

SISTEMAS EJEMPLO:

GAS IDEAL SIMPLE : desde el punto de vista termodinámico un gas ideal está caracterizado por dos ecuaciones de estado:

$$PV = NRT$$

Ecuación de estado mecánica.

$$U = cNRT$$

Ecuación de estado térmica.

donde c es una constante y R es la “constante universal de los gases”
 $R = N_A k_B = 8.1344 \text{ J/mol K}$.

Desde el punto de vista microscópico un gas ideal es un conjunto de partículas que cumplen las siguientes propiedades:

- No ocupan volumen (partículas puntuales).
- No interaccionan entre sí.

Para gases monoatómicos (He, Ar, ..) $c = 3/2$, diatómicos (O₂, NO) $c = 5/2$ en un rango de temperatura y $c = 7/2$ a más altas.

Usando las ecuaciones de estado en la representación entrópica

$$\frac{1}{T} = cR \left(\frac{N}{U} \right) = \frac{cR}{u} \qquad \frac{P}{T} = R \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{R}{v}$$

podemos usar la ecuación de Gibbs-Duhem (en su forma entrópica)

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right) \qquad \text{y sustituyendo las ec. de estado}$$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u \times \left(-\frac{cR}{u^2}\right) du + v \times \left(-\frac{R}{v^2}\right) dv = -cR \frac{du}{u} - R \frac{dv}{v}$$

e integrando

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -cR \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0}$$

ahora tenemos las 3 ecuaciones de estado entrópicas (salvo la constante de integración). Podemos encontrar la relación fundamental sustituyendo en la ecuación de Euler:

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \left(\frac{\mu}{T}\right)N$$

y sustituyendo las ec. de estado:

$$S = Ns_0 + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right] \quad s_0 = (c + 1)R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0$$

otra forma equivalente de obtener la relación fundamental:

$$ds = \left(\frac{1}{T}\right) du + \left(\frac{P}{T}\right) dv \quad \Rightarrow \quad ds = c \left(\frac{R}{u}\right) du + \left(\frac{R}{v}\right) dv$$

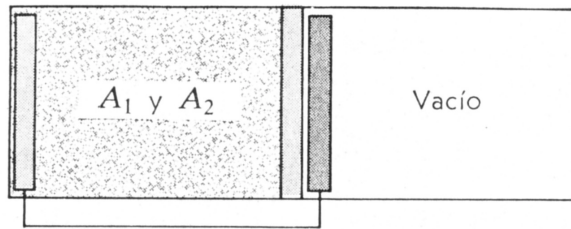
$$s = s_0 + cR \ln \left(\frac{u}{u_0}\right) + R \ln \left(\frac{v}{v_0}\right)$$

GAS IDEAL SIMPLE MULTICOMPONENTES: una forma sencilla de escribir la ecuación fundamental es hacerlo de forma paramétrica (donde la variable paramétrica es la temperatura).

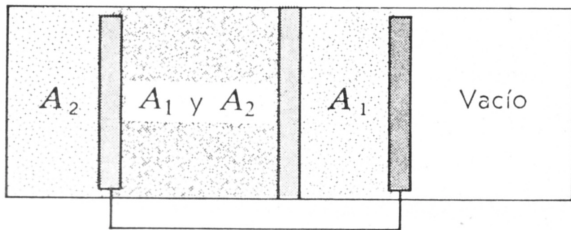
$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R \ln \left(\frac{V}{N_j v_0} \right)$$

$$U = \left(\sum_j N_j c_j \right) RT$$

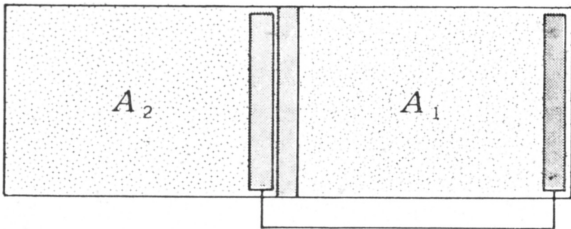
Teorema de Gibbs: *La entropía de una mezcla de gases ideales es la suma de las entropías que cada gas tendría si él solo ocupara todo el volumen a temperatura T .*



(i) Estado de equilibrio inicial



(k) Estado de equilibrio intermedio



(f) Estado de equilibrio final

FIG. 16-2. Separación isotérmica reversible de dos gases perfectos inertes.

El proceso cumple las siguientes condiciones:

-Se realiza cuasiestáticamente.

-No hay rozamiento.

-Se mantiene a $T = \text{cte}$.

Consecuencias:

-Las presiones en las paredes móviles son iguales (ver problemas 13 y 14). Luego $W = 0$.

- $T = \text{Cte}$ luego $\Delta U = 0$.

-Entonces $T\Delta S = 0$ $S_f = S_i$.

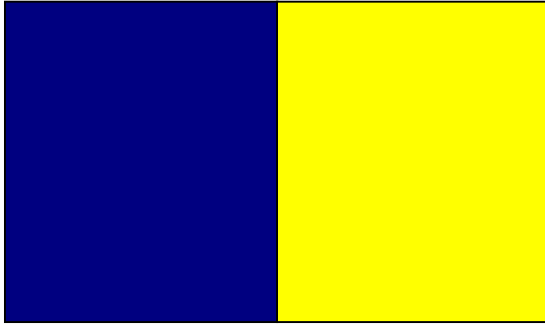
Si expresamos la relación fundamental de otra forma encontramos:

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{Nv_0} - R \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N}$$

(sumando y restando el último término)

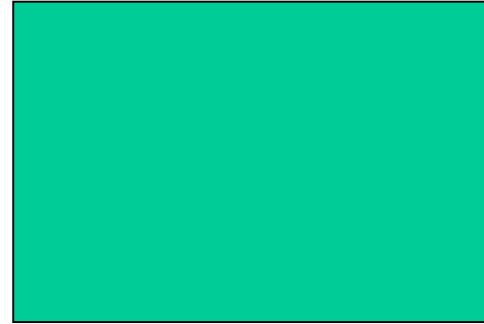
El último término se denomina “entropía de mezcla” y *representa la diferencia de entropías entre una mezcla de gases y la de una colección de gases separados cada uno a la misma temperatura y a la misma densidad de la mezcla original* $N_j / V_j = N / V$ (y por tanto a la misma presión que la mezcla original).

Paradoja de Gibbs: cual es el cambio de entropía que se produce al mezclar dos gases distintos ? Tomemos un mol de Helio y un mol de Neón.



P,T,V

P,T,V



P,T,V

Aplicando la fórmula anterior

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= -R(1 \ln \frac{1}{2} + 1 \ln \frac{1}{2}) \\ &= 2R \ln 2. \end{aligned}$$

Pero si los gases son idénticos: $\Delta S = 0 !!$

FLUIDO DE VAN DER WAALS (J.D. van der Waals, 1873) : propone una modificación de la ecuación de estado (mecánica) de los gases que tenga en cuenta el tamaño de las moléculas y su interacción.

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

La desviación de la ecuación del gas ideal se justifica cualitativamente (microscópicamente):

-Las moléculas ocupan un tamaño b , por lo que el volumen accesible a cualquier molécula queda reducido en Nb .

-Las moléculas interaccionan entre sí por lo que la presión disminuye. Las interacciones son proporcionales al número de pares de partículas.

Para tener una descripción completa del fluido necesitamos obtener una la ecuación de estado térmica. Vamos a “deducirla”:

Reescribimos la ecuación de VdW:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v - b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T}$$

debemos encontrar otra ecuación de estado de la forma $1/T = f(u, v)$; con estas dos ecuaciones podemos integrar

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

Para poder integrar esta ecuación ds debe ser una diferencial perfecta y se debe cumplir

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right)_v$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u &= \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T} \right)_v \\ &= -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right)_v \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial(1/v)} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial(u/a)} \left(\frac{1}{T} \right)_v \end{aligned}$$

Una posibilidad es:

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v}$$

Esta ecuación junto con la primera constituyen las ecuaciones del fluido ideal de van de Waals

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2 + av}$$

Con estas dos ecuaciones de estado se puede integrar la relación fundamental molar y da :

$$S = NR \ln[(v - b)(u + a/v)^c] + Ns_0$$

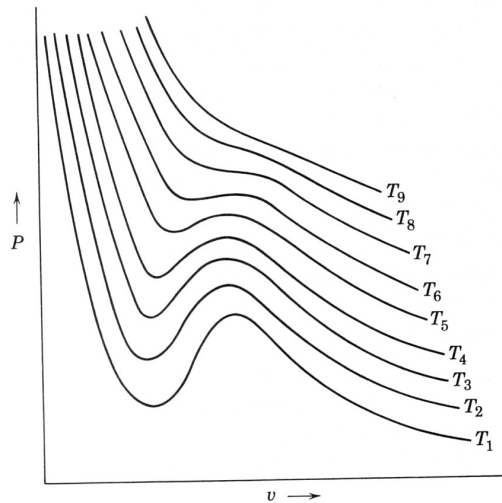


FIGURE 9.8
van der Waals isotherms (schematic). $T_1 < T_2 < T_3 \dots$

TABLE 3.1
Van der Waals Constants and Molar Heat
Capacities of Common Gases^a

Gas	a ($\text{Pa}\cdot\text{m}^6$)	b (10^{-6}m^3)	c
He	0.00346	23.7	1.5
Ne	0.0215	17.1	1.5
H ₂	0.0248	26.6	2.5
A	0.132	30.2	1.5
N ₂	0.136	38.5	2.5
O ₂	0.138	32.6	2.5
CO	0.151	39.9	2.5
CO ₂	0.401	42.7	3.5
N ₂ O	0.384	44.2	3.5
H ₂ O	0.544	30.5	3.1
Cl ₂	0.659	56.3	2.8
SO ₂	0.680	56.4	3.5

^a Adapted from Paul S. Epstein, *Textbook of Thermodynamics*, Wiley, New York, 1937.

Expansión del virial:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \left(1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \right)$$

RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA: si las paredes de una vasija vacía se mantienen a temperatura T , tenemos un “depósito” en equilibrio de radiación electromagnética (o dicho de otra forma, un “gas de fotones”). Termodinámicamente, este sistema está descrito por las ecuaciones de estado

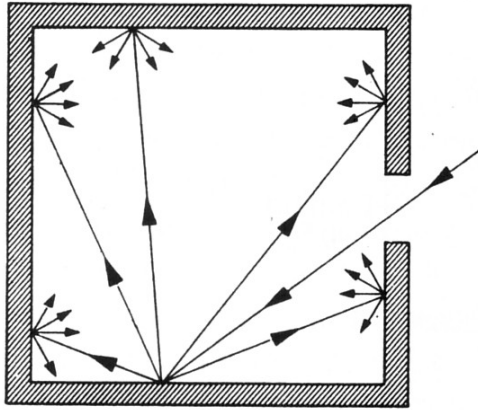


FIG. 17-6.—Una pequeña abertura en las paredes de una cavidad es, con gran aproximación, un receptor completo de energía radiante.

$$U = bVT^4$$

$$P = \frac{U}{3V}$$

Ley de Stefan-Boltzmann

donde $b = 7.56 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3\text{K}^4$. Notad que **las ec. estado no dependen de N** (el # de fotones no se conserva !!). Por tanto, tenemos la descripción completa del sistema termodinámico.

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V$$

$$\frac{1}{T} = b^{1/4} \left(\frac{V}{U} \right)^{1/4}$$

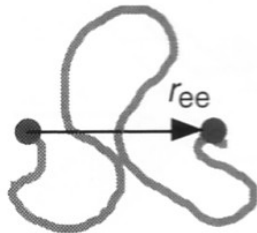
$$S = \frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{3} b^{1/4} \left(\frac{U}{V} \right)^{3/4}$$

LA CINTA DE CAUCHO (modelo termodinámico de polímero):

Consideremos una cinta elástica de caucho que consiste en un puñado de moléculas polimérica de cadena larga. Las variables extensivas termodinámicas relevantes son: Longitud (L) y Energía (U) y las correspondientes variable intensivas Tensión (T) y Temperatura (T).

small r_{ee} , many configurations



(a)

large r_{ee} , few configurations



(b)

Hechos experimentales:

- A $L = Cte$ la tensión T *aumenta* con la temperatura.
- La energía U es independiente de la longitud L .

Podemos proponer las siguientes ecuaciones de estado:

$$U = cL_0T$$

$$\mathcal{F} = bT \frac{L - L_0}{L_1 - L_0}, \quad L_0 < L < L_1$$

estas ecuaciones cumplen la condición de compatibilidad de las ec. de estado.

$$\frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{1}{T} \right)_U = \frac{\partial}{\partial U} \left(-\frac{\mathcal{F}}{T} \right)_L$$

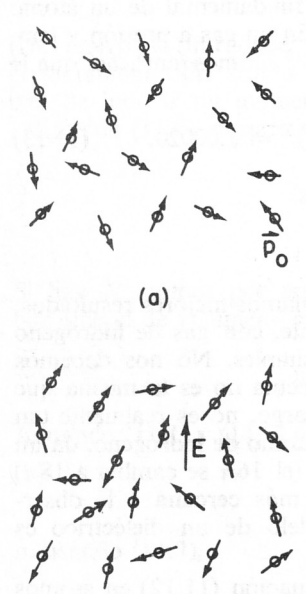
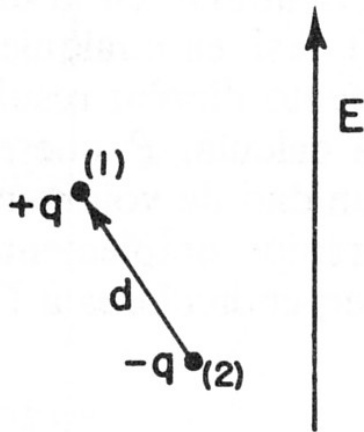
$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mathcal{F}}{T} dL = cL_0 \frac{dU}{U} - b \frac{L - L_0}{L_1 - L_0} dL$$

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

SISTEMAS ELÉCTRICOS Y MAGNÉTICOS: las sustancias que nos interesa estudiar pueden presentar contribuciones a la energía por su carácter eléctrico (poseen momento dipolar) y/o magnético (momento magnético). Tenemos que ampliar el conjunto de variables extensivas de nuestros sistemas.

$P \equiv$ momento dipolar o polarización.

$I (M) \equiv$ momento magnético o imanación.



Al aplicar un campo los momentos se orientan en la dirección del campo

Al aplicar un campo eléctrico E (magnético B), cuasiestáticamente, cambio la P (I) de mi sistema realizando un trabajo.

$$dW_E = \vec{E}d\vec{P}, \quad dW_M = \vec{B}d\vec{I}$$

La relación fundamental es ahora $U = U(S, V, I_x, I_y, I_z, N)$ para el sistema magnético (para el eléctrico $U = U(S, V, P_x, P_y, P_z, N)$). Aparece un parámetro intensivo (que identificamos con el campo externo) y otra nueva ecuación de estado dada por

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

La ecuación de Euler queda

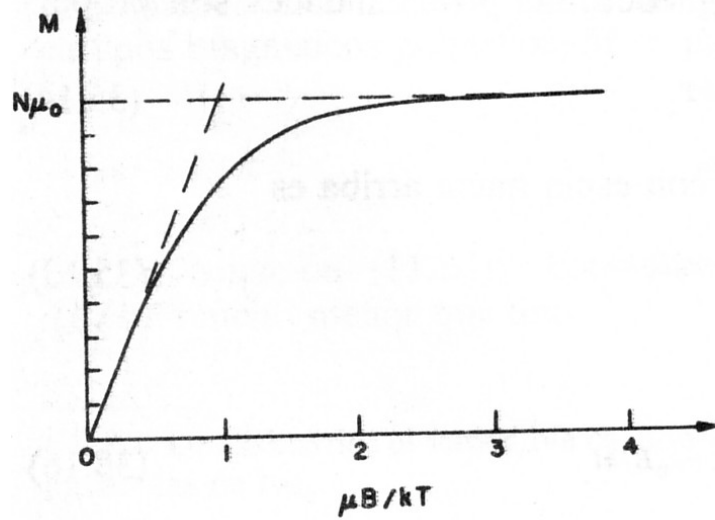
$$U = TS - PV + B_e I + \mu N$$

y la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$S dT - V dP + I dB_e + N d\mu = 0$$

Para un sistema paramagnético

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



I (B)

CAPACIDAD CALORÍFICA MOLAR Y OTRAS DERIVADAS:

Las primeras derivadas de la relación fundamental proporcionan información relevantes a las condiciones de equilibrio. Las segundas derivadas proporcionan información sobre las propiedades de los sistemas y son, a menudo, del más directo interés físico. Para sistemas “no magnéticos” el conjunto básico de derivadas son sólo 3:

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Coefficiente de Expansión Térmica

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Compresibilidad Isoterma

$$c_P \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$$

Capacidad Calorífica Molar (P=cte)

Otras derivadas interesantes son:

$$\kappa_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$$

Compresibilidad adiabática

$$c_v \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

Capacidad Calorífica Molar (V=cte)

Veremos que para estas derivadas:

$$c_P = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T}$$

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{Nc_P}$$