbs-Duhem nos da la tercera, salvo una constante de integración, que muchas veces es irrelevante.

Después aplíquese 1)

3) Si conocemos 1 (todas menos dos) ecuaciones de estado no se puede obtener la ecuación fundamental

## Ejemplo:

La ec fundamental de un sistema "simple" es:  $U = A \frac{S^4}{NV^2}$

a) Obtener la ecuaciones de estado. b) Obtener una relación entre  $T, P, V$  y  $N$ . c) Reconstruir la ec fundamental a partir de las 3 ec. de estado. d) A partir de 2

**Solución:**

a) Ec. estado térmica:  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = 4A \frac{S^3}{NV^2} \quad (1)$

Ec. estado mecánica:  $P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = 2A \frac{S^4}{NV^3} \quad (2)$

Ec. estado química:  $\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = -A \frac{S^4}{N^2V^2} \quad (3)$

b) Eliminamos  $S$  usando (1) y (2): hacemos  $(1)^4/(2)^3$

$$\frac{T^4}{P^3} = \frac{256A^4 \frac{S^{12}}{N^4V^8}}{8A^3 \frac{S^{12}}{N^3V^9}} = 32A \frac{V}{N}$$

c) Es evidente usando (1), (2) y (3) mediante la rel. De Euler:

$$U = TS - PV + \mu N = 4A \frac{S^3}{NV^2} S - 2A \frac{S^4}{NV^3} V - A \frac{S^4}{N^2V^2} N = A \frac{S^4}{NV^2}$$

c) Usando sólo (1) y(2) (no conocemos (3) ni la fundamental)

Rel. de Gibbs-Duhem  $d\mu = -sdT + vdP$

Necesitamos  $s$  y  $v$  que obtenemos de (1) y (2)

$$(1) \quad T = 4A \frac{S^3}{NV^2} = 4A \frac{S^3}{NV^2} \frac{N^2}{N^2} = 4A \frac{s^3}{v^2}$$

$$(2) \quad P = 2A \frac{S^4}{NV^3} = 2A \frac{S^4}{NV^3} \frac{N^3}{N^3} = 2A \frac{s^4}{v^3}$$

Con estas dos ecuaciones podemos eliminar  $s$ , y  $v$  en función de  $T, P$  para sustituir arriba y que quede una ec. diferencial que contenga sólo  $T, P$  y sus diferenciales.

Como ya teníamos antes haciendo  $(1)^4/(2)^3$  sale:  $\frac{T^4}{P^3} = 32Av \Rightarrow v = \frac{1}{32A} \frac{T^4}{P^3}$

Por otra parte, haciendo  $(1)^3/(2)^2$  sale:  $\frac{T^3}{P^2} = 16As \Rightarrow s = \frac{1}{16A} \frac{T^3}{P^2}$

Llevándolo a la rel. De Gibbs-Duhem sale  $d\mu = -\frac{1}{16A} \frac{T^3}{P^2} dT + \frac{1}{32A} \frac{T^4}{P^3} dP$

Dado que  $\mu$  es una función de estado la parte de la derecha debe ser una diferencial exacta (el diferencial de una función de  $T$  y  $P$ )

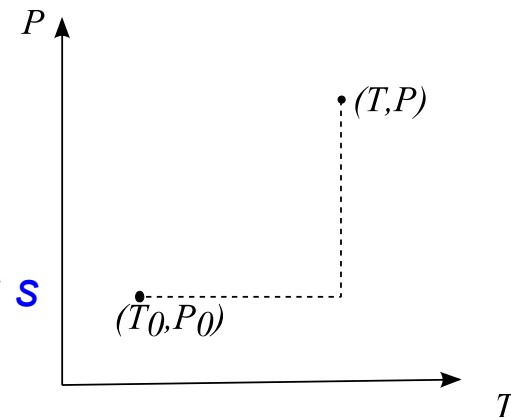
En este caso es obvio que 
$$d\mu = -\frac{1}{16A} d\left(\frac{T^4}{P^2}\right) \Rightarrow \mu = -\frac{1}{16A} \frac{T^4}{P^2} + cte \quad (4)$$

La *cte* se puede fijar dando un valor arbitrario (o cero) a una presión y temperatura predeterminadas  $T_0$  y  $P_0$ .

Si el  $d\mu$  no fuera tan obvio, siempre es posible integrar primero a  $P = cte$  y luego a  $T = cte$ , ya que la integral no depende del camino por el que se realiza.

Es decir, que si se sustituye  $s(T,P)$  y  $v(T,P)$  en la relación de Gibbs-Duhem, se obtiene, integrando a lo largo del camino dibujado:

$$\mu = \mu_0 - \int_{T_0}^T s(T, P_0) dT + \int_{P_0}^P v(T, P) dP$$



Finalmente se puede sustituir  $T, P$  en función de  $v = V/N$  y  $s = S/N$  y llevar  $\mu$  a la relación de Euler



Por último si (a partir de experimentos) sólo conocemos una ec de estado, por ejemplo (1), intentemos reconstruir la ec fundamental

Tenemos 
$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v,N} = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = 4A \frac{s^3}{v^2} \quad (1)$$

Queremos obtener  $u(s, v)$

La solución más general de (1) es 
$$u(s, v) = \int 4A \frac{s^3}{v^2} ds + f(v) = A \frac{s^4}{v^2} + f(v)$$

Donde  $f(v)$  es una función cualquiera de  $v$ . Dicho de otro modo, todas las diferentes ecuaciones fundamentales que se obtienen tomando distintas  $f(v)$  dan lugar a la misma ecuación de estado (1).

No solamente la que enuncia el ejercicio.

**¡¡NECESITAMOS AL MENOS 2 EC DE ESTADO!!**

## 4. Imposibilidad de construir la ec. Fundamental a partir de la energía dada en función de parámetros intensivos

A veces podemos expresar sencillamente la energía en función de parámetros extensivos e intensivos. Sin embargo eso NI ES la ecuación fundamental ni ésta se puede obtener (normalmente) de ahí.

Una ecuación equivalente a la fundamental pero que contenga parámetros intensivos se puede obtener mediante la técnica matemática de las **TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE**, que se verá más tarde.

**Ejemplo:** la energía de un sistema de un componente se escribe en función de la temperatura como  $U = cNRT$  (siendo  $c$  y  $R$  constantes conocidas). Comprobar que es imposible obtener la ec fundamental ni la presión.

$$\frac{u}{cR} = T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad \text{Para un valor de } v \text{ dado: } ds_v = cR \frac{du}{u} \Rightarrow s(u, v) = cR \ln u + f(v)$$

Siendo  $v$  una función **arbitraria** de  $v$

$$P = T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = T f'(v) \quad \text{Es la forma más general que puede tener la presión si la energía depende sólo de } T \text{ (para el g.i. } f'(v) = R/v)$$

## 5. Derivadas interesantes de los parámetros extensivos (no son constantes normalmente)

Capacidad calorífica a  $V = \text{cte}$   $c_V \equiv \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v > 0$

Capacidad calorífica a  $P = \text{cte}$   $c_P \equiv \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \geq c_V$

Coef. de expansión térmica volumétrico  $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \gg \leq 0$

Compresibilidad isoterma  $k_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} > 0$

Compresibilidad adiabática  $0 < k_S \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} \leq k_T$

RELACIONES ENTRE ELLOS:

$$c_P - c_V = \frac{Tv\alpha^2}{k_T}$$

$$k_T - k_S = \frac{Tv\alpha^2}{c_P}$$

Las relaciones y las desigualdades se demostrarán más tarde

## 6. Algunos sistemas sencillos: El gas ideal simple (g.i.)

El gas ideal es un sistema teórico formado por partículas **puntuales**, **sin fuerzas entre ellas** y que se mueven caóticamente chocando elásticamente entre ellas y con las paredes, según las leyes de la **Mecánica Clásica**.

Su ecuación fundamental y el resto de propiedades se obtienen mediante la Física Estadística Clásica (Teoría Cinética)

Históricamente ( $\approx 1800$ ), mucho antes del conocimiento de las moléculas y de la Física Estadística se estudiaron gases reales, cuyo comportamiento se aproxima mucho al teórico de gas ideal, especialmente cuando la densidad es pequeña ( $v$  grande)

**Ecuaciones de estado:**

$$(1) \quad PV = NRT \quad (\text{Boyle, Charles, Gay-Lussac, Avogadro, ...})$$
$$U = Nf(T) \quad (\text{Porque se observa que } c_V \text{ no depende de la presión})$$

**Por ahora** consideraremos solamente un caso más simple aún y frecuente en que  $c_V$  es independiente también de  $T$ , es decir:

$$(2) \quad U = cNRT \quad (R = N_A k_B = 8.3145 \text{ J/mol.K} = \text{cte universal de los gases})$$

El valor de  $c$  (número puro) es  $3/2$  para gas monoatómico,  $5/2$  para diatómico,  $6/2$  para poliatómico.

$c_V$  en gases reales es casi constante a bajas temperaturas (digamos  $T < 500$  K) cuando el efecto de las vibraciones moleculares (no considerado) casi no se nota.

## Ecuación fundamental

Otro procedimiento, más sencillo aún, en este caso:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv = \frac{cR}{u} du + \frac{R}{v} dv$$

Integrando:

$$s = s_0 + cR \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

Para  $N$  moles:

$$S = Ns_0 + cNR \ln \frac{U}{Nu_0} + NR \ln \frac{V}{Nv_0}$$

$v_0$  es el volumen molar de cualquier gas ideal a una presión  $P_0$  y temperatura  $T_0$  dadas (ej. C. N.  $P_0 = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T_0 = 273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ ,  $v_0 = 22.4$  litros)

$u_0$  es la energía molar a  $P_0$  y  $T_0$  dadas. Es una cte arbitraria si no hay posibilidad de reacciones químicas.

$s_0$  es la entropía molar a  $T_0$  y  $P_0$ . Su valor correcto puede medirse y también se deduce mediante la F.E.Q. (Sackur y Tetrode, 1912) . Ver Callen, 16.73, pág 373.

Para muchas aplicaciones es irrelevante.

## ¿Quién “gana”, el gas ideal o el Postulado III ?

*La entropía (como la temperatura) tiene un valor positivo y definido de manera unívoca, ya que  $S(T=0, V, N)=0$ . Así pues, no se le puede añadir una constante arbitraria (sí a la energía).*

Si se tienen medidas de  $c_v$  se puede obtener  $S$  haciendo: 
$$s(T, v) = \int_0^T \frac{c_v(T, v)}{T} dT$$

Sin embargo esta integral diverge para un gas ideal “simple” en que  $c_v = \text{cte}$

También la ecuación fundamental diverge en  $T = 0$ . En efecto, sustituyendo  $u$  en función de  $T$  se obtiene:

$$s(T, v) = s_0 + \ln(cR) + cR \ln \frac{T}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0} \rightarrow -\infty \quad \text{si } T \rightarrow 0$$

**La explicación:**

- 1) Los gases reales se apartan del comportamiento ideal cerca del cero absoluto:  
**Todos se licúan o solidifican.**
- 2) Aunque se descubriese un gas en que las partículas sean verdaderamente puntuales y no interactuantes, no seguiría las leyes de la Mecánica Clásica (la entropía clásica está definida salvo una constante arbitraria), sino de la **Mecánica Cuántica** a bajas temperaturas, cuando la longitud de onda de *de Broglie* se haga parecida a las distancias intermoleculares.

## 7. El fluido de van der Waals simple

El fluido de van der Waals (1873) es otro sistema teórico que pretende aproximarse a los gases reales mejor que el gas ideal, para grandes densidades.

Sus bases atómico-moleculares son:

- 1) Está compuesto por partículas esféricas de volumen finito, no despreciable, de modo que una cierta parte del volumen es inaccesible a las moléculas (dos moléculas no pueden estar a menor distancia que su diámetro)
- 2) Se atraen con una fuerza que deriva de un potencial  $-cte/r^6$  (justificación mecano-cuántica sin explicación clásica)
- 3) Cada molécula puede ocupar al azar cualquier lugar del volumen no excluido (hipótesis de campo medio)

Ecuaciones de estado:

$$(1) \quad u = cRT - \frac{a}{v}$$

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

$a, b, c$  = ctes características de cada gas

$a$ : depende de la fuerza atractiva entre las moléculas ( $-a/v$  es la energía potencial media si se cumple 3)

$b$ : volumen excluido =  $4 N_A V_{mol}$ ,  $V_{mol}$  = volumen de una molécula

$c$ : igual que en el gas ideal

## Algunas características

- 1) De muchos modelos teóricos de gases es el segundo más simple, después del g.i.
- 2) Describe los gases reales a grandes densidades mucho mejor que el modelo de gas ideal, pero tampoco perfectamente (v.d.W. es sólo un modelo teórico).
- 3) Predice la condensación a líquido y la existencia de un punto crítico
- 4) No predice la formación de un sólido porque un sólido contradice abiertamente la hipótesis 3 anterior. Con las mismas fuerzas, pero sin suponer campo medio, sí se predice la formación del sólido a baja  $T$  y la estructura cristalina que tienen los “gases” nobles.
- 5) Es un modelo de Física Estadística **Clásica** y no cumple el postulado III.
- 6) En la ec. de estado mecánica es muy difícil despejar  $v$ . Se suele hacer numéricamente. **Ver en la web el programa vdW**

**Ecuación fundamental**  $ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv = \frac{1}{T} \left( cRdT + \frac{a}{v^2} dv \right) + \left( \frac{R}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \right) dv$

Simplificando e Integrando:  $s = s_0 + cR \ln T + R \ln(v - b)$

Sustituyendo  $T$  en función de  $u$  y  $v$ :

$$s = s_0 + cR \ln \left( \frac{u}{cR} + \frac{a}{v} \right) + R \ln(v - b)$$



## 8. Radiación electromagnética (gas de fotones)

Se trata de aplicar la termodinámica al campo electromagnético existente dentro de una cavidad cuyas paredes está a una temperatura  $T$ .

Los fotones como partículas se pueden considerar como un gas con alguna característica especial:

- 1) Se rigen por las leyes de la Mecánica Cuántica Relativista
- 2) Su velocidad es fija: la de la luz, por lo que no están localizados en ningún sitio: un fotón es una onda EM con  $\omega$  y  $\mathbf{k}$  dados, con la mínima cantidad de energía posible,  $E = \hbar\omega$  y momento  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .
- 3) Son continuamente absorbidos y emitidos por las paredes: el número no puede fijarse sino que viene impuesto por las condiciones de equilibrio (distribución de Bose-Einstein): El número de fotones no es un parámetro extensivo independiente. (Los 2 únicos son  $S$ ,  $V$ )
- 4) Los fotones no interactúan entre sí. En este sentido es un gas ideal, aunque cuántico y relativista cuyas ecuaciones de estado son diferentes del g.i. clásico.

## Ecuaciones de estado

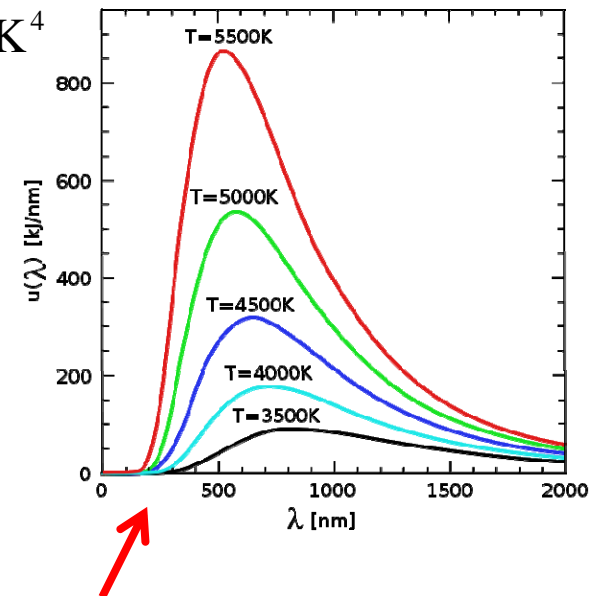
- \* Obtenidas a partir de experimentos de J. Stefan (1879), W. Wien (1893) etc.
- \* Inexplicables con la Física Estadística Clásica (Raileigh-Jeans)
- \* Explicadas por Planck (1900), que introdujo por primera vez el concepto de cuantificación en la Física Estadística

$$(1) \quad U = bVT^4 \quad b = \frac{\pi^2 k_B^4}{15h^3 c^3} = 7.5647 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{K}^4$$

$$(2) \quad P = \frac{U}{3V}$$

## Ecuación fundamental

Rel Euler:  $S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V = \frac{4}{3}b^{1/4}U^{3/4}V^{1/4}$



Ley de radiación de Planck que da la densidad de energía (número de fotones) de cada longitud de onda a distintas temperaturas

## 9. Banda de goma

Es un polímero (como los plásticos), en que las moléculas son largas cadenas que están plegadas. Cuando se tira de los extremos se despliegan, a lo que se debe su gran elasticidad.

### Ecuaciones de estado

$$U = cL_0T$$
$$\Gamma = bT \frac{L - L_0}{L_1 - L_0}$$

$b, c = \text{ctes}$ ,  $L_0$  longitud en ausencia de tensión,  
 $L_1 = \text{límite elástico}$

Parámetros extensivos:  $U, L$  (longitud)  
Parámetros intensivos:  $T, \Gamma$  (fuerza de tracción)

### Ecuación fundamental

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\Gamma}{T} dL = \frac{cL_0 dU}{U} - \frac{bT(L - L_0)}{T(L_1 - L_0)} dL$$

Integrando:

$$S = S_0 + cL_0 \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b(L - L_0)^2}{2(L_1 - L_0)}$$

# 10 Sistemas magnéticos.

## Trabajo de magnetización

Consideremos primero como sistema una espira con momento magnético  $\mathbf{m}$  (espira de área  $\mathbf{a}$  y corriente  $i_2$ ) situada en el punto  $\mathbf{r}$ , dentro de un solenoide por el que circula una corriente  $i_1$ .

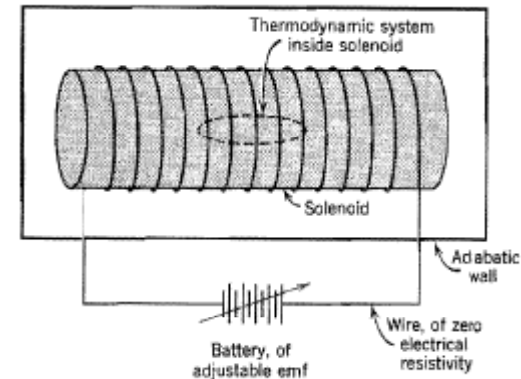
Nos planteamos el problema de cuánto **trabajo realizan las baterías que alimentan el solenoide si cambia  $m$ .**

Sea  $\mathbf{B}_e(\mathbf{r}) = \mathbf{b}(\mathbf{r})i_1$  el campo magnético externo, que existiría en  $\mathbf{r}$  si no hubiera material magnético. (Ej:  $B = \mu_0 ni$  en un solenoide infinito).

$\mathbf{b}$  es su valor cuando  $i_1 = 1$  A, es un vector dependiente de la geometría del solenoide, pero no de  $i_1$ .

Según la ley de Faraday, la potencia suministrada por la batería (con el signo correcto: aporta trabajo si  $\Phi_1$  aumenta) es:

$$\frac{dW_{mag}}{dt} = i_1 \frac{d\phi_1}{dt} \Rightarrow dW_{mag} = i_1 d\phi_1$$



El flujo del campo externo que atraviesa la espira pequeña es

$$\phi_2 = \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}(\mathbf{r}) i_1 \cdot \mathbf{a} = M_{12} i_1 \Rightarrow M_{12} = \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}$$

Por otra parte la teoría del magnetismo muestra que  $M_{12} = M_{21}$ , por tanto el flujo a través del solenoide es

$$\begin{aligned} \phi_1 &= L_1 i_1 + M_{21} i_2 \Rightarrow d\phi_1 = L_1 di_1 + M_{21} di_2 \\ &= L_1 di_1 + \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a} di_2 = L_1 di_1 + \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{m} \end{aligned}$$

Si multiplicamos por  $i_1$ , el primer término es el cambio en la energía magnética del solenoide vacío ( $U_{mag,1} = L_1 i_1^2 / 2$ ), que no consideramos parte de nuestro sistema (pero hay autores que sí lo hacen), debido a la autoinducción del mismo.

**El segundo término es el trabajo realizado por la fuente externa al cambiar el momento magnético de la espira pequeña.** Este trabajo es independiente de la causa por la que existe el momento magnético  $\mathbf{m}$  (fuentes internas de corriente, a veces a escala atómica) ya que se debe al cambio del flujo que atraviesa el solenoide al cambiar  $\mathbf{m}$ .

$$dW_{mag} = i_1 d\phi_1 = i_1 \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{m} = \mathbf{B}_e(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{m}$$

# Sistema magnético extenso

Sea  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) \equiv d\mathbf{m}/dV$  la magnetización

El flujo producido en el solenoide por cada volumen infinitesimal se suma, por lo que el trabajo total se obtiene simplemente poniendo  $d\mathbf{m}$  en lugar de  $\mathbf{m}$  e integrando sobre el volumen del sistema

$$dW_{mag} = \int_{sistema} \mathbf{B}_e(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{m} = \int_{sistema} \mathbf{B}_e(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{M}(\mathbf{r}) dV$$

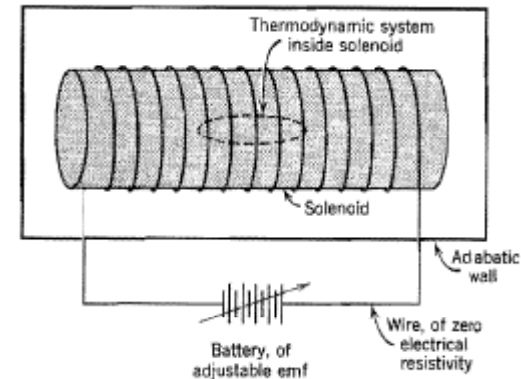
Donde  $d\mathbf{M}(\mathbf{r})$  es la variación en un intervalo de tiempo de la magnetización del punto  $\mathbf{r}$  y  $dV$  un pequeño volumen infinitesimal

El momento magnético total es  $\mathbf{I} = \int_{sistema} \mathbf{M}(\mathbf{r}) dV$

Por simplicidad, sólo vamos a considerar casos en que  $\mathbf{B}_e$  y  $\mathbf{M}$  sean uniformes y paralelos (pero la generalización es obvia)

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + B_e dI$$

La ec. Fundamental termodinámica depende de 4 parámetros extensivos



$$dW_{mag} = B_e dI$$

## Ecuaciones termodinámicas

Incluyendo las demás contribuciones, el incremento infinitesimal de energía entre dos estados de equilibrio es

$$dU = dQ + dW_{mec} + dW_{quim} + dW_{mag} = TdS - PdV + \mu dN + B_e dI$$

Se cumple pues que:  $B_e = \left( \frac{\partial U}{\partial I} \right)_{S,V,N}$

La ec. Fundamental termodinámica depende de 4 parámetros extensivos:

$$U = U(S, V, N, I)$$

La relación de Euler:  $U = TS - PV + \mu N + B_e I$

La relación de Gibbs-Duhem:  $SdT - VdP + Nd\mu + IdB_e = 0$

**Ejemplo simple** de sistema magnético: sólido paramagnético clásico con  $P = 0$  y  $V = \text{cte}$  (simple pero no frecuente en sólidos reales)

$$U = NRT_0 \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right)$$

## 11. Mezcla de gases ideales de $c_V = \text{cte}$

Las propiedades de la mezcla se obtienen (lo mismo que para un solo gas) mediante la Física Estadística Clásica y dan las siguientes **ec. de estado**:

a) Dado que las moléculas no interactúan (no se ejercen fuerzas entre sí ni a las de otro gas) la energía total es la suma de la de todos los gases separados a la misma temperatura:

$$U = \sum_{j=1}^r N_j (u_{j0} + c_j RT) = \sum_{j=1}^r N_j u_{j0} + \left( \sum_{j=1}^r N_j c_j \right) RT$$

\* Como toda energía, está definida salvo una constante ya que lo que cuenta son los cambios. Las **constantes**  $u_{0j}$  son arbitrarias (se pueden elegir, o hacer cero a voluntad) si no hay posibilidad de reacciones entre los gases.

\* Son **relevantes si puede haber reacciones**. En ese caso dan cuenta del cambio de energía que se produce en una reacción química (debido a las diferentes energías de enlace dentro de cada molécula) cuando moléculas de unos componentes reaccionan formando otros componentes distintos.

\* Normalmente se eligen los valores de  $u_{0j}$  para los elementos químicos (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>...) a una  $T_0$  y  $P_0$  dadas ( $T_0 = 298.15$  K y  $P_0 = 1$  atm, **condiciones standard**) y se determinan experimentalmente las de los compuestos (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>,...) a partir de la medida del calor de reacción.



b) Dado que las moléculas de todos los gases son puntuales, la existencia de uno no restringe en nada las posibles posiciones que pueden ocupar las de otro gas. Además en FECl la distribución de velocidades es la misma siempre (Maxwell) y depende sólo de la temperatura.

Así pues la entropía de la mezcla de varios gases ideales en equilibrio a una temperatura  $T$  y ocupando un volumen total  $V$  es la suma de las que tendría cada gas por separado ocupando él sólo todo el volumen (**Teorema de Gibbs**)

$$S = \sum_{j=1}^r N_j s_{j0} + \left( \sum_{j=1}^r N_j c_j \right) R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \sum_{j=1}^r N_j R \ln \left( \frac{V}{N_j v_0} \right)$$

Aquí  $v_0$  es igual para todos los gases ideales ( $v_0 = RT_0/P_0$  = volumen específico a  $T_0$  y  $P_0 = 22.4$  litros si se toma  $P_0 = 1$  atm y  $T_0 = 273.15$  K, **condiciones normales**,  $v_0 = 24.47$  litros si se toman condiciones standard) y la entropía también está definida salvo una constante arbitraria ya que el gas ideal es un modelo teórico de Física Estadística Clásica.  $s_{0j}$  es el valor arbitrario que le damos a  $T_0$  y  $P_0$ .

La **ecuación fundamental** se obtiene fácilmente despejando  $T$  en a) y llevándola a b). Es fácil pero más tarde obtendremos otra equivalente y más útil.

Sea  $N$  el número total de moles:  $N = \sum_{j=1}^r N_j$

Definimos la **facción molar**  $x_j$  del componente  $j$  como:  $x_j = \frac{N_j}{N} = \frac{N_j}{\sum_{j=1}^r N_j}$

(O también en % molar,  $100 x$ )

Obviamente  $\sum_{j=1}^r x_j = 1$  Y también  $N_j = Nx_j$

## Entropía de mezcla

La entropía total se puede escribir separando el volumen común  $V = vN$  y en función de las  $x_j$  (ejercicio: obtener la expresión)

$$S = \sum_{j=1}^r N_j s_{j0} + N \left( \sum_{j=1}^r x_j c_j \right) R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + NR \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) - NR \sum_{j=1}^r x_j \ln x_j$$

El último término ( $>0$  ya que las  $x_j < 1$ ) se llama **entropía de mezcla** y es el incremento de entropía que se produce cuando mezclamos dos gases distintos a la misma temperatura y densidad (densidad molar =  $1/v$ ) o presión.

Por ejemplo, es el incremento de entropía que se produce si abrimos una puerta entre dos habitaciones que contienen gases distintos a la misma temperatura y presión y esperamos a que se mezclen. (positivo, luego proceso irreversible).

## Presiones parciales

Es fácil probar que el gas ideal multi-componente cumple la misma ecuación de estado clásica de Boyle que un gas ideal uni-componente

$$PV = NRT$$

Ejercicio: demostrarlo (sugerencia: hacer la derivada parcial de  $S$  respecto de  $V$  a  $T$  y  $N_j$  ctes. Dado que  $U$  depende sólo de  $T$  y  $N_j$  entonces  $T, N_j$  ctes  $\Rightarrow U = \text{cte}$ )

Se define **presión parcial** del componente  $j$ ,  $P_j$  como la presión que ejercería si estuviese él solo ocupando todo el volumen y a la misma temperatura.

Obviamente:  $P_j V = N_j RT \quad \forall j$       Y sumando las ecuaciones:  $P = \sum_{j=1}^r P_j$

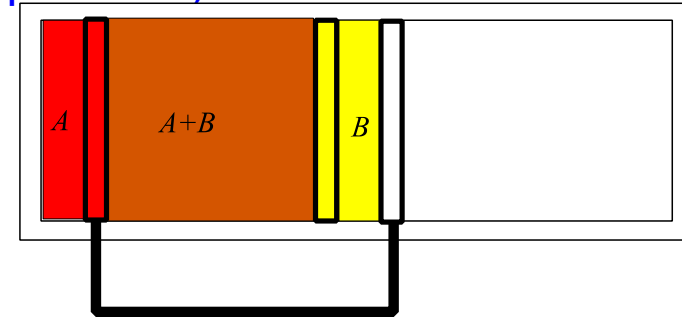
Esto sólo se cumple para gases ideales y es esencial que  $U$  total sólo dependa de  $T$  y  $N_j$ .

No se cumple por ejemplo para gases de van der Waals e incluso no se cumpliría en el caso raro de una mezcla de dos gases ideales por separado pero que las moléculas de uno atraen a las del otro (y no a las del mismo gas).

## ¿Demostración? del teorema de Gibbs

Aparte de Físico-Estadísticamente, se puede “demostrar” (??, Callen dixit) mediante un “gedankenexperiment” (experimento pensado).

Se tiene un cilindro cerrado con una pared en su mitad impermeable al gas A (rojo en la figura), pero permeable al B (amarillo en la figura). Las dos paredes móviles están unidas por una barra rígida. La de la izquierda es permeable sólo al gas A y la de la derecha es impermeable. El conjunto está en contacto térmico con una fuente de calor a temperatura constante  $T$ .



Inicialmente la barra está desplazada totalmente a la izquierda de modo que los dos gases A y B están mezclados en el lado izquierdo. Movemos casiestáticamente las dos paredes acopladas (la figura muestra un instante intermedio) hacia la derecha hasta que finalmente todo el gas A queda en la izquierda pero todo el gas B está a la derecha.

Nos preguntamos cuál es el trabajo realizado y el incremento de entropía

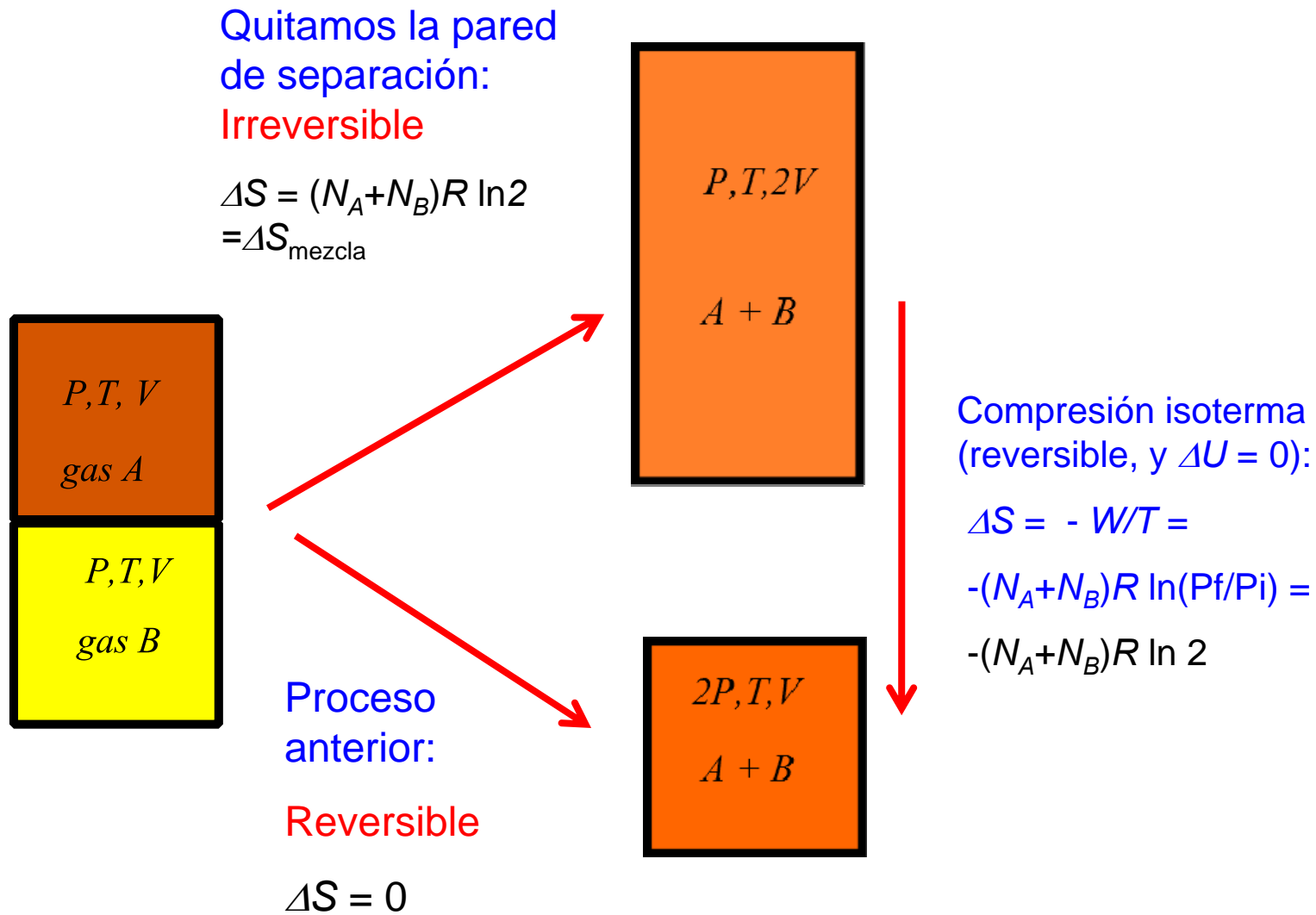
**Respuestas:**

- \*  $\Delta U = 0$  ( $U(T) \Rightarrow U = \text{cte}$ )  $\Rightarrow W = -Q = -T\Delta S$
- \* Hay cuatro espacios: 1  $\Rightarrow$  gas A, 2  $\Rightarrow$  mezcla A+B, 3  $\Rightarrow$  B, 4  $\Rightarrow$  vacío
- \* Sean  $P_A$ ,  $P_B$  las presiones parciales de los gases en la mezcla,  $P_2 = P_A + P_B$
- \* Condiciones de equilibrio:  $\mu_{A1} = \mu_{A2}$  y  $\mu_{B2} = \mu_{B3} \Rightarrow P_1 = P_A$ ,  $P_3 = P_B$
- \* Fuerza sobre el artilugio:  $F = \text{Área} \cdot [P_1 - P_2 + P_3] = \text{Área} \cdot [P_A - (P_A + P_B) + P_B] = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

El argumento para demostrar  $\Delta S = 0$  es una falacia ya que usa propiedades asumidas de la mezcla de gases ideales, lo que se pretendía demostrar.

Simplemente muestra una forma práctica de separar dos gases sin realizar trabajo, lo que podría parecer imposible

# Mezcla reversible e irreversible de gases ideales



## Paradoja de Gibbs

La paradoja de Gibbs consiste en que si se mezclan dos gases distintos a la misma presión y temperatura hay un aumento finito de entropía (independientemente de cuáles son los gases) **pero no si son iguales**. ¿Qué pasa si son “casi iguales”, por ejemplo si las moléculas son exactamente iguales excepto porque su masa se diferencia en un 0.01 %?

### Respuestas:

- 1) La Termodinámica o la Física Estadística no consideran distintos ni siquiera microscópicamente los estados en que dos partículas idénticas se intercambian.
- 2) Las moléculas se rigen por la Mecánica Cuántica y no pueden ser “casi” iguales. O lo son exactamente o son muy diferentes. Ej.: isótopos de un mismo elemento.
- 3) Podríamos imaginar objetos que se rigen exactamente por la Mecánica Clásica, por ejemplo un conjunto de bolas de tenis amarillas y otras rojas rebotando en las paredes de una habitación. Un sistema rigurosamente clásico no está obligado a cumplir necesariamente el Postulado II, de modo que en circunstancias especiales puede no cumplirlo. Maxwell describió un procedimiento (el “**demonio de Maxwell**”) para separar las bolas de los dos tipos sin realizar trabajo y conservando el volumen total.