

Clase 4



Corolario 8)

Cuando un sistema sobrelleva un proceso cíclico

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

(Desigualdad de Clausius)

Corolario 9)

Si el ciclo es reversible \Rightarrow

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0$$

Una nueva función de estado !!!! la ENTROPIA

Entropía de un sistema aislado

Si un sistema aislado se encuentra en un estado tal que para todo posible proceso espontáneo que lo saque de él requiere $\Delta S < 0$ entonces debe permanecer en este estado \Rightarrow este es el estado de equilibrio y es el de ENTROPIA MÁXIMA

$$[\Delta S]_{\text{espontáneo}} \geq 0$$

Funciones homogéneas

$F(\lambda x)$ es homogénea para todo $\lambda \Rightarrow$

$$F(\lambda x) = g(\lambda)F(x)$$

Donde $g(\lambda)$ será tal que

$$g(\lambda) = \lambda^p$$

Entonces

$$F(\lambda x) = \lambda^p F(x)$$

Ecuacion Fundamental de la Termodinamica

Sea un sistema para el que la Entropia es extensiva (escala con N) y es aditiva

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda(S(E, V, N))$$

Es decir es una funcion homogenea de 1^{er} orden, entonces podemos hacer

$$\frac{d}{d\lambda}(\lambda S) = S = \left[\frac{\partial S}{\partial \lambda E} \right] \frac{d}{d\lambda}(\lambda E) + \left[\frac{\partial S}{\partial \lambda V} \right] \frac{d}{d\lambda}(\lambda V) + \left[\frac{\partial S}{\partial \lambda N} \right] \frac{d}{d\lambda}(\lambda N)$$

Quedando

$$S = \left[\frac{\partial S}{\partial \lambda E} \right] E + \left[\frac{\partial S}{\partial \lambda V} \right] V + \left[\frac{\partial S}{\partial \lambda N} \right] N$$

En el caso de proceso reversible tenemos

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda E} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda V} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda N} = \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{-\mu}{T}$$

Resulta entonces

$$TS = E + PV - \mu N$$

De donde

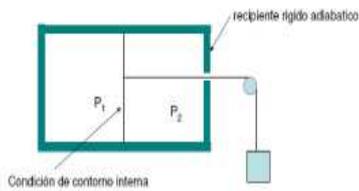
$$TdS + dTS = dE + dPV - d\mu N + PdV - \mu dN$$

Pero

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

$$dT S = dPV - d\mu N$$

La Energia interna



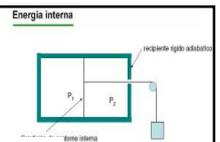
$$\Delta E = Q - W + \mu \Delta N$$

En este sistema planteamos en general

$$W = \int PdV + W_{\text{otro}}$$

Con W_{otro} es el trabajo distinto del trabajo de volumen

Sea un proceso reversible



$$Q = \int TdS$$

Pero para el proceso asociado con la figura

$$Q = 0 \quad \Delta V = 0 \quad \Delta N = 0$$

Entonces

$$[(\Delta E)_{S,V,N}]_{\text{otro}} = -W_{\text{otro}}$$

Luego este trabajo se acumula en E y entonces actua como un potencial

Si ahora el proceso es irreversible pero a S , V y N constantes
 Atencion, S es la del sistema de interes que no podra estar aislado sino que debera estar en contacto con otro sistema que le transfiera calor.

La ecuacion sera ahora

$$[\Delta E]_{irr} < \int TdS - \int PdV + W_{otro} + \mu\Delta N \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Entonces

$$[(\Delta E)_{S,V,N}]_{irr} < -W_{otro}$$

Entonces no guararda todo el trabajo.

En particular si el $W_{otro} = 0 \Rightarrow$ y en general

$$[(\Delta E)_{S,V,N}] \leq 0$$

Entonces tenemos que para sistema a $[S, V, N]$ en ausencia de otras formas de trabajo, si para toda transicion espontanea solo es posible $[(\Delta E)_{S,V,N}] > 0$ entonces no se puede salir de ese estado, entonces

A $[S, V, N]$ constantes en el equilibrio E es MINIMO

$E_{S,V,N}$ es minima en equilibrio

$S_{E,V,N}$ es maxima en equilibrio

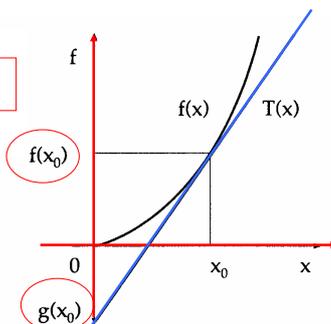
Potenciales Termodinamicos

Transformada de Legendre

Sea una funcion de una sola variable

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx = p(x)dx$$

Diferenciable para todo x



El objetivo es encontrar una nueva funcion de la variable

$$p(x) = \frac{\partial}{\partial x} f(x) = f'(x)$$

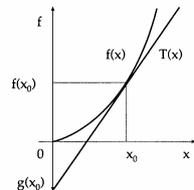
que contenga la misma informacion que $f(x)$

O sea una funcion $g(p)$ que pueda calcular en forma no ambigua a partir de $f(x)$ y *viceversa*

Para tal fin y tomando en cuenta la figura hacemos

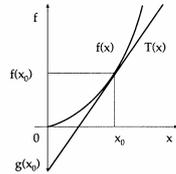
$$T(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0)$$

Que es la ecuacion de la tangente en el punto de interes (x)



De aqui escribimos

$$g(x_0) = f(x_0) - x_0 f'(x_0)$$



La funcion $g(x)$ es la llamada transformada de Legendre de $f(x)$

$$g = f - xp \quad ; \quad p = \frac{\partial f}{\partial x}$$

O sea que $g(x)$ es la funcion que da las intersecciones de las tangentes con el eje y

Esta funcion solo depende de $p(x)$

Si diferenciamos

$$dg = df - p dx - x dp$$

reemplazando $df = p dx$

$$dg = -x dp$$

Luego g depende solo de p

Para calcular $g(p)$ explicitamente necesitamos despejar x de

$$g(x) = f(x) - x f'(x)$$

junto con

$$p = f'(x)$$

Pero entonces es necesario poder hacer

$$x = f^{-1}(p)$$

O sea encontrar la inversa

Con lo que resulta

$$g(p) = f(f^{-1}(p)) - f^{-1}(p)p$$

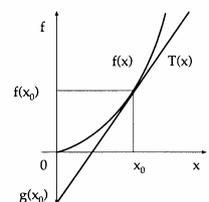
De donde resulta que la transformada de Legendre es unica si $f'(x)$ es monotona (para que tenga inversa)

Entonces es posible reconstruir f

$$f(p) = g(p) + xp$$

con

$$x = -g'(p)$$



Como $f'(x)$ es estrictamente monotonamente la función inversa $x = f^{-1}(p)$ es estrictamente monotonamente y la solución de los anteriores es única, y entonces se puede reobtener $f(x)$

La generalización a varias variables es inmediata, sea $f(x,y)$

entonces

$$df = p(x,y)dx + q(x,y)dy$$

Donde

$$p(x,y) = \left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_y \quad \text{y} \quad q(x,y) = \left[\frac{\partial f}{\partial y} \right]_x$$

y entonces podemos escribir

$$g(x,y) = f(x,y) - xp$$

Con

$$\begin{aligned} dg &= df - p dx - x dp = p dx - q dy - p dx - x dp = \\ &= q dy - x dp \end{aligned}$$

y se deben satisfacer las condiciones de invertibilidad lo cual impone fuertes restricciones, aunque también se puede restringir el espacio a la región de invertibilidad

Que es la transformada de Legendre de una función homogénea?

Sea

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y)$$

Sea

$$e(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$$

Entonces la transformada de Legendre de f es:

$$g(e(x, y), y) = f(x, y) - x(e(x, y))$$

Como f es una función homogénea generalizada

$$\begin{aligned} e(\lambda^a x, \lambda^b y) &= \left(\frac{\partial f(\lambda^a x, \lambda^b y)}{\partial \lambda^a x} \right)_y = \\ &= \lambda \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \frac{\partial x}{\partial \lambda^a x} = \lambda \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \frac{1}{\lambda^a} \\ &= \lambda^{1-a} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y = \lambda^{1-a} e(x, y) \end{aligned}$$

O sea que

$$\lambda^a e(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda e(x, y)$$

Entonces, usando que

$$g(e(x,y),y) + x(e(x,y)) = f(x,y)$$

Entonces, haciendo un simple cambio de coordenadas

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = g(e(\lambda^a x, \lambda^b y), \lambda^b y) + \lambda^a x(e(\lambda^a x, \lambda^b y))$$

que lo reescribimos como

$$\lambda f(x,y) = g(\lambda^{1-a} e(x,y), \lambda^b y) + \lambda^a x \lambda^{1-a} e(x,y)$$

o tambien (reagrupando)

$$g(\lambda^{1-a} e(x,y), \lambda^b y) = \lambda f(x,y) + x \lambda e(x,y) = \lambda g(e(x,y), y)$$

o tambien

$$g(\lambda^{1-a} e(x,y), \lambda^b y) = \lambda f(x,y) + x \lambda e(x,y) = \lambda g(e(x,y), y)$$

O sea que tenemos otra homogenea como resultado de la transformada de legendre!!!!!!!!!!!!!!!

Entonces si tomo una diferencial exacta que sea una funcion homogenea y le aplico la transformada de legendre obtengo otra funcion del mismo tipo.

Nuevas Funciones de Estado

Tomamos como base la Energia

$$dE = Tds - pdV$$

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

Recordemos que dado

$$dP = Mdx + Ndy$$

Con $M = \partial P / \partial x$ y $N = \partial P / \partial y$,

Construimos

$$R = P - x \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_y = P - xM$$

Helmhotz

La energia libre de Helmholtz se define como

$$A = E - TS$$

O sea que se corresponde con

$$dA = dE - Tds - SdT$$

recordando a dE

$$dA = Tds - pdV - Tds - SdT = -SdT - pdV$$

Luego es atractiva en los casos en que T y V son constantes

Hagamos las cosas usando Helmholtz

propiedades de Helmholtz

La forma mas general de escribir la diferencial de A es

$$dA \leq -SdT + YdX + \sum_j \mu_j dN_j$$

Donde YdX representa el trabajo y que para un gas es $-pdV$.

Tambien consideramos la variacion del numero de particulas

Hacemos nuevamente el calculo de ΔA

$$\Delta A \leq -\int SdT + \int YdX - \Delta W_{free} + \sum_j \int \mu_j dN_j$$

Pero para T, X, N

$$(\Delta A)_{T,X,N} \leq -W_{free}$$

Que para un proceso reversible es

$$(\Delta A)_{T,X,N} = -W_{free}$$

Luego es un potencial y ademas en ausencia de ΔW_{free}

$$(\Delta A)_{T,X,N} \leq 0$$

y entonces es un minimo en el equilibrio a T, V, N constantes

Entalpia

$$H = E + pV$$

resultando en

$$\begin{aligned} dH &= TdS - pdV + pdV + dpV \\ &= TdS + Vdp \\ &= dQ_R + Vdp \end{aligned}$$

Observar que es muy apropiada si p es la variable independiente.
Para un proceso a presion constante

$$\Delta H = Q_p$$

Se demuestra como antes que

$$(\Delta H)_{S,p,N} \leq 0$$

Gibbs

$$G = E + pV - TS$$

De donde

$$\begin{aligned} dG &= dE + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

Se demuestra como antes que

$$(\Delta G)_{T,p,N} \leq 0$$

Funciones Características

Como todo esto es resultado de hacer una transformación de Legendre sobre un función de estado, son funciones de estado

Luego son diferenciales exactas

$$dE = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

y entonces las derivada cruzadas son iguales

Usamos

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

De donde

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

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

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

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

ecuaciones de Maxwell

Propiedades termodinamicas del gas (ideal)

$$PV = nRT$$

Energia interna

Sea S

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

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

de donde

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

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

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

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

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

efectuando las derivadas llegamos a

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

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

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ (gas ideal)}$$

Conocida la ecuación de estado conocemos la dependencia de E con el V

Esta ultima se llama la ecuacion de helmholtz

Reemplazando para el gas ideal obtenemos $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ indep. V

Entonces como C_V es indep. T

$$E_{ideal} = n(E_0 + C_V T)$$

La entropía del gas ideal

Sabemos que

$$\Delta S = \int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Que se reescribe

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \left(\frac{C_V}{T}\right) dT + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Usando

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \left(\frac{C_V}{T}\right) dT + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

usando la ecuación de estado del gas ideal y expresando las cosas en términos de "por mol" y adimensionalizando c_V

$$\Delta S = c_V nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = nR \ln\left(\frac{VT^{c_V}}{f(n)}\right)$$

Usamos ahora que es homogénea

$$\Delta S(T, aV, an) = a\Delta S(T, V, n)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

De donde

$$anR \ln\left(\frac{aVT^{c_V}}{f(an)}\right) = anR \ln\left(\frac{VT^{c_V}}{f(n)}\right)$$

De donde

$$f(an) = af(n)$$

de donde

$$f(n) = \phi n$$

O sea

$$\frac{\Delta S}{nR} = \ln\left(\frac{VT^{c_V}}{\phi n}\right)$$

Esto es todo según la termodinámica

Tiene el comportamiento molesto que si n se va a 0 ...