

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 sustancias 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 tipico 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 He<sup>4</sup> (1 atm.) 4.2 ° K
- Ebullición He<sup>3</sup> (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 substancias 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 moléculr 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.  $P_i V = \frac{m_i}{M_i}RT$  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 suceptibles 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/cm<sup>3</sup>). 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  $3*10^7$  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  $(\theta, \varphi)$  si tienen velocidad  $v$ ? Las que entren en un cilindro de tamaño  $dVol = dAv \cos \theta dt$ . Su densidad sera  $dn_{v,\theta,\varphi} = dn_v \frac{d\Omega}{4\pi}$  (si estan 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  $t$ ) sera  $v dn_v \int \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{v dn_v}{4}$  y si integro sobre todas las velocidades sera

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

Para calcular la presión ejercida sobre las paredes por las moleciulas suponemos que chocan elásticamente (no se pueden excitar) por lo que  $|v|$  es igual antes y despues del choque y  $\Delta p = 2mv \cos \theta$  luego el  $\Delta p_{total}$  debido a todas las colisiones sera 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

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

Es  $\Delta p = F.dt$  por lo que  $\frac{F}{dA} = \text{presión} = \frac{mn}{3} \bar{v}^2$ , 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 dea microscopica de lo que significa la temperatura. Debera ser  $\frac{3}{2} kT = \bar{E}_{cinética}$ . Es util 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 oxigeno es (en kg)  $m = 32000/N_{Avogadro} \approx 5.31 * 10^{-26} \text{ kg}$  luego  $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = 3 * 1.38 * 10^{-23} * 300 / 5.31 * 10^{-26} \approx 233 * 10^3 \text{ (m/s)}^2$   
 $\Rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 480 \text{ m/s}$

Para cosas que tengan que ver cons fisica atomica y mas chicas es util tener  $k$  en  $eV (= 1.602 * 10^{-19} \text{ joule})$ . Por ejemplo a  $300^\circ K$  sera  $kT \approx 3 * 1.38 * 10^{-21} \text{ joule} = \frac{4.14}{1.602} * 10^{-2} eV = 2.58 * 10^{-2} eV \approx \frac{1}{40} eV$  que es un número facil de recordar.

## 2 Las leyes de la termodinamica

### 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 macroscopicos las unicas 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 sera  $DL = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$  donde  $f$  es la "fuerza aplicada" y  $X$  es una variable mecanica extensiva. Para poder hablar de  $Q$  tenemos que hablar de como lo podemos controlar. Llamaremos paredes adiabaticas a las que no permiten el flujo de calor hacia el sistema. Si el sistema esta en un recipiente adiabatico todos los cambios en su energía interna se deberan al trabajo mecanico 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 mecanico 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  $(\frac{dE}{dT})_V dT + PdV = DQ$ . Se llama  $c_V = (\frac{dE}{dT})_V = \frac{3}{2}R$ . Usando las dos ecuaciones podemos escribir  $DQ = (c_V + R)dT - VdP$  lo cual nos permite definir el calor especifico a presión constante  $c_P = c_V + R$ . Despues veremos que el calor especifico a volumen constante depende del número de grados de libertad de las moléculas y un parametro que es importante es el cociente entre los dos calores especificos  $K = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3}$  para gases monoatomicos.

### 2.2 Ciclo de Carnot

Es importante conocer para un gas ideal como son las lineas que en los diferentes diagramas representan las transformaciones adiabaticas (i.e  $DQ = 0$ ). Sera  $c_V dT + PdV = 0 = 0$  y usando que  $P = RT/V$  tenemos  $c_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$  por lo que  $\ln T = -\frac{R}{c_V} \ln V + cte$  o sea que  $TV^{R/c_V} = TV^{K-1} = cte$ . Es tambien  $PV^K = cte$  o  $TP^{\frac{1-K}{K}} = cte$ . Como  $K > 1$  la curvas que describen las adiabaticas en un

diagrama  $P, V$  serán siempre más empinadas que las que describen isoterma. 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  $Q_2 = L_{AB} = \int_A^B P dV = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$ . 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  $Q_1 = L_{DC} = \int_D^C P dV = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}$ . 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 macroscopicamente 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 distintos 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 dirigirá 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 cíclicos cuyo único resultado neto sea

- a) transferir calor de una fuente fría a una fuente caliente (Clausius)
  - b) transformar todo el calor extraído a una fuente térmica en trabajo (Kelvin)
- no son posibles.

La demostración que estos dos enunciados son equivalentes es vía 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 fría 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 con 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  $Q_{2,tota} = N'Q_2' - NQ_2$ ;  $Q_{1,ttotal} = N'Q_1' - NQ_1$  y por supuesto  $W_{total} = Q_{2,ttotal} - Q_{1,ttotal}$ . Por la forma como hemos definido los nuemros de ciclos deberá ser  $Q_{2,ttotal} = 0$  Dado que lo que hemos hecho es un proceso cíclico debe ser  $W_{total} \leq 0$  y por lo tanto  $Q_{1,ttotal} \geq 0 \Rightarrow N'Q_1' \geq NQ_1$  y reemplazando el cociente de los  $N$ 's es

$$Q_2Q_1' \geq Q_1Q_2' \text{ o } \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

Si la segunda máquina es también reversible las intercambiamos y nos sale la otra desigualdad. Si las dos maquinas 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 o supuesto hacer que las cantidades de calor sean muy pequeñas (diferenciales) y entonces encontramos que

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

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

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 términos 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 monótona 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

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

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

Vamos ahora a sacarle el jugo a la versión variacional del segundo principio utilizando constraints 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 cambiará. Supongamos que la cantidad de calor que intercambio sea tal que la energía sea la misma que antes de mover los constraints internos. La entropía será entonces  $S'(E, X, \text{constraints internos})$ . Aísla adiabáticamente al sistema y lo dejo evolucionar, los constraints internos



desapareceran y el sistema ira a  $S(E, X) > S'(E, X, \text{constrains internos})$ , es decir el estado de equilibrio corresponde al maximo global de  $S'$  !!!!

Una forma alternativa es ver que corresponde a un minimo de la energía si uno considera los constrains internos.(para lo cual sera central la consideración de la dependencia monotona 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 tiene los valores que maximiza a  $S(E, X, E_1, E_2)$ . Esto significa que si hago otra partición sera

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

y dada la dependencia de  $S$  con  $E$  existira 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 minimo 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  $\delta Y$  esta relacionado con la partición de las variables extensivas causada por la aplicación de los constrains internos y

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

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 pequenas fuera del equilibrio. En forma similar  $[\Delta S]_{E,X} < 0$

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

¿Cómo estan relacionadas  $T_1$  y  $T_2$  cuando el sistema esta 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  $\delta E_1$  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 entropia 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 mas caliente al mas frio. Es util relacionar los cambios de temperatura con el flujo de calor via los calores especificos, 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 matematicos

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 ultimas 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 deberan 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 substancias ( y tienen la ventaja que todas las primeras derivas parciales pueden ser escritas en terminos de ellas y  $P, V, T$ ) que son la compresibilidad ( $\kappa$ ) y el coeficiente de expansión ( $\beta$ ) 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 homogéneo 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  $C_P, \beta$  y  $\kappa$  junto con dos de  $P, V, T$ . Esto implica que estas son los unicos características 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

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

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

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

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

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

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

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 explícitamente las derivadas parciales de  $S$  obteniendo

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

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 será función de  $V!!!$  y también será 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  $\kappa = 1/P$ )

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

### 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  $\mu_i$  son los potenciales químicos de cada especie. (quedan definidos por esta expresión), de tal forma que las variaciones energía interna se pueden escribir como

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

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 mínimos (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  $\mu_i$  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 algún 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 termodinamicas, 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

$$\begin{aligned}E(S, V, \{n_i\}) &= N f_E(S/N, V/N, \{n_i\}/N); \\A(T, V, \{n_i\}) &= N f_A(T, V/N, \{n_i\}/N); \\G(T, P, \{n_i\}) &= N f_G(T, P, \{n_i\}/N); \\H(S, P, \{n_i\}) &= N f_H(S/N, P, \{n_i\}/N);\end{aligned}$$

Este tipo de funciones son lo que los matematicos llaman funciones homogeneas de primer orden. En general una función homogenea 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 ademas

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

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 entropía 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  $\alpha$  etiqueta la fase (y hay  $\nu$  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

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

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 asi 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 entropía. 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 un una capa de ancho  $\delta$  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  $b = b' N_{Avogadro}$  podemos escribir la ecuación en terminos del volumen especifico  $v = V/N$  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 "escalar", 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 termodinámica básica asociada con Van der Waals.

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

Como

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

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 entropía.

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

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

¿Cuanto valen las compresibilidades de un gas descrito por Van der Waals?

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

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

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

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

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

como  $(\frac{\partial e}{\partial v})_T = \frac{a}{v^2}$  obtenemos  $c_P - c_v = \beta v(P + \frac{a}{v^2})$  (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 substancias homogeneas son n fases, líquido+vapor (o mas sólido) corresponde a dos fases, sólido+vapor+líquido corresponde a tres fases.

Supongamos que tenemos  $\nu$  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, liquido y vapor. Sera  $G_{liquido} = \mu_l m_l$  y  $G_{gas} = \mu_g m_g$  donde  $m_l$  y  $m_g$  son las masas de liquido y gas y los  $\mu$  son los potenciales quimicos correspondientes. La condición que el  $G_{total} = G_{liquido} + G_{gas}$  sea un minimo cuando paso un  $dm$  del liquido al gas nos da que los potenciales quimicos de las dos fases deben ser iguales. Si tenemos mas 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  $\alpha$ . 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 seria

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

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.  $v = 1$ ) tenemos dos grados de libertad,  $P$  y  $T$ . Tres fases ( $v = 3$ ) solo coexisten en un punto ( $f = 0$ ) y dos fases coexisten sobre lineas. 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  $\mu$ )

Las lineas 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 mas claro en la otra figura. La existencia de la linea 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 linea 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  $\Delta s$  conviene recordar que  $DQ = dE + PdV$  y sobre la horizontal, si uso el subindice 1 para el líquido y 2 para el gas sera  $\Delta Q = [(e_2 - e_1) + P(v_2 - v_1)] \delta m$  ( $\delta m$  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  $\lambda_{agua-vapor} \approx 540 \text{ cal/gr}$ ,  $v_2 = 1677 \text{ lt/kg}$ ;  $v_1 = 1.043 \text{ lt/kg}$  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 moléculár del agua) obtengo

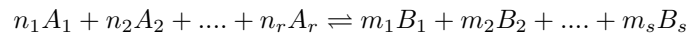
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda M}{T^2 R} P \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\lambda M}{T^2 R} dT \text{ i.e. } P = P_0 \exp \left[ -\frac{\lambda M}{RT} \right]$$

Es decir que si  $T$  disminuye  $P$  tambien 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 denotar 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 dividimos por  $\varepsilon V$  y calculamos las derivadas a partir de la expresión explícita que tenemos para la función de Helmholtz obtenemos

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

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

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

como queriamos demostrar. Es particularmente interesante, una vez que hemos obtenido una expresion explicita 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 reacció se ha realizado a volumen constante el sistema no ha realizado trabajo. A volumen constante será

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

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  $\rho$  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 haremos 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  $dN_x$  de tal forma que la fracción de moléculas que están en ese intervalo será  $dN_x/N$ . La suposición que haremos es que esta

fracción es solo función de  $v_x$  lo cual implica que

$$dN_{v_x} = Nf(v_x)dv_x$$

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

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

Ahora nos podemos preguntar cuantas 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 aquette 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

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

Usando el mismo argumento y preguntandonos cuantas tendrán  $v_z$  entre  $v_z$  y  $v_z + dv_z$  obtenemos

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

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

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

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  $\rho$  cuando cambio un poco las velocidades. Será

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

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

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

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 método de los multiplicadores de Lagrange. Se



multiplica la confdición auxiliar or un multiplicador  $\lambda$  (que debera ser determinado a posteriori por algun requerimeinto fisico razonable) y se la suma a la rimera 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 elejir  $\lambda$  de tal forma que

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

y como los otrso dos  $dv$  que quedan pueden ser considerados como independientes obtenemos su coeficientes deben tambiens er nulos, de tal forma que obtenemso otras dos ecuaciones similares. La ecuaciun 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

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

Tenemos ahoatra elproblema de evaluar  $C$  y  $A$  (o equivalentemente  $\alpha$  y  $\beta$ ). Sea

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

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

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

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

Lo cual nos muestra que el sistema no se traslada como un todo. Si hubiesemos querido tener ese 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 de masa del gas. En lo sucesivo usaremos  $\mathbf{v}_0 = 0$ . Calculemos ahora la energía cinética media

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

con lo que  $A$  está relacionada con la energía cinética media. Podemos escribir ambas  $A$  y  $C$  en términos de  $\varepsilon$  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 cantidades macroscópicas es vía la presión, que es la fuerza promedio ejercida sobre la unidad de área 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 será  $2mv_x$  y el número de moléculas que chocan por segundo será  $v_x f(\mathbf{v}) d^3v$ , por lo que la presión será

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

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 términos 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 más grandes que  $c$ . ¿Es grave? Para tener una idea veamos que temperaturas están asociadas con energías del tipo  $mc^2$  por ejemplo para una molécula de  $H_2$  veamos cuánto valdría  $T$  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 enega 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  $\lambda$  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  $n \left( -\frac{3}{8} + \frac{\eta}{4} \right)$ .

Tenemos que expresar  $\eta$  en terminos 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

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

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 contaje 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  $\omega$ ) 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 ( $\varepsilon_i$ ). 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 distintas 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  $\Gamma$  ( 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  $\alpha$  y  $\beta$  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  $\beta$  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 será

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

### 6.3 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:

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

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

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  $\Omega$  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  $S = k \ln [\Omega/N!]$  (recuerden la fórmula de Stirling para  $\ln N! \approx N \ln N$ )