

Primera Parte:
TERMODINÁMICA

Clase 1: Generalidades y definiciones - Gas ideal - Ecuación de estado

Termodinámica: estudio de las transformaciones calor $\leftrightarrow$ trabajo mecánico. El objeto de nuestro estudio son los sistemas con un gran número de partículas:

- materia: gases, líquidos, sólidos
- radiación electromagnética $\rightarrow$ gases de fotones
- gas de electrones
- fonones, etc.

Por qué necesitamos un método “distinto” para tratar cómo evolucionan estos sistemas?

Analicemos a nuestro sistema bajo estudio. Por ejemplo:

Materia: a nivel microscópico ($\leq 10\text{\AA}$)

- formada por moléculas $\rightarrow$ átomos $\rightarrow$ nucleones y electrones
- comportamiento cuántico
- interacciones a distancia fundamentalmente electromagnéticas

Parecería bastar, conociendo el estado de todas las partículas individuales del sistema en algún instante, para poder predecir su comportamiento posterior. Sin embargo, considerando que, en la porción más pequeña de materia hay del orden de 10^{24} partículas, en la mayoría de los casos resulta imposible conocer el estado exacto de las partículas a un cierto tiempo. Y aunque así fuera y se pudieran formular las ecuaciones de movimiento, su complejidad sería tan descomunal que sería prácticamente imposible resolver el sistema o sacar conclusiones útiles. Ciertamente, aun cuando las interacciones entre partículas son más bien simples, la complejidad resultante de la interacción de un gran número de ellas puede dar lugar a comportamientos cualitativos del sistema totalmente inesperados. Por ejemplo, es un hecho difícil de comprender en su detalle microscópico, que los átomos simples que forman un gas puedan condensarse bruscamente para formar un líquido con propiedades muy diferentes. Y más aún: es mucho más difícil de comprender que moléculas formadas por esos mismos átomos simples puedan ser capaces de crecimiento y reproducción biológica.

- Entonces?

Empecemos viendo que definimos el *estado termodinámico* de un sistema como un todo (no el estado de las partículas individualmente) por medio de un conjunto de propiedades que lo caracterizan. Dos puntos de vista:

Propiedades o parámetros macroscópicos: caracterizan al sistema como un todo, sin referirse a las partículas que lo forman. Por ejemplo, son propiedades macroscópicas: volumen (V), presión (p), temperatura (T), conductividad térmica (σ), energía del sistema (E), etc.

Propiedades o parámetros microscópicos: también caracterizan al sistema como un todo, pero a través de propiedades moleculares promediadas sobre todo el sistema. Así: energía media por partícula ($\langle \varepsilon \rangle$), volumen medio por partícula ($\langle v \rangle$), velocidad media por partícula ($\langle \vec{v} \rangle$), etc.

Si el estado del sistema se caracteriza por propiedades macroscópicas: **macroestado**.

Si el estado del sistema se caracteriza por propiedades microscópicas: **microestado**.

Son dos formas de caracterizar lo mismo, por eso, existe una relación entre las propiedades macroscópicas y las microscópicas. Además, resulta bastante obvio que diversos microestados pueden corresponder a un mismo macroestado. Se llama *multiplicidad del macroestado* al número de microestados que corresponden a ese macroestado particular.

- Cómo trabaja la Termodinámica? Dos puntos de vista:

➤ *Termodinámica pura o macroscópica (TM)*: las leyes fundamentales se toman como postulados basados en la experiencia y, a partir de allí, se extraen conclusiones sin adentrarse en el mecanismo cinético de los fenómenos (fenómenos térmicos $\leftrightarrow$ cinética de las partículas). Es fenomenológica, con un punto de vista macroscópico. Los resultados son sumamente precisos en general, pero no se mete con los fenómenos microscópicos. Para sistemas en *equilibrio* se pueden sentar principios generales respecto de las relaciones existentes entre los parámetros macroscópicos, sin necesidad de hipótesis detalladas sobre las propiedades microscópicas.

➤ *Termodinámica estadística (TE)*: a partir del conocimiento de las propiedades microscópicas y también basándose en principios muy generales. Proporciona todos los resultados de la TM más un gran número de relaciones generales para el cálculo de los parámetros macroscópicos a partir de sus propiedades microscópicas. La TE aprovecha el hecho que los sistemas tan complicados tienen, sin embargo, una ventaja. Se sabe que las predicciones estadísticas dan resultados tanto más precisos cuanto más grande es el número de sucesos intervinientes. Por lo tanto, se puede esperar que la estadística aplicada a 10^{24} partículas dará resultados muy confiables. Lo que hace la TE es asignar (o calcular) la probabilidad de que un sistema se encuentre en un determinado estado. El postulado básico de la TE es, entonces, que *los sistemas evolucionan hacia el estado de máxima probabilidad compatible con los vínculos que tenga* (esto también es un principio, ie, no demostrable más que a través de la experiencia).

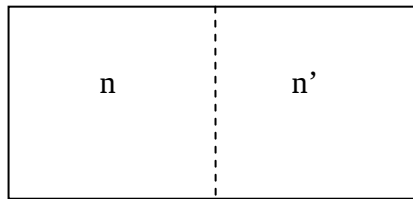
Ejemplo:

Definamos lo que vamos a llamar un **gas ideal**: gas diluido de moléculas idénticas.

Diluido: número de moléculas por unidad de volumen pequeño $\Rightarrow$ la mayor parte del tiempo se comportan como libres. La interacción entre ellas V_{ij} es “casi” despreciable frente a la energía cinética K_i , es decir, $V_{ij} \ll K_i$, pero suficientemente grande como para que las moléculas puedan intercambiar energía cuando se acercan unas a otras. Como el tiempo de interacción es mucho menor que el tiempo total del proceso, las interacciones pueden tratarse como choques. Además, como la separación entre ellas en promedio es grande, los efectos cuánticos son irrelevantes $\Rightarrow$ se comportan como partículas clásicas.

Supongamos N moléculas de un gas ideal dentro de un recipiente. Si consideramos cada mitad del recipiente, cuántas moléculas *en promedio* vamos a tener en cada mitad?

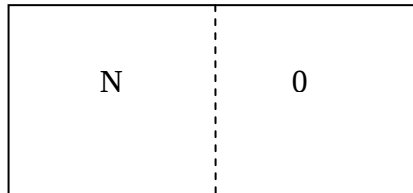
a)



$$n + n' = N \rightarrow \text{vínculo}$$

Intuición: $n \cong n' = N/2$ sii N suficientemente grande

b)



Situación mecánicamente posible pero estadísticamente improbable.

Definimos:

Configuración: cada uno de las diferentes maneras en las que pueden repartirse las moléculas (en este ejemplo, en las dos mitades).

La probabilidad de un determinado estado va a ser tanto más grande cuantas más formas haya de “armar” una configuración. Sin demostración (lo vamos a hacer más adelante), en el caso a), ese número de formas es el combinatorio $\binom{N}{n}$, mientras que en el caso b), hay una sola manera de armar esa configuración (ponemos

todas las moléculas en una sola de las mitades). Se puede demostrar que $\binom{N}{n}$ es máximo para $n = \frac{N}{2}$, siempre y cuando N sea un número muy grande.

Una configuración en la que $n \ll N/2$ (o $n' \gg N/2$) se dice que está relativamente *ordenada* o *no distribuida al azar*. Si $n \approx n' \approx N/2$, se dice que es la configuración *más desordenada* y es la de máxima probabilidad, compatible con sus vínculos.

Más allá de la matemática, la razón física es sencilla: las moléculas deberían moverse de una forma muy particular para concentrarse en una región del recipiente. Por supuesto, esto no significa que $\forall t \ n = n' = N/2$, sino que transcurrido suficiente tiempo, el valor alrededor del cual fluctúa n (es decir, su valor medio o promedio) no tiende a variar con el tiempo y es $N/2$. En ese caso, se dice que el sistema está en **equilibrio**.

Entonces:

Equilibrio: estado tq los valores medios de todos los parámetros macroscópicos (o microscópicos) no varían con el tiempo, aunque ellos mismos puedan sufrir pequeñas fluctuaciones.

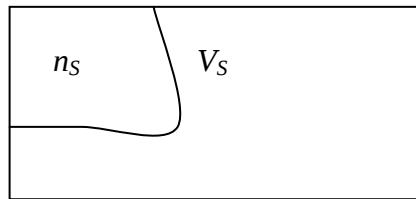
- Notemos lo siguiente. Si un sistema aislado está en una situación poco desordenada (cf. el ejemplo anterior), variará en el tiempo aproximándose finalmente a la situación más desordenada o aleatoria posible, compatible con las condiciones impuestas (es decir, los vínculos: V , E , N , etc). La razón física, grosso modo, es simple. Salvo condiciones impuestas desde afuera, todas las direcciones de movimiento de cada molécula son equiprobables. Esto es equivalente a decir que *el equilibrio es el estado del sistema más aleatorio posible*,

compatible con sus vínculos. Notar: las propiedades del sistema $\rightarrow$ valores medios estables en el equilibrio, solo se pueden definir en el equilibrio. Resumiendo, para el estado de equilibrio:

- Cuando un sistema está en equilibrio, los valores medios de todos sus parámetros macroscópicos permanecen constantes.
- Es el estado del sistema más desordenado (=aleatorio) compatible con las condiciones impuestas (=vínculos).
- Una vez alcanzado el equilibrio, el sistema “olvida” sus condiciones anteriores (es decir, del estado de equilibrio alcanzado no se puede deducir cuál fue su estado anterior).
- El estado de equilibrio se puede caracterizar por unos pocos parámetros macroscópicos o microscópicos (eso ya lo vamos a ver).

Por ejemplo, para un gas ideal, el estado de equilibrio corresponde a la distribución más aleatoria de las moléculas, compatible con los vínculos $\Rightarrow$ distribución uniforme. Es decir:

$$\langle n_s \rangle = N \frac{V_s}{V}$$

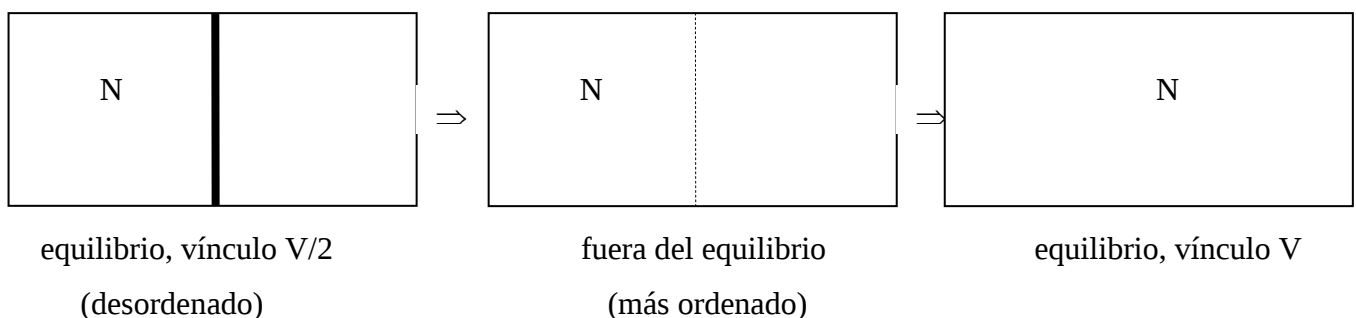


Qué podemos decir de la energía media por molécula $\langle \varepsilon \rangle$? Supongamos que un grupo de moléculas tuviera una $\langle \varepsilon \rangle$ mayor que las otras. Esta situación no puede persistir cuando las moléculas chocan entre sí, ya que, se producen intercambios de energía entre ellas hasta que, en promedio, todas tengan la misma energía media. Por lo tanto, en el equilibrio:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} \text{ donde } E \text{ es energía total del sistema.}$$

Reversibilidad e irreversibilidad.

De acuerdo a lo anterior, cuando un sistema aislado evoluciona tiende a hacerlo en un sentido definido. Por ejemplo, supongamos que nuestro gas se encuentra confinado por un tabique en la mitad del recipiente. Su vínculo es $V/2$. Si sacamos el tabique, cambiamos el vínculo (ahora es todo el volumen V del recipiente) y el sistema, inicialmente más ordenado (las N moléculas están en una mitad) evoluciona hacia el estado de equilibrio compatible con el nuevo vínculo:



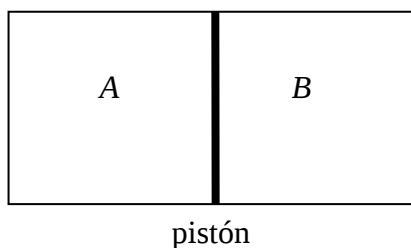
Si invertimos el proceso en el tiempo (cambiamos el orden de las flechas), intuitivamente podemos ver que este es un proceso que no se observa en la realidad. Notemos que el proceso invertido corresponde a pasar de un estado más desordenado (equilibrio) a uno más ordenado (no equilibrio). Entonces, definimos:

Proceso irreversible: si el proceso invertido es tq no ocurre en la realidad. Todos los sistemas fuera del equilibrio tienden a este, ie, son todos irreversibles. Notar que no hay nada intrínseco en las ecuaciones de movimiento (es decir, en la mecánica) que dé al tiempo un sentido definido y es la estadística (ie, el número tan grande de partículas y su comportamiento conjunto) lo que define un sentido temporal $\Rightarrow$ la irreversibilidad es tanto más pronunciada cuanto más partículas contenga el sistema.

- Cuándo tendremos entonces, un **proceso reversible** (ie, cuándo el proceso invertido es posible)? Esto puede darse cuando un sistema evoluciona de tal manera que todos los estados intermedios son de equilibrio. Por supuesto, esto es una aproximación, ya que para que un sistema evolucione se lo debe sacar del equilibrio. Entonces? La idea es que el proceso sea suficientemente lento como para que el sistema se “reacomode” y alcance el equilibrio en cada paso antes de dar el paso siguiente. O sea que el tiempo que pase en estados de no equilibrio sea mucho menor que el tiempo total del proceso. La pregunta es, cuánto es suficientemente lento? El tiempo que debe durar el proceso para permitir que el sistema alcance el equilibrio en cada paso debe ser mucho mayor que el tiempo de relajación τ del sistema. Qué es esto? El tiempo de relajación es el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio si se lo saca abruptamente de este (por ejemplo, si en el caso anterior sacamos el tabique “de una”). Entonces si nuestro proceso dura un tiempo t tq $t \gg \tau$, podemos garantizar que el sistema puede ir alcanzando sucesivos estados de equilibrio hasta alcanzar el equilibrio final. Los tiempos de relajación son del orden (eso depende del proceso, obviamente) de 10^{-3} s. Por lo tanto, si nuestro proceso dura 10^{-1} s, puede considerarse suficientemente lento (dos órdenes de magnitud mayor que τ). Los procesos reversibles también se llaman “cuasiestáticos”.

Calor Q y temperatura absoluta T

Los sistemas que no están aislados pueden sufrir interacciones mutuas y, por lo tanto, intercambiar energía.



Por ejemplo, supongamos dos sistemas, A y B separados por un pistón y aislados del exterior. Cuando el pistón se suelta, las moléculas de ambos gases golpean contra el pistón transfiriéndole impulso. Aquel gas que transfiere mayor impulso, mueve el pistón y, por lo tanto realiza trabajo W sobre el otro gas y hay intercambio de energía entre ellos.

Sin embargo, también puede suceder que dos sistemas puedan intercambiar energía sin que haya trabajo macroscópico. Este tipo de interacción se llama *térmica*. Supongamos que sujetamos el pistón $\Rightarrow$ no se puede realizar trabajo, independientemente de la fuerza resultante sobre el pistón Sin embargo, los átomos de A interactúan a nivel microscópico con los del pistón, que a su vez interactúan con los de B (y viceversa) $\Rightarrow$ el

resultado neto es que puede haber intercambio de E entre A y B sin que haya habido trabajo macroscópico. De igual forma, puede haber transferencia de E desde (hacia) los gases hacia (desde) el exterior del recipiente. A esa transferencia de energía que se realiza sin trabajo macroscópico se la llama **calor** (Q). Por supuesto, esta no es la única manera que puede haber transferencia de energía sin W (por ejemplo, la radiación electromagnética, que posee su propia energía y puede transferirla de un punto a otro)

Un recipiente (o un material) que no permite el intercambio de Q se denomina *adiabático* (igualmente, un proceso tq no hay intercambio de Q se llama adiabático). Por el contrario, si el material permite el intercambio de Q, se llama *diatérmico*.

Volvamos a los sistemas A y B en interacción térmica, cada uno con una energía inicial E_{A0} y E_{B0} respectivamente. Como están aislados del exterior, la energía total del sistema A+B es constante:

$$E_{A0} + E_{B0} = E = \text{cte} \text{ (estamos despreciando la energía de las paredes y la energía de interacción entre ellos)}$$

Cuando A y B llegan al equilibrio:

$$E_{A0} + E_{B0} = E = E_{Af} + E_{Bf} \Rightarrow \Delta E_A + \Delta E_B = 0 \Rightarrow \Delta E_A = -\Delta E_B \Rightarrow Q_A = -Q_B$$

donde $Q_{A(B)} = \Delta E_{A(B)}$ es la ganancia (o pérdida) de energía de A(B). En un proceso como este, uno de los sistemas gana energía mientras que el otro la pierde. $Q > 0$ representa Q absorbido por el sistema (gana energía), mientras que $Q < 0$ representa Q cedido por el sistema (pierde energía).

La transferencia de energía cesa cuando ambas sistemas llegan al equilibrio. A este equilibrio se lo llama “equilibrio térmico”. Esto se produce cuando la distribución de energía sea la más aleatoria posible. De acuerdo a lo que vimos, esto se da cuando ambos sistemas tienen la misma energía media molecular. Si A y B están formados por la misma clase de moléculas, esto es obvio (si son distintos, es un problema de la práctica!):

$$\langle \varepsilon_A \rangle = \langle \varepsilon_B \rangle : \text{esta es la condición de equilibrio térmico!}$$

La condición de arriba está dada en términos del parámetro microscópico $\langle \varepsilon \rangle$. Podemos también expresarlo en función de un parámetro macroscópico. Por lo tanto podemos relacionar este parámetro microscópico con uno macroscópico tq:

$$\langle \varepsilon \rangle = cT$$

donde c es una constante que no depende del sistema, ya que en el equilibrio no importa que ambos sistemas sean distintos (por ej., que las partículas tengan distinta masa). Entonces, la condición de equilibrio térmico puede expresarse:

$$T_A = T_B$$

Este parámetro macroscópico que está relacionado con la energía cinética media por molécula se lo llama **temperatura absoluta**.

Notemos lo siguiente. Si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, también lo estarán entre si:

$$\left. \begin{array}{l} T_A = T_C \\ T_B = T_C \end{array} \right\} \Rightarrow T_A = T_B$$

Este sencillo ejemplo de propiedad transitiva se denomina “**ley cero de la Termodinámica**”. A pesar de su sencillez, tiene su importancia ya que, por ejemplo, permite el empleo de sistemas de ensayo llamados termómetros.

Presión de un gas ideal

Cuando se confina un gas dentro de un recipiente, las colisiones de las moléculas de gas sobre las paredes dan lugar a una fuerza neta sobre cada elemento de área. Esa fuerza en la dirección normal a la pared, y por unidad de área, es lo que origina lo que llamamos **presión del gas**.

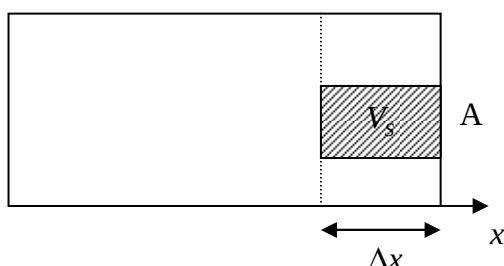
En rigor, la presión es”

$$p = -\frac{d\vec{F}}{dA} \cdot \hat{n} \quad \text{donde } \hat{n} \equiv \text{normal exterior. Así, } p > 0 \text{ si el medio está siendo comprimido, y } p < 0, \text{ si está siendo}$$

tensionado. Sin embargo, la presión termodinámica se define como un escalar positivo (el signo se pone explícitamente en las expresiones en las que aparece, como ya veremos)

Vamos a encontrar la expresión de la presión de un gas ideal, a través de un cálculo muuuuyyyy aproximado, a los efectos de ver cómo depende de otros parámetros termodinámicos (más adelante vamos a hacer el cálculo correcto).

Sea un gas ideal de N moléculas de masa m , en un recipiente de volumen V , **en equilibrio** (recordar que, si no está en equilibrio, no se pueden definir valores medio



constanten en el tiempo). Sea $\rho = \frac{N}{V}$ la densidad del gas. La idea es ver cuántas moléculas chocan sobre la superficie A en un Δt , calcular el impulso neto en la dirección normal a la pared que se transfiere en esos choques, y dividiendo ese impulso por el A y el Δt , obtendremos la presión que el gas ejerce sobre la pared.

Primera (bruta) aproximación: vamos a suponer que las moléculas se mueven todas con igual velocidad media $\langle v \rangle$ (módulo de la velocidad).

En ese Δt , solo van a llegar al área A de la pared, (y chocar con ella) aquellas moléculas que se encuentren suficientemente cerca de ella. Esto es, aquellas moléculas contenidas en el volumen rayado de la figura (en rigor, un prisma), de área A y altura $\Delta x = \langle v_x \rangle \Delta t$. Además, de todas las moléculas contenidas en dicho volumen, solo interesan las que se mueven en dirección x positiva. Cuántas de esas moléculas van en dirección x positiva? La mitad, ya que tiene que haber tantas moléculas moviéndose en sentido positivo como negativo con la misma velocidad, de lo contrario, se acumularían moléculas en alguna región del recipiente y la densidad no sería uniforme. Entonces:

$$\text{número de choques en } \Delta t \equiv n = \frac{1}{2} \rho V_s = \frac{1}{2} \frac{N}{V} A \langle v_x \rangle \Delta t$$

En cada uno de estos choques, suponiéndolos elásticos, hay una transferencia de impulso normal $g_{\perp}$ a la pared:

$$g_{\perp} = 2m\langle v_x \rangle$$

Con lo que la presión media, es decir la fuerza normal sobre la pared por unidad de área será:

$$\langle p \rangle = \frac{F_{\perp}}{A} = \frac{ng_{\perp}}{A\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \langle v_x \rangle 2m\langle v_x \rangle = \frac{N}{V} m\langle v_x \rangle^2$$

Tenemos que ver cuánto vale $\langle v_x \rangle$. Para ello, dado que nuestro dato es $\langle v \rangle$ veamos que:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \equiv 3\langle v_x^2 \rangle$$

Por qué? Para el gas dentro del recipiente no hay direcciones privilegiadas (no hay ninguna razón física que distinga una dirección de otra). Por lo tanto, los valores medios de las tres componentes de la velocidad deben ser iguales.

Y acá vamos a hacer la segunda (bruta) aproximación. Vamos a suponer que:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_x \rangle^2 \quad (\text{Esto es pésimo, ya que, en rigor, } \langle v_x \rangle = 0!. \text{ Pensar por qué.})$$

Con lo que:

$$\boxed{\langle p \rangle \equiv p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\langle v^2 \rangle} \quad (1)$$

Vemos que la presión aumenta sii:

- la densidad del gas aumenta (ojo! no debemos salirnos de la aproximación de gas ideal) porque va a haber más moléculas chocando contra las paredes.
- $\langle v \rangle$ aumenta (mayor transferencia de impulso en cada choque y mayor número de choques)
- Pregunta: cómo será la presión que ejerce el gas sobre todas las paredes del recipiente? Pensar que no hay direcciones privilegiadas

Ecuación de estado de un gas ideal.

Dijimos que cuando un sistema se encuentra en equilibrio, bastan unos pocos parámetros termodinámicos para caracterizar ese estado de equilibrio. La expresión de la presión del gas ideal que hallamos es un ejemplo de ello, donde vemos que la presión depende de unos pocos parámetros. Esto constituye la ecuación de estado del gas ideal, donde por “ecuación de estado” entendemos una relación que liga los parámetros termodinámicos de un sistema en equilibrio. Vemos que hay un parámetro que es dependiente de los otros parámetros independientes. O sea, en general, la ecuación de estado de un sistema será, por ejemplo, una función del tipo

$$f(p, T, V, N) = 0$$

Vamos a “arreglar” la expresión (1) para que resulte una ecuación de estado en función solo de parámetros macroscópicos.

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

donde introducimos el valor medio de la energía cinética. Acá estamos considerando un gas ideal monoatómico (solo tenemos grados de libertad de traslación). Luego:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \epsilon \rangle$$

Todavía $\langle \epsilon \rangle$ es un parámetro microscópico. Como establecimos anteriormente:

$\langle \epsilon \rangle = cT$ donde T es la temperatura absoluta. Falta definir la constante c. Más adelante vamos a ver que esta constante es:

$$c = \frac{3}{2}k \text{ donde } k \text{ es la constante de Boltzmann y vale } k = 1.38045 \times 10^{-23} J K^{-1}$$

Con esto, la ecuación de estado del gas ideal monoatómico resulta:

$$p = \frac{N}{V} kT$$

Otra forma usual de escribirla es con el número de moles del gas:

- La masa m de un átomo (o molécula) se define convenientemente en función de una masa standard m_o , que es la razón entre la masa m_C del isótopo ^{12}C y el número de nucleones:

$$m_o = \frac{m_C}{12} \equiv u \text{ de masa}$$

- La masa de un átomo o molécula expresada en unidades de masa se llama peso atómico μ (o peso molecular):

$$\mu = \frac{m}{m_o}$$

- Se define mol (o molécula gramo) como la cantidad de gramos de un gas (o cualquier sustancia) numéricamente igual a su peso molecular. Entonces, el número de moles de una sustancia será:

$$n = \frac{M}{\mu} = \frac{Nm}{\mu} = Nm_o \Rightarrow N = \frac{n}{m_o}$$

Notemos que en un mol de cualquier sustancia va a haber una cantidad fija (independiente de la sustancia) de moléculas, llamada número de Avogadro N_a :

$$1 = \frac{N_a m}{\mu} = N_a m_o \Rightarrow N_a = \frac{1}{m_o} = 6.02252 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

- En función del número de moles:

$$pV = NkT = \frac{n}{m_o} kT = n \frac{k}{m_o} T$$

$$pV \equiv nRT$$

donde $R = \frac{k}{m_o} = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ es otra constante universal que se denomina “constante de los gases ideales”.

Nota sobre la Temperatura absoluta:

Supongamos que tenemos una masa m de gas ideal y la llevamos al equilibrio térmico con algún otro sistema físico que se mantiene a temperatura fija (por ej. una mezcla de agua y hielo) y a una atmósfera. Medimos p_o , V_o del gas y llamamos T_o a la temperatura. Para cualquier otro (P, V) :

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_o V_o}{T_o} \Rightarrow T = T_o \left(\frac{PV}{P_o V_o} \right) \text{ o sea, podemos determinar } T \text{ en función de } T_o \text{ y de cantidades medibles}$$

$\Rightarrow$ termómetro de gas.

Podemos elegir T_o de acuerdo a varios criterios. Por ej. escoger otro proceso que ocurra a una temperatura fija (por ej. ebullición de agua a 1 atm) y decir que este segundo proceso ocurre a 100° respecto del anterior:

$$P_1 V_1 = Nk(T_o + 100) \Rightarrow T_o = \frac{100 P_o V_o}{P_1 V_1 - P_o V_o}$$

Experimentalmente se obtiene $T_o = 273.15^\circ K$, o sea $0^\circ C \rightarrow 273.15^\circ K$.

Este método tiene la desventaja de que depende del gas y estamos usando un gas ideal. Notar que $0^\circ K = -273.15^\circ C$. Este punto se llama “cero absoluto” y, en principio, no puede haber ningún sistema por debajo de esa temperatura. Hoy día, ya no se usa este método. Se toma como punto de referencia el punto triple del H_2O (es decir, el estado para el cual coexisten el agua líquida, sólida y gaseosa – ver clase 8).

Unidades:

- Presión: $[P] = [F]/[A]$

cgs: $\text{dyn}/\text{cm}^2 = \text{baria (bar)}$

MKS: $\text{N}/\text{m}^2 = \text{pascal}$

Otras unidades usuales:

$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$

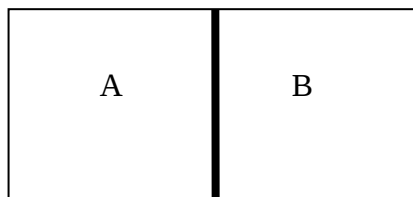
$1 \text{ torr (mmHg)} = 1/760 \text{ atm}$

- Calor Q

Se mide en unidades de energía. Otra unidad usual:

$1 \text{ caloría (cal)} = 4.185 \text{ J}$: Q necesario para elevar de $14^\circ C$ a $15^\circ C$, 1g de H_2O a 1 atm.

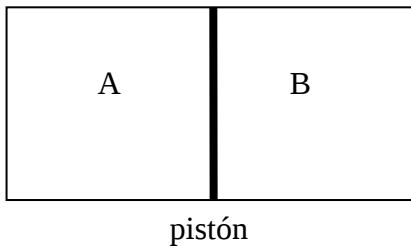
Condiciones de equilibrio entre dos sistemas (recapitulando):



V_A y V_B fijos; pared diatérmica.

Equilibrio térmico: $T_A = T_B$ o $\langle \epsilon_A \rangle = \langle \epsilon_B \rangle$

pero $P_A \neq P_B$

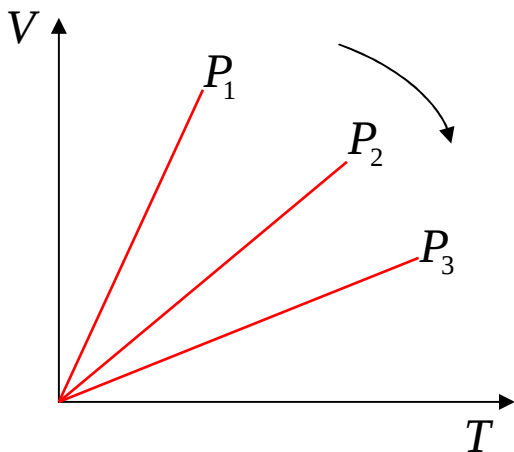


Para que estén en equilibrio:

- $F \text{ sobre el pistón} = 0 \Rightarrow P_A = P_B$
- $Q = 0 \Rightarrow T_A = T_B$

Gráficos de procesos reversibles de un gas ideal

Notar que solo pueden representarse con líneas llenas los procesos reversibles, ya que cada punto del espacio representa un estado de equilibrio.

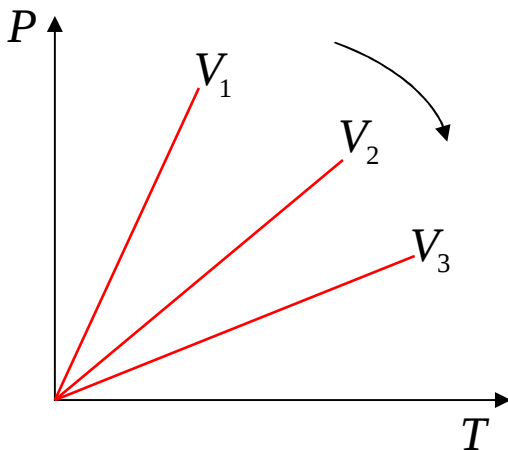


$$P_1 < P_2 < P_3$$

Cada recta representa un proceso reversible a $P = cte$

Procesos isobáricos

Las rectas se denominan isobaras.

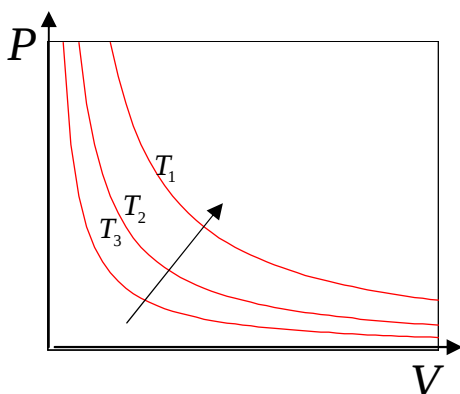


$$V_1 < V_2 < V_3$$

Cada recta representa un proceso reversible a $V = cte$

Procesos isocóricos.

Las rectas se denominan isócoras o isocoras.



$$T_1 > T_2 > T_3$$

Cada hipérbola representa un proceso reversible a $T = cte$

Procesos isotérmicos

Las hipérbolas se denominan isotermas.

Clase 2: Primer Principio de la Termodinámica

El primer principio es un principio de conservación de la energía en su versión termodinámica.

Supongamos un sistema formado por N partículas. Vamos a llamar energía interna del sistema a:

$$E = E_K^{(CM)} + E_{pot.int}$$

donde

$$E_K^{(CM)} = \sum_{i=1}^N E_{K,i}^{(CM)} \text{ es la energía cinética del sistema respecto del centro de masa.}$$

$$E_{pot.int} = \sum_{(i,j)} E_{pot,int}^{i,j} \text{ es la energía potencial de interacción entre pares de partículas (independiente del sistema de referencia)}$$

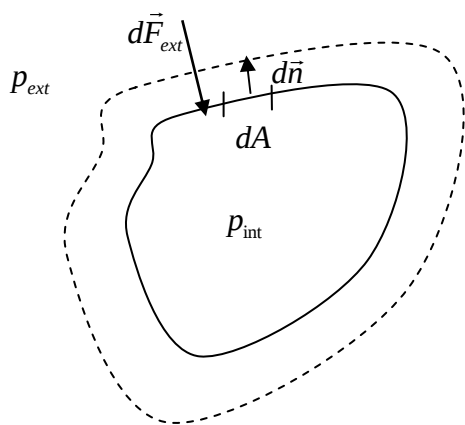
La razón para definir la energía cinética respecto del centro de masa del sistema se debe a que, como ya vimos, la temperatura del sistema se relaciona con la energía cinética media por partícula. Siendo la energía cinética una cantidad que depende del sistema de referencia, la temperatura no quedaría unívocamente determinada si no fijamos este.

Supongamos que se hace trabajo sobre el sistema. Por el momento, supongamos que el sistema se encuentra aislado adiabáticamente. El intercambio de energía del sistema con el medio exterior va a estar dado por:

$$E - E_o = W_{ext}^{adiab.}$$

Sea, por ejemplo, un gas dentro de un recipiente que puede variar su volumen (por ej, un globo, un recipiente con un pistón, etc). La fuerza debida a la presión externa al recipiente vale, sobre cada elemento de área dA :

$$d\vec{F}_{ext} = -p_{ext} dA \hat{n} \text{ con } \hat{n} \equiv \text{normal exterior al recipiente}$$



El trabajo externo sobre el sistema (trabajo termodinámico/trabajo de la presión):

$$\begin{aligned} dW_{ext} &= d\vec{F}_{ext} \cdot d\vec{n} = -p_{ext} dA \hat{n} \cdot d\vec{n} = \\ &= -p_{ext} dA dn = -p_{ext} dV_{int} \equiv -p_{ext} dV \end{aligned}$$

Si el proceso es reversible, p_{ext} diferirá en cada instante en dp de p_{int} (a orden cero, son iguales), y por lo tanto:

$$p_{ext} = p_{int} \equiv p$$

y entonces:

$$dW_{ext} = -pdV$$

Por su parte, el trabajo *del sistema* (siempre considerando un proceso reversible):

$$dW = -pdV_{ext} = pdV = -dW_{ext}$$

(las magnitudes sin subíndice corresponden al sistema).

ya que $dV_{ext} = -dV$

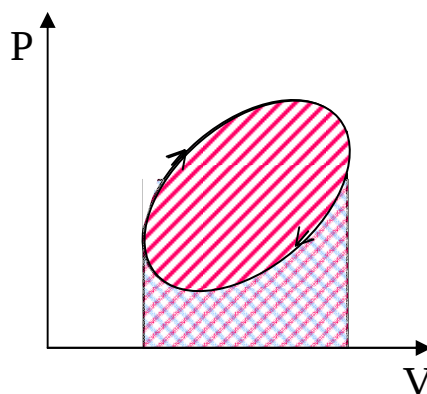
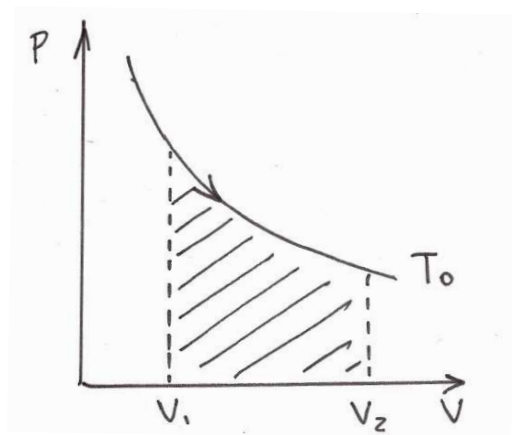
Notar **que solo en el caso que el proceso sea reversible**, puede expresarse el trabajo termodinámico con la presión interna, ya que todo el proceso es una sucesión de estados de equilibrio y, por lo tanto, la presión del sistema está bien definida punto a punto. Si el proceso es irreversible, solo puede calcularse el trabajo externo, considerando además que:

$dW = -dW_{ext} \Rightarrow$ trabajo que se extrae del sistema.

Por ejemplo, supongamos un gas ideal que realiza una expansión isotérmica reversible a temperatura T_o desde un volumen V_1 a un V_2 . Calculemos el trabajo realizado **por el gas**:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT_o}{V} dV = NkT_o \ln \frac{V_2}{V_1}$$

donde, por ser un proceso reversible, sabemos que, punto a punto (estados de equilibrio) la presión está definida por la ecuación de estado. Notemos que, gráficamente, podemos ver cuánto vale este trabajo:



El trabajo es el área bajo la curva y su signo depende cómo se recorrió el proceso. Si el sistema realiza un proceso cíclico (sale de un estado y vuelve al mismo estado), el trabajo resulta el área encerrada (con su signo). Notemos que el W **depende del camino**, es decir, del tipo de proceso.

- Volvamos al ejemplo anterior. Como hemos visto, la energía de un gas ideal es solo cinética (se desprecia la energía de interacción entre las partículas), con lo que, la energía de un gas ideal solo va a depender de la temperatura (energía cinética $\leftrightarrow$ temperatura). Por lo tanto, si el proceso es isotérmico, la energía interna del gas va a ser constante. Entonces, de dónde sale la energía que usó el sistema para realizar trabajo? La respuesta es que sale del entorno del gas (medio ambiente, paredes), es decir, el sistema *no puede estar aislado*.
- El ejemplo nos trae un problema: qué pasa con la energía interna del sistema si no está aislado? Si no está aislado el sistema puede interactuar térmicamente con el exterior. Recordemos que, en una interacción térmica, hay transferencia de energía sin que haya trabajo macroscópico. A esa transferencia de energía la llamamos

calor Q (absorbido o cedido), y por lo tanto, si el sistema no está aislado, va a contribuir a variar la energía interna del sistema. Entonces, con esto, el primer principio en su forma diferencial resulta:

$$\boxed{\begin{aligned} dE &= dW_{ext} + dQ = -dW + dQ \\ dE &= -p_{ext}dV + dQ \quad \stackrel{\text{sii proceso reversible}}{=} \quad -pdV + dQ \end{aligned}}$$

Téngase en cuenta que, si bien consideramos solo trabajo termodinámico, en el primer principio debe tenerse en cuenta cualquier trabajo realizado por (sobre) el sistema.

Si se integran las expresiones diferenciales:

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta E &= W_{ext} + Q \\ \Delta E &= -W + Q \end{aligned}}$$

donde W es el trabajo del sistema y Q es el calor absorbido o cedido por el sistema.

Vamos a hacer una distinción importante. Como hemos visto, el macroestado de un sistema puede ser especificado por un conjunto de parámetros macroscópicos. Por ejemplo, puedo definir el estado del sistema dando su volumen V , su energía interna E , su presión P , su temperatura T , etc. Todas esas magnitudes están bien definidas para cada estado de equilibrio y, por lo tanto, son *funciones del estado*. Por lo tanto, una expresión como dE representa “diferencia de E entre dos estados que son solo infinitesimalmente diferentes” (lo mismo puede decirse, por ej., de dV , dP , dT , etc). O sea, abusando de la notación:

$$dE = E_2 - E_1$$

donde “1” y “2” son dos estados infinitesimalmente próximos. Es decir que, si voy de un estado 1 a un estado 2 y quiero calcular cómo varió la energía del sistema:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \int_1^2 dE$$

donde el resultado es *totalmente independiente del camino que unió el estado 1 con el estado 2* (ya que el resultado siempre va a ser la energía del estado 2 menos la energía del estado 1) y solo depende del estado inicial y el estado final. Por lo tanto, matemáticamente hablando, los diferenciales de magnitudes que son *funciones del estado* (=bien definidas para cada estado-funciones del punto) son *diferenciales exactos* (no dependen del camino). Esa condición hace que tengan propiedades matemáticas muy interesantes. Por ejemplo, supongamos una función de estado $f(x,y)$ que depende de dos variables x e y . df es un diferencial exacto y, por lo tanto:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy = A(x,y)dx + B(x,y)dy \Rightarrow \begin{cases} A(x,y) = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y \\ B(x,y) = \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \end{cases} \quad (1)$$

y además, las derivadas segundas cruzadas son iguales:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (2)$$

- Esto es radicalmente diferente para magnitudes como el trabajo W y el calor Q . Estas magnitudes no son funciones del estado (no tiene sentido hablar del “trabajo de un estado”) sino que dependen del camino (=proceso). Es decir, tanto W como Q representan cantidades intercambiadas durante un proceso. Por lo tanto, por ejemplo, dW representa el trabajo infinitesimal realizado al ir de un estado a otro infinitesimalmente próximo, siguiendo un camino determinado, y dQ , la cantidad de calor infinitesimal intercambiado en dicho proceso. Ergo, las integrales:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dW$$

sí dependen del proceso que lleva del estado 1 al estado 2.

$$Q = \int_1^2 dQ$$

(notar que no tiene sentido —está mal— escribir “ ΔW ” o “ ΔQ ”, porque estas cantidades no representan diferencias). Luego, dW y dQ son *diferenciales inexactos* y no tienen las propiedades detalladas en (1) y (2).

Capacidad térmica o calorífica.

Uno de los problemas de la Termodinámica es qué variables emplear en la descripción de cada tipo de proceso. Como regla general (que, por supuesto, tiene sus excepciones) se eligen aquellas variables de las que se tienen datos y aquellas que son nuestra incógnita. Además, también debemos decidir qué variables van a ser independientes y cuáles no (recordar que, por ejemplo, la ecuación de estado es del tipo $f(x,y,z)=0$). Vamos a ver cómo usar estas variables al responder a una pregunta sencilla: para elevar la temperatura, cuánto calor hace falta?

Definimos *capacidad térmica o calorífica* de una sustancia a la cantidad

$$C_X = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_X \equiv \text{nos da la relación entre la cantidad infinitesimal de calor absorbido por una sustancia en un}$$

proceso reversible X y el incremento infinitesimal de temperatura que sufre.

Aclaración: “capacidad calorífica” se refiere al total de la sustancia. Si es por unidad, se denomina “calor específico”, “calor molar” (por mol), etc.

Estas cantidades, en general, dependen del rango de temperaturas y, obviamente, del proceso. Dos de las más comunes son la capacidad calorífica a $V=\text{cte}$, C_V y la capacidad calorífica a $P=\text{cte}$, C_P . Vamos a calcularlas. Como hay que calcular dQ , usamos el primer principio:

$$dQ = dE + pdV \quad (\text{es un proceso reversible, por eso podemos escribir el trabajo del sistema así})$$

1) *Cálculo de C_V* . En el primer principio tenemos dE y dV , que son diferenciales exactos. Para desarrollar dE , elegimos que $E=E(T,V)$. Estamos eligiendo a T y V como variables independientes ($T \equiv \text{incógnita}$, $V \equiv \text{dato!}$)

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

Entonces:

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + p dV$$

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + p \right) dV$$

Esta última expresión es totalmente general (válida para cualquier sistema, cualquier proceso). Expresamos dQ usando como variables independientes T y V (recordar que NO es un diferencial exacto).

Ahora, usamos nuestro dato:

$$V = cte \Rightarrow dV = 0$$

Por lo tanto:

$$dQ|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT \Rightarrow \boxed{C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V}$$

Esta expresión nos dice que, si $V=cte$ (no hay trabajo), lo único que puede variar es la energía interna.

2) *Cálculo de C_P* . Para desarrollar dE , elegimos que $E=E(T,P)$. Estamos eligiendo a T y P como variables independientes ($T \equiv$ incógnita, $P \equiv$ dato).

Procedemos en forma similar al caso 1):

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T dp + p dV$$

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T dp + p \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \right)$$

Notemos que, como T y P son las variables independientes, $V=V(P,T)$ es dependiente. Como es función del estado se puede desarrollar como en la expresión de arriba. Reordenando:

$$dQ = \left(\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right) dT + \left(\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp$$

Otra expresión totalmente general. Usemos el dato

$$p = cte \Rightarrow dp = 0$$

$$dQ|_P = \left(\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right) dT \Rightarrow \boxed{C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P}$$

Físicamente, esta expresión no dice que para aumentar la temperatura, las partículas deben aumentar su energía cinética, pero esto aumentaría también la presión, por lo que, para mantener $p=cte$, también debe aumentar el volumen.

3) Por completitud (aunque no nos conduzca a ninguna capacidad calorífica), calculemos dQ considerando V y P independientes.

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_P dV + \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_V dp + p dV$$

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_V dp + \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_p + p \right) dV \quad \text{otra expresión totalmente general.}$$

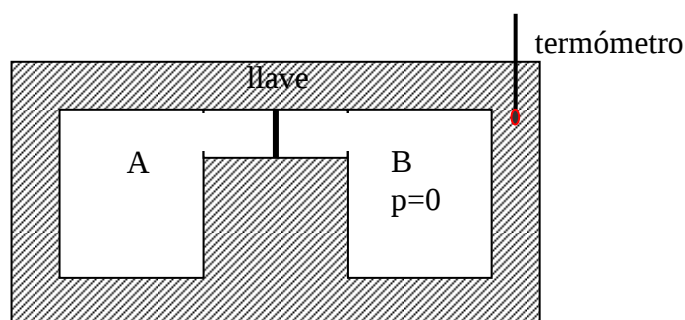
Ejemplo: C_V y C_P para un gas ideal.

Lo primero que vamos a observar es que $E=E(T)$ para un gas ideal.

- Esto es obvio desde un pto de vista microscópico, ya que la energía es solo cinética:

$$E = N \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k T \quad (\text{gas monoatómico ideal})$$

- Desde un punto de vista macroscópico $\rightarrow$ experiencia de Joule.



Calorímetro: recipiente con dos cámaras A y B comunicadas por un tubo. En A hay un gas suficientemente diluido como para considerarlo ideal. En B, vacío. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se abre la llave de paso, hasta que $p_A = p_B$. Se produce un ligero cambio en la lectura del termómetro $\Rightarrow$ no se produce prácticamente

transferencia de Q entre el calorímetro y las cámaras. Si el gas fuera realmente ideal, se consideró que el Q intercambiado hubiera sido estrictamente nulo.

Aplicando el primer principio:

$$Q = 0 = \Delta E + W$$

Pero $W = 0$: el gas se expande contra presión nula, por lo tanto el trabajo sobre el gas es nulo. Esto es lo que se llama una **expansión libre** y es un proceso **irreversible**.

Por lo tanto $\Delta E = 0$; como el volumen del gas cambió, se concluyó que $E \neq E(V)$. Luego, solo puede ser función de la temperatura $\Rightarrow E = E(T)$

- Volviendo a las capacidades caloríficas:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} Nk = \text{cte}$$

$$C_P = \left. \frac{dE}{dT} + \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p p = C_V + Nk = \frac{5}{2} Nk$$

Notar que, para el gas ideal, $dE = C_V dT \Rightarrow \Delta E = C_V \Delta T$

-----⊗-----

Transformación adiabática reversible de un gas ideal.

Vamos a encontrar qué pinta tiene en el espacio de estados (P, V) una transformación adiabática reversible para un gas ideal. El dato que tenemos es que el calor intercambiado en el proceso es nulo $\Rightarrow Q = 0$, o bien, en forma diferencial:

$$dQ = 0$$

Planteamos el primer principio:

$$dQ = dE + pdV = 0$$

$$C_v dT + pdV = 0$$

Dividamos convenientemente la expresión por la ecuación de estado: $pV = NkT$

$$\frac{C_v}{NkT} dT + \frac{p}{pV} dV = 0$$

$$\frac{C_v}{Nk} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow C_v \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} = 0$$

Pero $Nk = C_p - C_v$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$$

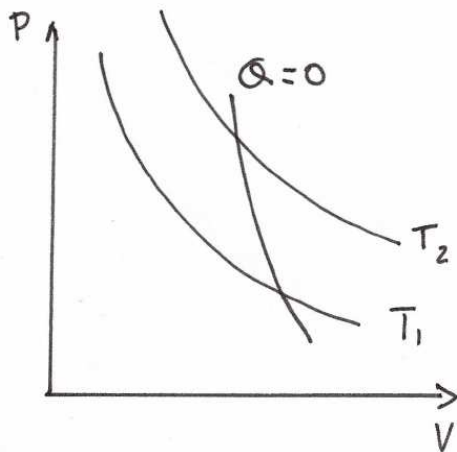
donde hemos definido $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \Rightarrow$ factor de las adiabáticas.

Integrando:

$$\ln T = (1 - \gamma) \ln V \Rightarrow TV^{(\gamma-1)} = TV^{\frac{2}{3}} = cte$$

A partir de la ecuación de estado también se obtiene:

$$PV^\gamma = PV^{\frac{5}{3}} = cte$$

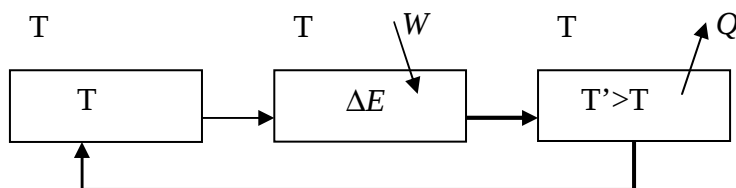


Notar que, en una compresión adiabática, la temperatura puede aumentar mucho. Esto es lo que se utiliza en los motores diesel. En los cilindros, el aire se comprime hasta 1/15 de su volumen. La temperatura aumenta tanto que el combustible inyectado en el cilindro hace combustión sin necesidad de una chispa.

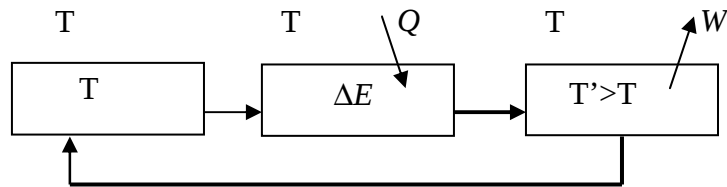
Clase 3: Segundo Principio de la Termodinámica

Comencemos definiendo el concepto de fuente térmica (o medio ambiente, o reservorio de calor). Llamamos “fuente térmica” a un sistema que es mucho (pero mucho!) más grande que el sistema que estamos estudiando, y que puede estar interactuando con este. Por ser mucho más grande (formado por muchas más partículas), muchos de sus parámetros termodinámicos no varían al interactuar con nuestro sistema. Por supuesto, esto es una aproximación, pero es una excelente aproximación. Por qué? Supongamos, por ejemplo, que nuestro sistema entrega calor a la fuente. Esa energía que recibe la fuente se va distribuyendo entre todas sus (muchas) moléculas, de tal manera que finalmente la energía media por molécula prácticamente no varía, y por lo tanto, tampoco varía la temperatura de la fuente. Un razonamiento similar puede aplicarse, por ejemplo, a la presión. Esto tiene como consecuencia que, cualquiera sea el proceso que sufra nuestro sistema (reversible o irreversible), el proceso que sufre la fuente *siempre* es reversible (sus parámetros termodinámicos están bien definidos en todo el proceso). Ya vamos a ver que, de todos modos, sí hay algunas propiedades termodinámicas que varían para las fuentes.

Y ahora, comencemos con nuestro tema. Sabemos, de la experiencia diaria, que si hacemos trabajo de fricción sobre un objeto, el trabajo “perdido” para nosotros es igual al calor producido. Por ejemplo, supongamos que frotamos un sistema (= la fricción hace trabajo sobre el sistema) que se encuentra en un medio ambiente a $T = \text{cte}$. El sistema inicialmente se encuentra en equilibrio térmico a esa misma T . El trabajo entregado va a aumentar su energía interna y, por lo tanto, también su temperatura, y si hacemos ese trabajo suficientemente despacio, la temperatura ambiente no va a cambiar apreciablemente. Si ahora dejamos a nuestro sistema en ese mismo medio, va a evolucionar hasta volver a alcanzar el equilibrio térmico, retornando a su estado inicial a T , cediendo el exceso de energía interna al medio ambiente, en forma de calor, sin que cambie la temperatura del medio. El objeto volvió al estado inicial, es decir, completó un ciclo. Cuánto calor cedió? Si aplicamos el primer ppio $Q = W$ recibido. Cuál fue, entonces, el resultado de todo el proceso? Convertimos $W \rightarrow Q$ a una determinada temperatura T . Esquemáticamente:



La pregunta es, podemos invertir el proceso? Esto es equivalente a preguntarnos, podemos convertir $Q \rightarrow W$ a una determinada temperatura, sin que haya otros cambios en el sistema y el medio ambiente (ie, en un proceso cíclico)? Veamos cómo sería el proceso invertido:

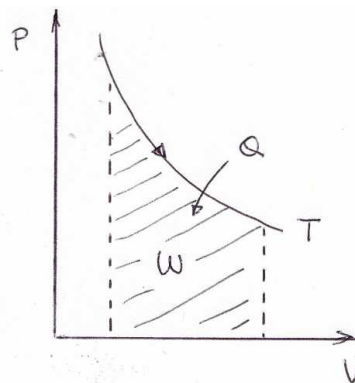
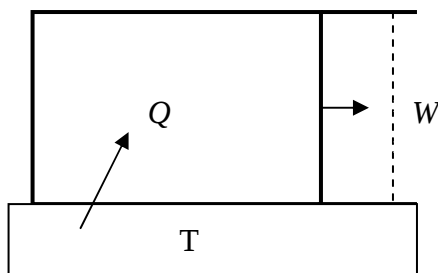


El sistema y el medio ambiente en equilibrio térmico. El medio ambiente entrega “espontáneamente” Q al sistema; este aumenta su energía interna y, por lo tanto, su temperatura, y finalmente entrega ese exceso de energía interna al medio ambiente en forma de trabajo, volviendo a estado inicial.

La respuesta es que no se puede invertir este proceso. Si solamente consideráramos el principio de conservación de la energía, no parecería existir ninguna imposibilidad. Sin embargo, *el proceso invertido no se observa en la realidad*. Concretamente, *no es posible convertir $Q \rightarrow W$ a una determinada, única, T , sin otro cambio en el sistema o en el medio ambiente*. Esta imposibilidad es lo que constituye el **segundo principio de la Termodinámica**.

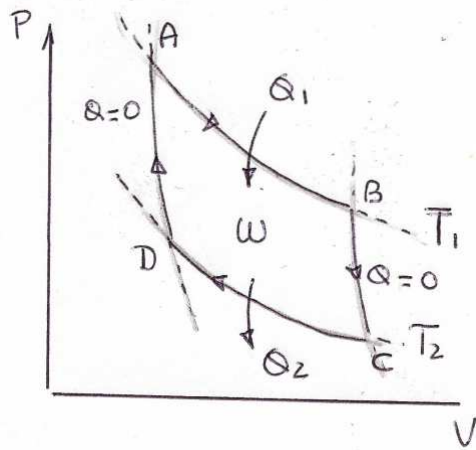
Analicemos las dos características fundamentales de este enunciado:

- ... *sin otro cambio en el sistema o en el medio ambiente*. Esto significa que nuestro sistema realiza un ciclo (parte de un estado, y vuelve a ese mismo estado inicial). La fuente, ya vimos, conserva sus parámetros termodinámicos sin cambios. Violemos esta condición, a ver si podemos hacer que $Q \rightarrow W$. Tenemos que conservar la otra condición (debe estar en contacto con una única fuente). Supongamos un sistema como el de la figura:



Supongamos un gas ideal contenido en un recipiente con un pistón, que se expande isotérmicamente (en el gráfico, reversiblemente) en contacto con una fuente a T . Como ya vimos, la energía interna del gas ideal solo depende de la T , por lo que, la fuente debe entregarle Q para que pueda realizar trabajo isotérmicamente. El resultado final es que el Q entregado por la fuente se transforma todo en W , pero ése no es el único resultado del proceso, ya que el sistema no realizó un ciclo! Si cerráramos el ciclo isotérmicamente (siempre en contacto con esa única fuente), si lo hacemos reversiblemente, el resultado neto sería nulo (al sistema se le devuelve el mismo W que había entregado, y devuelve el mismo Q a la fuente). Si lo hiciéramos irreversiblemente, el resultado neto sería que el sistema recibe más trabajo que el que había entregado (demostrarlo!).

- ...una determinada, única, T . Esto me está diciendo que el sistema se encuentra en todo momento en contacto con un único medio ambiente (o fuente térmica) con la misma T en todo el proceso. Vamos a ver que, si violamos esta condición, sí podemos transformar $Q \rightarrow W$. Por ejemplo, supongamos un ciclo como este:



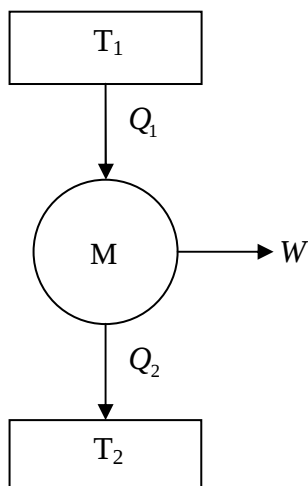
- 1) el sistema se expande isotérmicamente a T_1 (ie, está en contacto con una fuente a T_1), absorbiendo un calor Q_1 ; 2) aislamos el sistema adiabáticamente y se sigue expandiendo hasta alcanzar la temperatura T_2 ($T_2 < T_1$); 3) sacamos la aislación y el sistema se comprime isotérmicamente a la temperatura T_2 (ie, está en contacto con una segunda fuente a T_2), cediendo a la fuente un calor Q_2 ; 4) se aísla otra vez adiabáticamente y se lo comprime hasta volver a estado inicial.

Este ciclo (reversible) se llama *ciclo de Carnot*. Cuál es el resultado de este proceso? El calor intercambiado con las dos fuentes se transforma en trabajo. Aplicando el primer principio:

$$\Delta E = -W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow W = Q_1 + Q_2$$

$\Delta E = 0$ pues el sistema vuelve al estado inicial; $Q_1 > 0$ pues es calor absorbido; $Q_2 < 0$ pues es calor cedido.

Violamos el segundo principio? No, pues el sistema estuvo en contacto con dos fuentes. (En rigor, un ciclo que atravesase múltiples isotermas, va a estar en contacto con múltiples fuentes). El ciclo de Carnot es un ejemplo de lo que se llama una máquina térmica que, esquemáticamente se representa así:



El sistema que realiza el ciclo (representado por el círculo) absorbe calor Q_1 de la fuente a T_1 , cede calor Q_2 a la fuente (más fría) a T_2 , y entrega trabajo W .

El ciclo que realiza el sistema puede ser reversible o irreversible.

- Estas dos condiciones son fundamentales. Resumiendo, el segundo principio, fue enunciado por Lord Kelvin de la siguiente manera:

Postulado de Lord Kelvin:

Es imposible efectuar una transformación cuyo único resultado final sea transformar en trabajo el calor extraído de una única fuente con la misma temperatura en todos sus puntos.

Noten lo conveniente que sería poder violar este principio. Si esto no fuera así, se podría, por ejemplo, extraer energía de una fuente prácticamente inagotable, como el mar, y transformar toda esa energía en trabajo útil, sin ningún tipo de pérdidas. Pero no se puede ...

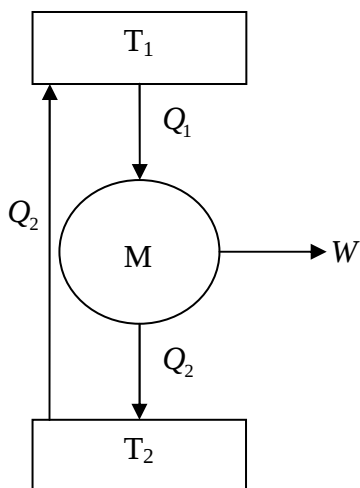
Otra forma de enunciar el segundo principio, equivalente al primero, se debe a Clausius. Es curioso, sin embargo, notar, que Clausius partió de un argumento falso (considero que $Q=cte$) y llegó al resultado correcto (a veces pasa...)

Enunciado de Clausius:

Es imposible efectuar una transformación cuyo único resultado final sea transferir calor de un cuerpo frío a otro más caliente.

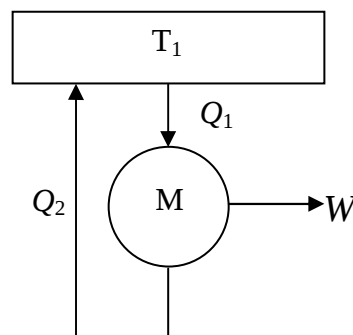
Ambos enunciados parecen no tener nada que ver uno con el otro. Sin embargo, se puede demostrar, mediante un razonamiento lógico, que son equivalentes. La idea es negar uno y ver que el otro también se niega. Es decir, lógicamente:

$$\left. \begin{array}{l} \text{no } A \Rightarrow \text{no } B \\ \text{no } B \Rightarrow \text{no } A \end{array} \right\} \Rightarrow A = B$$



- Supongamos que el enunciado de Clausius fuera falso. Consideremos una máquina térmica:

Si Clausius fuera falso, sería posible que una cantidad de calor Q_2 pase de la fuente más fría T_2 a la fuente más caliente T_1 . Como todo lo que entra a la fuente T_2 también sale, esta fuente es irrelevante y podría reemplazarse por un conductor térmico. El resultado final sería:

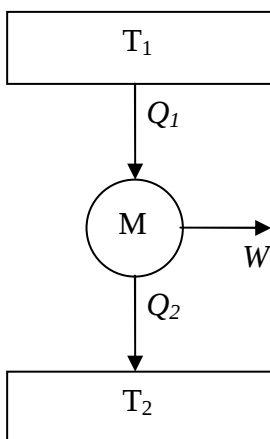


Con esto, el sistema tomaría calor de una única fuente y produciría trabajo:
 $\Rightarrow$ Kelvin sería falso!

- Si Kelvin fuera falso, la máquina M podría tomar calor de una única fuente a T_1 y producir trabajo. Con ese trabajo, por ejemplo, mover una palanca y, por medio de fricción, transformar ese trabajo nuevamente en calor. Ese calor puede utilizarse para elevar la temperatura de un segundo cuerpo que inicialmente se encontrase a una temperatura T_2 , tal que $T_2 > T_1$. El único resultado de todo este proceso sería la transferencia de calor de un cuerpo más frío a otro más caliente $\Rightarrow$ Clausius sería falso.

Eficiencia

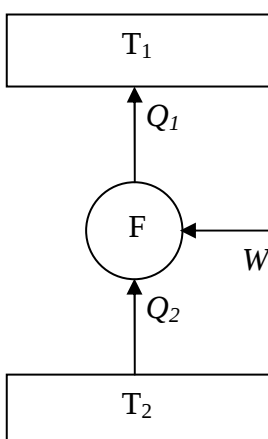
Las máquinas térmicas cumplen el propósito para el que fue desarrollada la Termodinámica durante la era industrial: obtener trabajo útil (energía “ordenada”) partir del calor (energía “desordenada”). Como, por el segundo principio, no todo el calor se puede transformar en trabajo, es evidente que va a haber máquinas más eficientes que otras. entendiéndose por eficiencia la razón entre el beneficio (W obtenido) y el costo (Q absorbido). Definimos, entonces, la eficiencia η de una máquina térmica como:



$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$

Se ve que la eficiencia η siempre es menor que 1, ya que, por el segundo principio, el calor cedido nunca puede ser nulo (se estaría trabajando con una única fuente). Resulta intuitivo que la eficiencia va a ser mayor si el ciclo que realiza M es reversible, ya que, en ese caso, no va a haber pérdidas (más adelante vamos a demostrarlo).

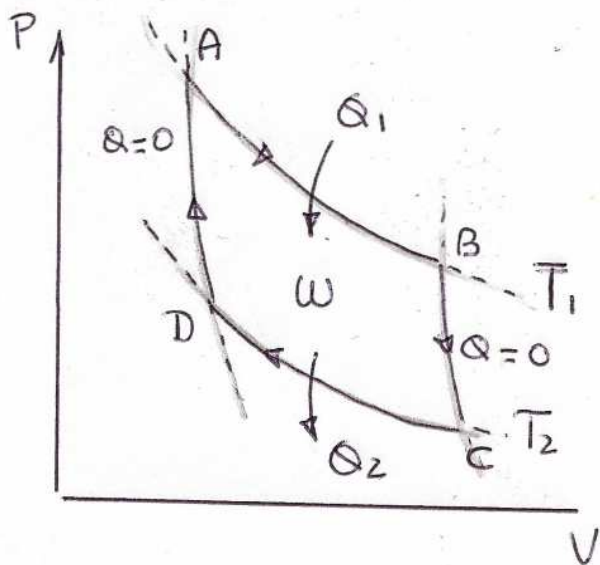
Si la máquina es reversible, se pueden invertir el orden de las flechas y se obtiene lo que se denomina una “máquina frigorífica”:



Se ve que a la máquina frigorífica se le entrega trabajo, y extrae calor de una fuente fría y cede parte de ese calor a la fuente caliente. Por ejemplo, esto puede representar una heladera, donde el W lo provee el motor, la fuente fría es el interior de la heladera, la fuente caliente, el medio ambiente, y el sistema que realiza el ciclo es el gas en la serpentina. En este caso, el beneficio es el calor extraído de la fuente fría y el costo, el W del motor, por lo que la eficiencia, en este caso, se calcula como:

$$\eta_F = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

- Calculemos la eficiencia de una máquina de Carnot para un gas ideal:



$$Q_1 = W_{A \rightarrow B} = \int_A^B p dV = NkT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = NkT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = W_{C \rightarrow D} = NkT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Rightarrow W = Q_1 + Q_2 = Nk \left(T_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + T_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \right)$$

Los estados (A y D) y (B y C) están unidos por adiabáticas; entonces:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_B^{\gamma-1} &= T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} &= T_2 V_D^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

donde recordemos que γ es el factor de las adiabáticas (5/3 para el gas ideal)

Con lo que vemos que $\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}}$

Y el trabajo total:

$$W = Nk \ln \frac{V_B}{V_A} (T_1 - T_2)$$

y la eficiencia:

$$\boxed{\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Este cálculo parece simplemente un ejemplo. Sin embargo, vamos a demostrar algo que no resulta muy obvio: la máxima eficiencia de una máquina trabajando entre dos fuentes corresponde a una máquina reversible, y dicha eficiencia **no depende del proceso ni de la sustancia que realiza el ciclo**. Por lo tanto, la eficiencia que acabamos de calcular es la máxima posible para una máquina trabajando entre esas dos fuentes, y dicha eficiencia máxima no depende si quien está realizando el ciclo es un gas ideal o un ladrillo.

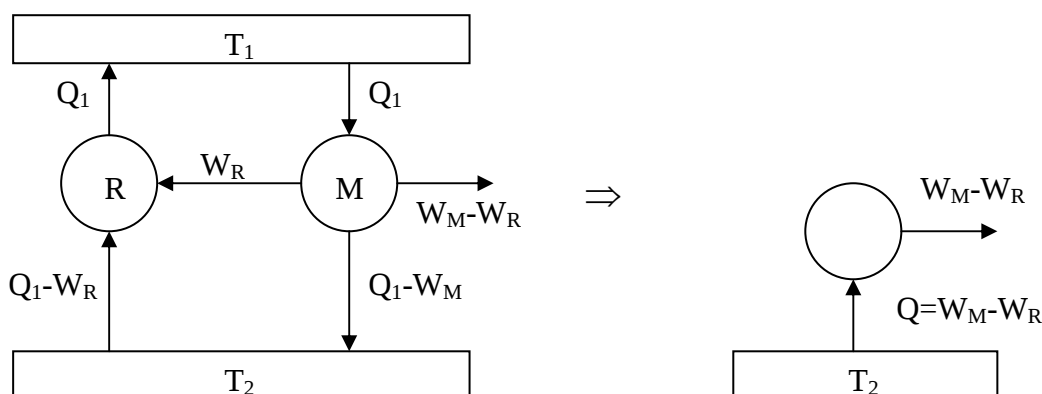
Demostración:

La demostración de este enunciado también se realiza apelando a la lógica. Tiene cuatro partes:

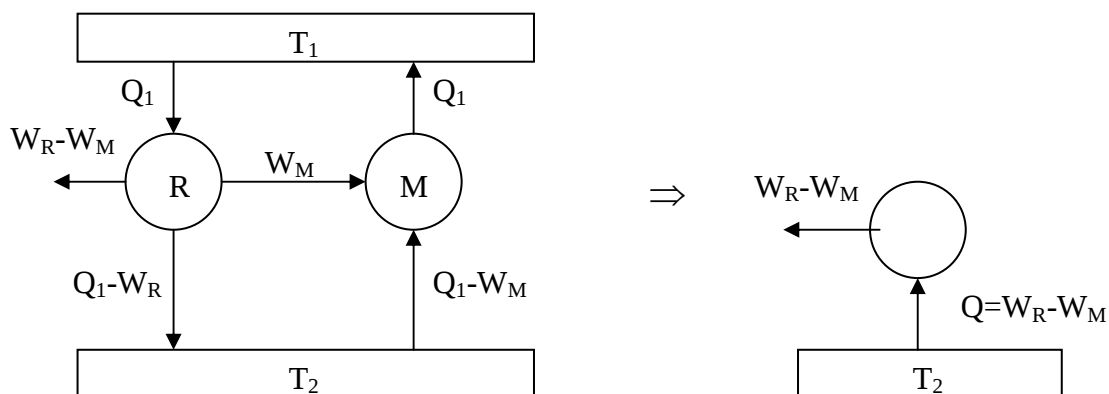
1. Suponiendo dos máquinas, una reversible (R) y otra irreversible (M) que extraen igual calor de una fuente a T_1 , mostramos que $W_R > W_M \Rightarrow \eta_R > \eta_M$
2. Suponiendo dos reversibles R y M (ahora M también es reversible) que extraen igual calor, mostramos $W_R = W_M \Rightarrow \eta_R = \eta_M$.

3. Suponiendo dos máquinas , una reversible (R) y otra irreversible (M) que extraen distinto calor de una fuente a T_1 , pero producen igual W , mostramos que $Q_{1R} < Q_{1M} \Rightarrow \eta_R > \eta_M$
4. Si ahora las dos son reversibles: $Q_{1R} = Q_{1M} \Rightarrow \eta_R = \eta_M$

1. Vamos a suponer que de la máquina irreversible M se extrae más trabajo que de la reversible R (negamos la hipótesis), es decir $W_R < W_M$. Entonces, podemos usar parte del trabajo de M para alimentar a R y hacerla trabajar en reversa. Pero entonces, todo el calor que entra a la fuente T_1 también sale, por lo que es totalmente superflua. Luego, la máquina es equivalente al sistema de la derecha $\Rightarrow$ negamos el enunciado de Kelvin $\Rightarrow$ lo que supusimos, es incorrecto, por lo tanto $W_R > W_M \Rightarrow \eta_R > \eta_M$

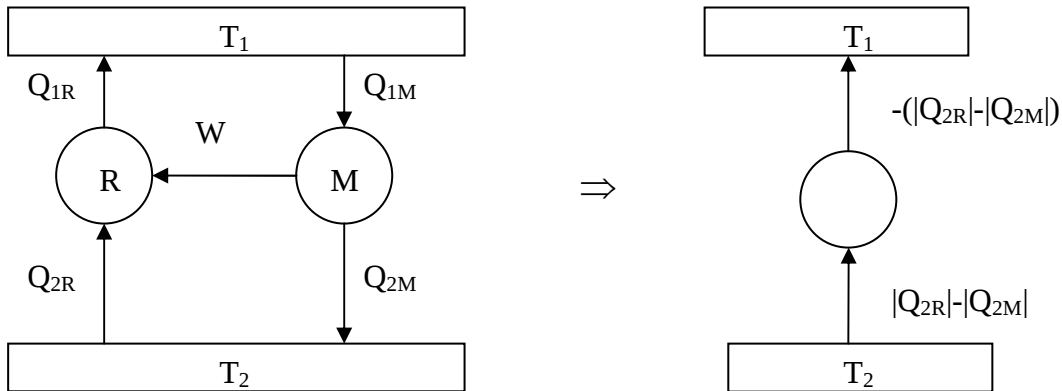


2. Si ahora M es reversible, ya demostramos que $W_R > W_M$, por lo que podemos alimentar con parte del trabajo de R a M para que esta trabaje en reversa:



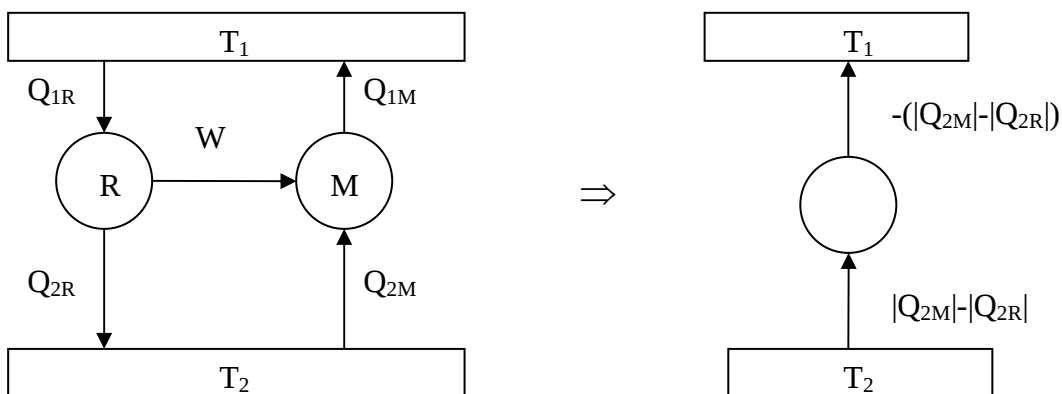
... Pero estamos en la misma situación anterior. Luego $W_R = W_M \Rightarrow \eta_R = \eta_M$

3. Ahora, de ambas máquinas, la reversible R y la irreversible M extraemos el mismo W . Vamos a suponer, negando la hipótesis, que M extrae menos Q de T_1 que R, es decir $Q_{1R} > Q_{1M}$. Con el trabajo de M alimento a R para hacerla trabajar en reversa:



Si estamos suponiendo que $Q_{1R} > Q_{1M}$, entonces, como $W = |Q_{1R}| - |Q_{2R}| = |Q_{1M}| - |Q_{2M}|$ (lo escribo en módulo para independizarme de los signos), entonces $|Q_{2R}| > |Q_{2M}|$, por lo que el único resultado final es que pasa calor de la fuente fría a la fuente caliente. Con nuestra suposición, estamos negando Clausius!. Luego, tiene que ser $Q_{1R} < Q_{1M} \Rightarrow \eta_R > \eta_M$ (y, además $|Q_{2M}| > |Q_{2R}|$)

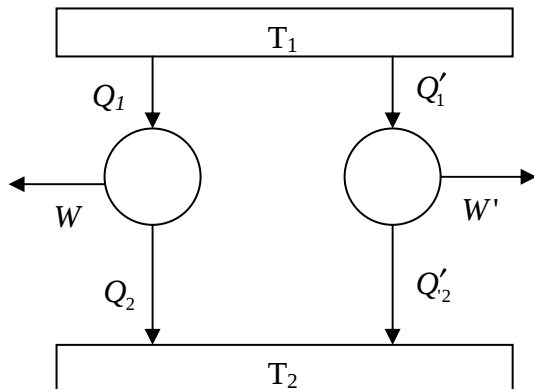
4. Si ahora M es reversible, la alimentamos con el trabajo de R y la hacemos trabajar en reversa.



La situación es idéntica a la anterior, por lo que $|Q_{2M}| = |Q_{2R}|$ y, por lo tanto $|Q_{1M}| = |Q_{1R}|$, con lo que $\eta_R = \eta_M$, siendo ambas máquinas reversibles.

- Esta demostración todavía no es completa, dado que en los 4 pasos se supusieron situaciones particulares. Sin embargo, el resultado es general y se puede completar la demostración de la siguiente manera:

Supongamos 2 máquinas reversibles trabajando entre las mismas dos fuentes. Pensemos, por el momento, que sus eficiencias son distintas, y, por lo tanto, también son distintos los trabajos entregados y los calores absorbidos:



Existe una relación biunívoca entre W y Q_1 , que es lineal:

$$W = f(Q_1) = \eta Q_1 \quad \text{con } \eta \text{ independiente de } W \text{ y } Q_1.$$

En la máquina compuesta, el trabajo total extraído es:

$$W_T = W + W'$$

y el calor total absorbido:

$$Q = Q_1 + Q'_1$$

Para la máquina compuesta:

$$W_T = f(Q) = f(Q_1 + Q'_1) = \eta(Q_1 + Q'_1)$$

Pero $W_T = W + W' = \eta_1 Q_1 + \eta'_1 Q'_1 = \eta(Q_1 + Q'_1) \Rightarrow \boxed{\eta = \eta_1 = \eta'_1}$

-----⊗-----

El hecho que la eficiencia que calculamos para el ciclo de Carnot de un gas ideal sea totalmente general, ie, valga para cualquier sustancia realizando un ciclo reversible entre esas dos fuentes, hace que también sea general la relación que obtuvimos entre las temperaturas de la dos fuentes y los calores absorbidos y cedidos:

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}}$$

Esto, como yapa, nos permite redefinir la temperatura absoluta, pero esta vez, con una definición que le da realmente carácter de “absoluta”. Por ej., si se hace un ciclo de Carnot entre dos fuentes, una en el punto de vapor y la otra en el del hielo, sea Q_V el calor absorbido y Q_H el cedido:

$$\frac{Q_V}{Q_H} = -\frac{T_V}{T_H} \quad ; \text{ para una } T \text{ cualquiera: } \frac{Q_V}{Q} = -\frac{T_V}{T}$$

y arbitrariamente se fija $T_V - T_H = 100^\circ K$

De esta definición se ve claramente que $T > 0$, ya que $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$

Como la máquina no puede convertir todo el calor absorbido en W , se ve que la temperatura absoluta, no puede ser nula, ie, $T > 0$.

- La relación $\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}}$ es totalmente independiente de la sustancia, por lo que representa una limitación.

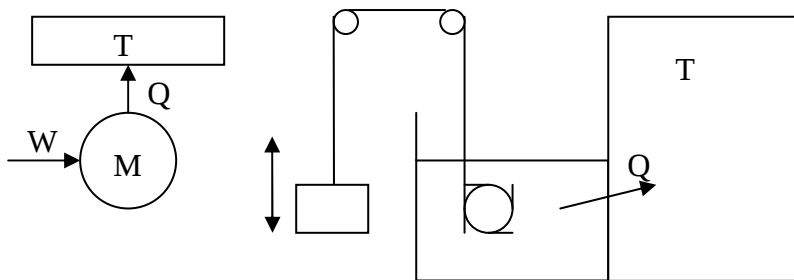
Uno no puede hacer cualquier cosa, por ej. “inventar” una sustancia que pueda producir más W que el máximo obtenible en un ciclo reversible.

Visión microscópica del segundo principio.

Proceso irreversible: se parte de un estado ‘ordenado’ para alcanzar el estado de mayor desorden compatible con los vínculos $\rightarrow$ el proceso no se puede invertir sin modificar algo en el sistema o en el medio ambiente, pues eso equivaldría a un pasaje espontáneo de un estado más desordenado a uno más ordenado.

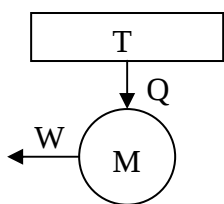
La transformación $W \rightarrow Q$ es un proceso netamente irreversible. Tratemos de entender por qué.

Por ej., supongamos el siguiente dispositivo:



Un fluido dentro de una cubeta, en contacto térmico con una fuente a T. Un peso sube y baja, de tal forma que mueve las paletas, que hacen W sobre el fluido. El W aumenta la energía interna del fluido, y este cede ese exceso de energía a la fuente, como Q.

Microscópicamente, las moléculas adquieren mayor $\langle \epsilon \rangle$ y ceden ese exceso para mantener el equilibrio térmico. Por qué este proceso es irreversible? La energía de la fuente está distribuida en forma aleatoria. Se puede decir que es energía “desordenada”. Las moléculas portadoras de esa $\langle \epsilon \rangle$ se mueven aleatoriamente en todas las direcciones. No se puede esperar que la fuente convierta su energía interna, distribuida aleatoriamente, confiriéndole una dirección determinada y sistemática. Desde luego, en principio, esto podría ser posible desde un punto de vista mecánico, pero desde el punto de vista estadístico, es fantásticamente improbable que eso ocurra. El segundo principio es entonces, una consecuencia de la irreversibilidad de los procesos naturales, ie, de que, estadísticamente, todo proceso debe conducir a estados más desordenados.

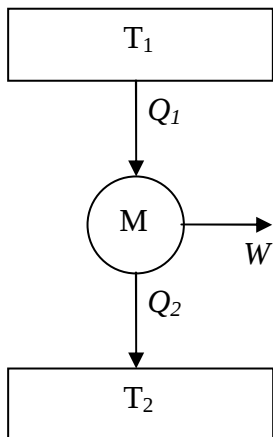


Una máquina como la de la figura, entonces, no es posible porque exigiría la realización espontánea de un proceso que parte de una situación inicial en la que cierta cantidad de energía está distribuida aleatoriamente en una fuente térmica, en los $3N$ grados de libertad de las moléculas, para ir a una situación final enormemente improbable, en la que la energía se “ordena” en un único (o en unos pocos) grados de libertad, capaz de llevar a cabo trabajo macroscópico. Ahora bien, este tipo de proceso *puede* tener lugar si este sistema

se acopla a otro cuyo grado de desorden se incrementa en el proceso, en una cantidad suficientemente grande como para que el sistema total se haga más desordenado. El más sencillo de estos sistemas es otra fuente con una temperatura menor que la fuente de partida.

Clase 4: Segundo Principio – Entropía

La visión microscópica del 2do principio nos mostraba su significado $\Rightarrow$ no se puede pasar espontáneamente del desorden al orden o, lo que es equivalente, hay un sentido definido para toda evolución. Vamos a ver esto desde otro punto de vista y vamos a encontrar una forma de “cuantificar” lo que nos dice el 2do principio.

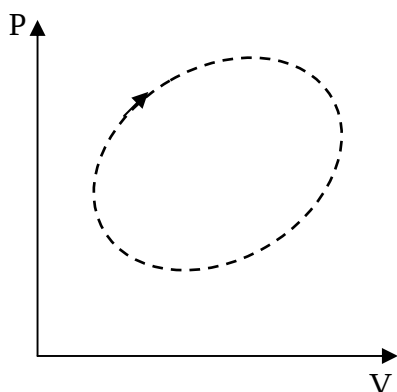


En la clase anterior, encontramos una sencilla relación entre los calores absorbidos y cedidos, y las temperaturas de las fuentes para una máquina térmica reversible trabajando entre dos fuentes:

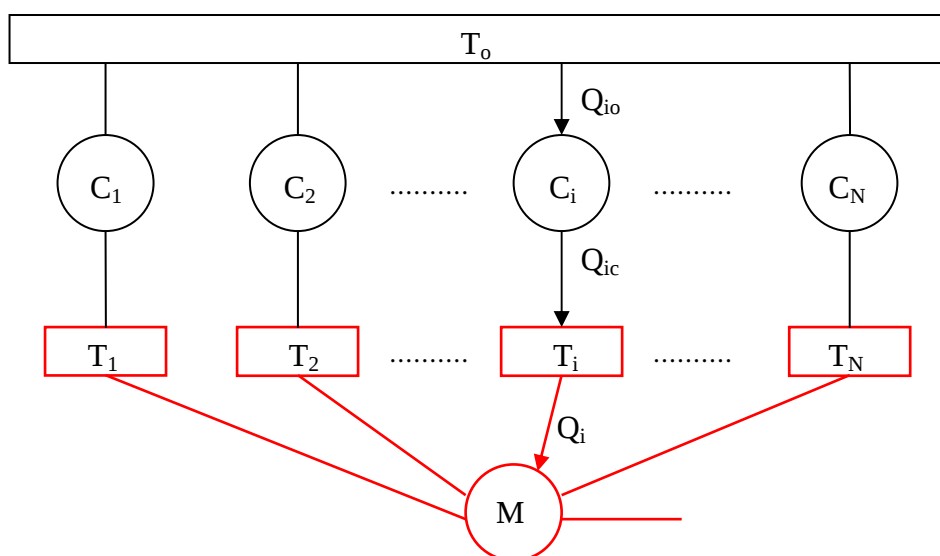
$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad (1)$$

Vamos a ver si podemos encontrar una relación más general, es decir para un sistema que realice un ciclo, reversible o irreversible, en contacto con múltiples fuentes.

Esto, por ejemplo, aplica al sistema de la figura:



La línea punteada indica que el ciclo es irreversible (podría también ser reversible). En un ciclo como este, el sistema atraviesa múltiples isothermas y cada vez que pasa de una a otra (de T a $T+dT$) absorbe o cede una cantidad diferencial de calor. Es decir, es como si estuviera en contacto con múltiples fuentes. Vamos a encontrar una relación que ligue el calor intercambiado con las temperaturas de las fuentes. Para ello, vamos a modelar este proceso, discretizándolo.



Lo que está marcado en línea roja representa al sistema M que realiza el ciclo, en contacto con las fuentes (en este caso discreto, las isothermas que atraviesa están representadas por las fuentes $T_1...T_N$). Las líneas representan los intercambios de calor entre M y las fuentes (no tienen sentido, para indicar que pueden ser calores absorbidos o cedidos por M).

La única línea que sale solo de M indica el trabajo cedido/entregado por/a M (no lo sabemos *a priori*). Para poder usar la relación (1), adosamos a nuestro sistema una serie de máquinas térmicas **reversibles** $C_1...C_N$, que

trabajan entre una única fuente T_o y las fuentes $T_1...T_N$. Estas máquinas trabajan de tal manera que, por ej., el ciclo C_i (que trabaja entre T_o y T_i) es tal que entrega (recibe) Q_{ic} a (de) T_i y M recibe (entrega) Q_i de (a) T_i , de tal manera que $|Q_i|=|Q_{ic}|$ (notar que tienen signo diferente). Es decir, por ej, como se ve en el esquema, C_i entrega a T_i la misma cantidad de calor que recibe M de T_i . Parece un trabalenguas, pero es claro mirando el esquema.

- La cantidad de calor que absorbe C_i de T_o es:

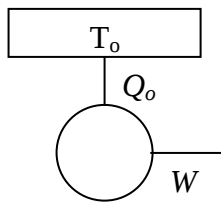
$$Q_{io} = -\frac{T_o}{T_i} Q_{ic} = \frac{T_o}{T_i} Q_i \quad (\text{notar el cambio de signo entre } Q_{ic} \text{ y } Q_i)$$

La fuente T_o “entrega” (o recibe, no sabemos) una cantidad de calor Q_o :

$$Q_o = \sum_{i=1}^N Q_{io} = T_o \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (\text{usamos la relación (1)})$$

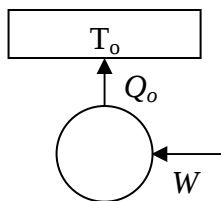
En cada una de las fuentes $T_1...T_N$, todo lo que entra, sale, por lo que pueden ser reemplazadas por un conductor térmico, y el resultado neto de todo este sistema compuesto es que M, $C_1...C_N$ reciben de la fuente a T_o una cantidad de calor Q_o (como si $T_1...T_N$ no estuvieran).

El sistema es equivalente a:



Como es un ciclo, el trabajo total W tiene que ser igual a Q_o . Si $W > 0$, eso violaría el postulado de Lord Kelvin.

Luego, la única posibilidad es que:



Por lo tanto, $Q_o \leq 0$, con lo que:

$$\boxed{\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0} \quad (2)$$

Aquí, la posible irreversibilidad la pone M; si M fuera reversible, se podría describir todo el ciclo en sentido inverso, con lo que las Q_i cambiarían e signo. Por lo tanto, para el ciclo invertido:

$$\sum_{i=1}^N -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (3)$$

Para que se cumplan (2) y (3), la única posibilidad en el caso reversible es que:

$$\boxed{\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0} \quad \text{para un ciclo reversible.}$$

En lo que acabamos de hacer, el sistema intercambia calor con un número finito de fuentes. Si el intercambio de calor se realiza con una distribución continua de fuentes (o sea, va atravesando las sucesivas isothermas), el resultado anterior resulta:

$$\oint \frac{dQ}{T_F} \leq 0 \quad \text{donde el } = \text{ vale para un ciclo reversible. Esta desigualdad se llama } \textbf{desigualdad de Clausius}.$$

Notar que las temperaturas son las temperaturas de las fuentes (no del sistema; si el ciclo es irreversible, el sistema no tiene bien definida su temperatura). Si el ciclo es reversible, necesariamente, la temperatura del sistema tiene que ser, punto a punto, la temperatura de la fuente, ie:

$$T = T_F$$

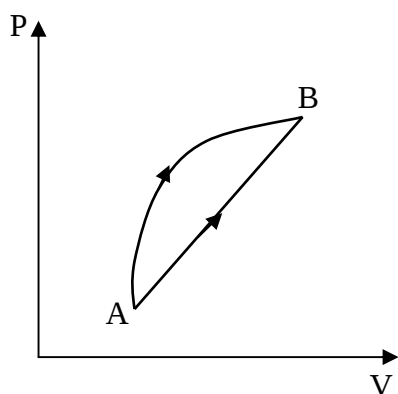
por lo que, para un ciclo reversible, entonces:

$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_R = 0 \Rightarrow \oint dS = 0$$

donde el subíndice R indica que el cálculo se hace sobre un camino reversible. Luego, se ve que, *calculado*

sobre un camino reversible, la cantidad $dS = \frac{dQ}{T} \Big|_R$ es un diferencial exacto y la función **S es una nueva**

función del estado (o función potencial o función de punto). Esta función, a la que llegamos aplicando solo el 2do principio, se la denomina **entropía**. Por ser una función del estado, va a estar bien definida para cada estado de equilibrio. No debe confundirnos el hecho que esta función tenga una definición a través de una integral (es algo similar a lo que sucede con la energía potencial). Por ejemplo, calculemos la diferencia de entropía entre dos estados A y B:



$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_R = S(B) - S(A) \quad (4)$$

La pregunta es, qué camino reversible uso para calcular la integral? Cualquiera! En el esquema se muestran dos cualesquiera. La entropía es una función del estado, por lo que siempre el resultado va a ser $S(B) - S(A)$, es decir, la función evaluada en cada uno de los estados. La integral NO depende del camino seguido, pero su definición nos pide queelijamos un camino reversible. Es decir, puede ser que nuestro sistema

haya seguido un camino irreversible para ir de A a B, pero eso no cambia que su diferencia de entropía sea (4).

Como toda función de estado que se define a través de una integral, la función entropía queda definida a menos de una constante arbitraria. La forma de determinar esa constante es elegir un estado de equilibrio arbitrario (estado de referencia) y asignar a ese estado un valor de entropía cualquiera. Por ejemplo, supongamos que elegimos un estado O de referencia y asignamos a ese estado un valor de entropía $S(O)=0$. Entonces, la entropía del estado A será:

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T} \Big|_R \quad \text{donde R es } \textit{cualquier} \text{ camino reversible que conecte el estado de referencia O con el estado A.}$$

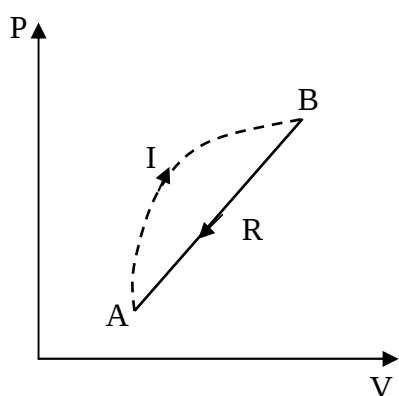
(cf. con el cálculo de la energía potencial). El estado que se suele tomar como referencia es el que corresponde a $T = 0^\circ K$, considerando que $S(T = 0^\circ K) = 0$. Más adelante vamos a ver que esta elección tiene mucho sentido físico.

Notemos que, a partir del diferencial de entropía, siempre podemos calcular el diferencial de calor en un proceso reversible:

$$dQ|_R = TdS$$

Observemos la ventaja de disponer de esta función de estado S . El calor depende del proceso; sin embargo si el proceso es reversible, se puede calcular a partir de la entropía.

- Supongamos que vamos de un estado A a un estado B siguiendo un camino irreversible I, y regresamos de B a A por uno reversible R:



Por la desigualdad de Clausius:

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

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I + \underbrace{\int_B^A \frac{dQ}{T} \Big|_R}_{S(A) - S(B)} \leq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I \leq S(B) - S(A)} \quad (5)$$

Esta expresión no nos dice mucho. Solo muestra que, en un proceso cualquiera, la entropía puede aumentar, disminuir o mantenerse sin cambios. Pero ahora supongamos que el sistema evoluciona de A a B siguiendo una transformación adiabática (es decir, el sistema está aislado). En ese caso, $dQ = 0$ y la desigualdad (5) resulta:

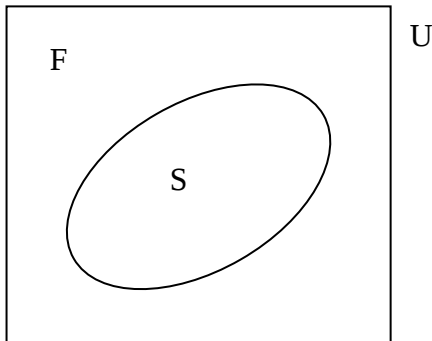
$S(B) > S(A)$ <i>sii la transformación es irreversible</i> $S(B) = S(A)$ <i>sii la transformación es reversible</i>
--

Este es un resultado muy importante. Hemos encontrado una propiedad que, **para un sistema aislado, siempre crece** (o se mantiene igual, si el proceso es reversible). Esta propiedad, en el caso de un sistema aislado, nos define un sentido para cualquier proceso. Nótese que, si el proceso que llevó de un estado A a un estado B fue irreversible, el sistema no puede regresar al estado A mientras se encuentre aislado, ya que eso significaría que su entropía disminuye en ese proceso inverso. Si el proceso fue reversible, los estados A y B tienen la misma entropía, y el sistema puede regresar al estado de partida.

- La pregunta es, si el sistema está aislado, hasta qué estado evolucionará? Pensémoslo así. Supongamos que el sistema, aislado, se encuentra en un estado de máxima entropía compatible con sus vínculos. En ese caso NO puede seguir evolucionando, porque cualquier evolución posterior ocasionaría una disminución de su entropía. Por lo tanto, el último estado que puede alcanzar en su evolución es el que corresponde al de máxima entropía

compatible con sus nuevos vínculos. Ese estado será entonces, su nuevo estado de equilibrio (compatible con los vínculos).

- Qué pasa si el sistema no está aislado? Siempre se puede tomar como “nuevo” sistema al original más el medio, es decir, el sistema aislado más chico que se pueda definir:



Partimos de:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_F} \Big|_I \leq S(B) - S(A)$$

pero $dQ = -dQ_F$

Como para la fuente cualquier proceso es reversible:

$$\Rightarrow \int_A^B -\frac{dQ_F}{T_F} = -(S_F(B) - S_F(A))$$

Si la fuente es única, $T_F = cte$ y entonces: $\int_A^B \frac{dQ_F}{T_F} = \frac{Q_F}{T_F}$

Más en general:

$$-(S_F(B) - S_F(A)) \leq S(B) - S(A)$$

$$[S(B) + S_F(B)] - [S(A) + S_F(A)] \geq 0$$

Llamamos *entropía del universo* a la entropía de este primer sistema aislado, (sistema+medio); entonces:

$$S_U(B) - S_U(A) \geq 0$$

Esto permite enunciar el segundo principio de una tercera forma:

No es posible ningún proceso en el cual disminuya la entropía del universo.

Igual, no nos emocionemos, ya llamamos “universo” al primer sistema aislado que se pueda definir.

-----⊗-----

Ya vimos que el estado de un sistema, en general, queda determinado por 2 cualesquiera de 3 variables p, V, T . Si elegimos T y V como variables independientes (variables de estado), en la clase 2 encontramos la expresión del diferencial de calor reversible:

$$dQ|_R = \frac{\partial E}{\partial T}|_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right) dV$$

Este diferencial no es exacto. Sin embargo, dividimos por la temperatura:

$$dS = \frac{dQ|_R}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}|_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right) dV$$

y obtenemos dS que sí es un diferencial exacto de las variables independientes T y V . Por lo tanto, debe cumplirse:

$$\frac{\partial S}{\partial T}|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}|_V \quad y \quad \frac{\partial S}{\partial V}|_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}|_T + p \right)$$

y las derivadas cruzadas deben cumplir:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \right]$$

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

Reagrupando:

$$\boxed{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p}$$

Esta expresión es totalmente general y, junto con la que obtuvimos en la clase 2:

$$\boxed{C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V}$$

podemos obtener, integrando $E = E(T, V)$ para cualquier sistema. En particular, para un gas ideal, se obtiene:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = 0 \text{ (probarlo!) o sea que volvemos a obtener que } E = E(T) \text{ para un gas ideal.}$$

Para un gas ideal, también podemos encontrar la función entropía:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} = \frac{C_V}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left(\underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T}_{=0} + p \right) = \frac{p}{T}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

Integrando:

$$\boxed{S(T, V) = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + cte} \quad (5)$$

o bien, la diferencia de entropía entre dos estados:

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1} + Nk \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5')$$

-----⊗-----

Clase 5: Entropía e irreversibilidad.

La mayoría de los fenómenos son irreversibles. De dónde proviene esa irreversibilidad? Evidentemente, no de las ecs. de Newton. Es evidente que no todas las ecuaciones de la física son irreversibles. Acabamos de encontrar una: la entropía de un sistema aislado no decrece nunca.

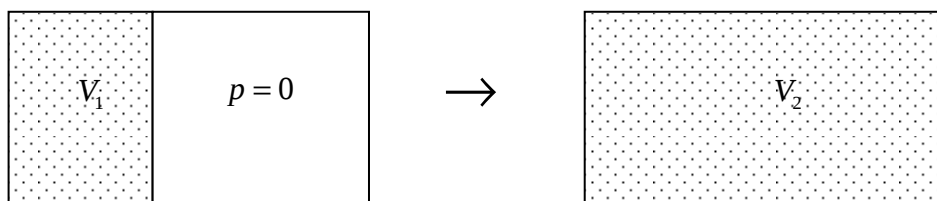
Vamos a ver un par de ejemplos muy simples.

- Supongamos un gas ideal que realiza una expansión isotérmica reversible. Calculemos el cambio en la entropía del gas. Como el proceso real es reversible, podemos usar ese mismo proceso para calcular ΔS :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \frac{NkT}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(notar que podríamos haber hecho la cuenta directamente usando la expresión (5))

- Ahora supongamos que tenemos un recipiente aislado, de volumen V_2 , con un tabique separándolo en dos partes, y un gas confinado en una de las partes del recipiente, de volumen V_1 .

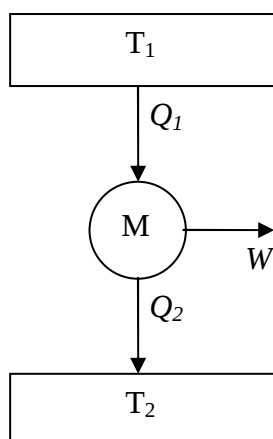


Repentinamente se saca el tabique. Cuánto varía la entropía del gas? El proceso es netamente irreversible (una expansión libre), de modo que, para calcular ΔS tenemos que **inventarnos** un camino reversible que una el estado inicial y el final. Ya vimos que, en la expansión libre de un gas ideal no varía su energía interna y, por lo tanto, tampoco su temperatura, por lo tanto, el sistema pasa de un estado inicial (V_1, T) a uno final (V_2, T) . Esto es, se puede ir del estado inicial al final por una expansión isotérmica reversible. O sea, el mismo cálculo anterior:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \frac{NkT}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(otra vez, podríamos haber usado la expresión (5)).

- Otro ejemplo. Calculemos la variación de la entropía de una máquina térmica al finalizar un ciclo del gas.



El gas que realiza el ciclo no está aislado, ya que intercambia calor con las fuentes. Por eso, vamos a tomar como sistema al sistema aislado más chico, ie, el gas y las dos fuentes.

En un ciclo:

$\Delta S_M = 0$: cualquiera sea el ciclo que recorre el gas, parte de un estado y vuelve al mismo estado.

Para las fuentes: $\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F}$ donde Q_F es el calor absorbido o cedido por la fuente (no el sistema). Entonces:

$$\Delta S = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) \geq 0 \text{ ya que } Q_F = -Q_M$$

Notar que, si bien para las fuentes el proceso es reversible, el signo $\geq$ indica que el gas puede estar haciendo un ciclo reversible ($=$) o irreversible ($>$). Es decir, la irreversibilidad la pone el gas que realiza el ciclo.

A partir de este resultado, podemos sacar conclusiones sobre la eficiencia. El trabajo va a ser:

$$W = Q_1 + Q_2 \Rightarrow Q_2 = W - Q_1$$

Metamos esto en ΔS :

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1 - W}{T_2} \geq 0 \quad (6)$$

De acá podemos despejar la eficiencia $\eta = \frac{W}{Q_1}$

$$Q_1 \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \geq \frac{W}{T_2}$$

$$\boxed{\eta = \frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

donde el signo $=$ corresponde a que el gas realice un ciclo reversible. Re-encontramos un resultado de la clase_3: la eficiencia de una máquina reversible es la máxima posible y es independiente de la sustancia y del ciclo (solo depende de las temperaturas de las dos fuentes) (recordar la larga demostración de la clase_3). De todos modos, este resultado no es nuevo, ya que, para encontrar la entropía usamos pura y exclusivamente resultados que encontramos analizando el segundo principio.

De (6) podemos extraer otro resultado. Reordenando:

$$T_2 \Delta S = Q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) - W = \underbrace{Q_1 \eta_R}_{W_R} - W$$

donde W_R es el trabajo que se podría haber obtenido si el ciclo hubiera sido reversible. Entonces, el trabajo que se obtuvo es:

$$W = W_R - T_2 \Delta S$$

donde $T_2 \Delta S$ se puede pensar como “trabajo perdido” porque el ciclo usado por M es irreversible.

-----⊗-----

Un poco de estadística - Orden y desorden

Hemos estado hablando de “orden” y “desorden”. Vamos a formalizar estos conceptos. Recordemos algunas definiciones:

Microestado (μe): lo especificamos dando propiedades (medias) de las partículas. Por ejemplo, cada una de las formas de arreglar las partículas y cómo se distribuye la energía entre ellas.

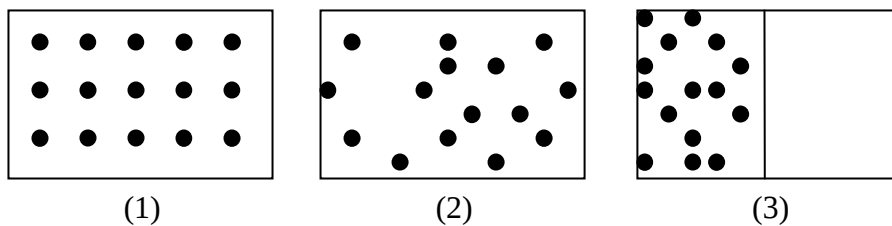
Macroestado(Me): se especifica para el sistema en su conjunto. Valores medios para el sistema total: V , T , $\langle E \rangle$, etc.

Multiplicidad de un macroestado ($\Omega(Me)$): número de microestados compatibles con un microestado particular.

Un macroestado será tanto más probable cuanto mayor es su multiplicidad. La razón es simple: las moléculas tienen más formas de “arreglarse” $\Rightarrow$ en su movimiento, es más probable que las moléculas se arreglen de alguna de esas maneras. O sea que la probabilidad de un macroestado, $\rho(Me)$, es directamente proporcional a su multiplicidad:

$$\rho(Me) \propto \Omega(Me)$$

Una mayor multiplicidad se asocia con mayor desorden. Por qué? A haber una mayor multiplicidad, existe menos relación entre las moléculas: por ej., la información sobre la posición de una de ellas nos dice poco sobre las otras. Se dice que un sistema ordenado está más *correlacionado*, mientras uno más desordenado está menos *correlacionado*. Por supuesto, la noción de orden o desorden es relativa, no absoluta. Podemos decir que un sistema está más ordenado que otro o menos desordenado, cuando existe una mayor correlación entre sus partículas. O sea, es una relación de orden (valga la redundancia). Por ejemplo:

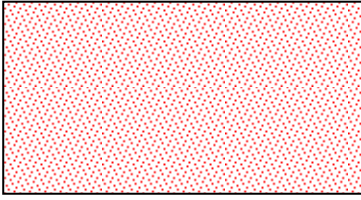


Qué podemos decir de estos tres sistemas? Es la misma sustancia, el mismo número de partículas, cómo se ordenan?

- El sistema más ordenado es (1): la posición de una de las partículas nos da toda la información sobre dónde se encuentran las otras (por ejemplo, puede ser una fase cristalina)
- El siguiente es (3): acá hay más correlación que en (2) entre las partículas, porque sabiendo en qué mitad del recipiente se encuentra, sabemos que todas las otras se encuentran en esa misma mitad.
- Finalmente, el sistema más desordenado es (2): la posición de una partícula no nos dice nada sobre las otras. No hay correlación.
- Como ejemplo, vamos a dar una idea sobre la **multiplicidad de un gas ideal**.

Para ello, supongamos que definimos los microestados por los estados de partícula $(\vec{x}, \vec{p})$ (posiciones e impulsos). Entonces, vamos a tener una multiplicidad asociada a las posibles posiciones, y otra asociada a los posibles impulsos de las partículas.

1) Multiplicidad asociada a las posiciones ($\Omega_{\vec{x}}$)



Supongamos que nuestro sistema está formado por N partículas, que ocupan un volumen V . Recordemos que un gas ideal es un sistema diluido. Considerando a las partículas como puntuales, las posibles posiciones que puede ocupar cada una de ellas es igual al conjunto de puntos que forman el volumen. El conjunto de todos esos puntos es, justamente, el volumen V .

Una segunda partícula también tendrá el mismo conjunto de posiciones posibles. Si consideramos a las dos partículas, entonces, el conjunto de posiciones posibles va a ser $V \times V = V^2$, ya que, por cada posición de una de ellas, tenemos todas las posiciones de la otra. Repitiendo este procedimiento para las N partículas llegamos a que la multiplicidad es:

$$\Omega_{\bar{X}} = V^N \quad (\text{salvo un conjunto de medida nula})$$

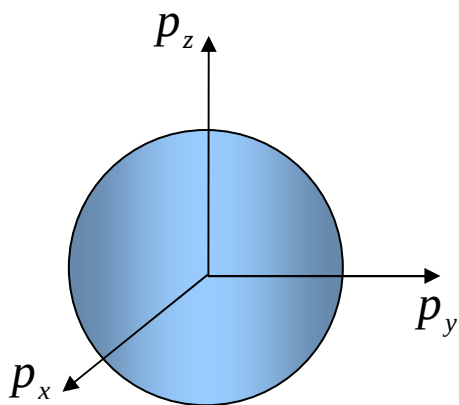
Cómo cambia esta multiplicidad con el volumen? Eso es inmediato. Supongamos dos estados posibles de volúmenes V_1 y V_2 , la razón entre las multiplicidades de esos dos estados es:

$$\frac{\Omega_{\bar{X}}(2)}{\Omega_{\bar{X}}(1)} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

2) Multiplicidad asociada a los impulsos ($\Omega_{\bar{p}}$)

Supongamos que la energía total del sistema está en el intervalo $(E, E + \delta E)$ (precisión con la que puede conocerse la energía). Para un gas ideal, la energía es solamente cinética, por lo que la energía va a ser función solo de los impulsos. Queremos saber el número de estados de partícula de tal manera que la energía del sistema se encuentre en dicho intervalo.

Para fijar ideas, supongamos una sola partícula. La energía, entonces, se relaciona con los impulsos posibles así:

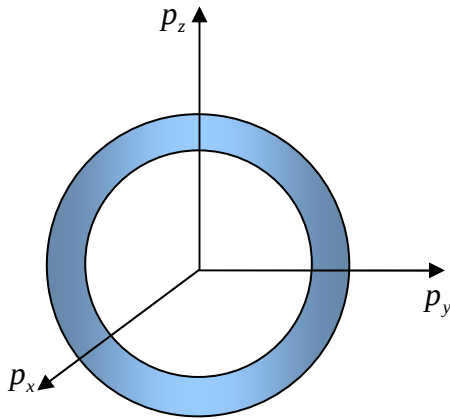


$$2mE = \sum_{\alpha=1}^3 p_{\alpha}^2$$

Esto define la superficie de una esfera en el espacio de impulsos, de radio

$$R = (2mE)^{1/2}$$

de tal manera que cada punto sobre la superficie de la esfera es un estado posible.



Ahora bien, como la energía está comprendida en el intervalo $(E, E + \delta E)$, esto define dos esferas, de radios R y $R + \delta R$, y el conjunto de estados posibles será el volumen comprendido entre ambas esferas:

$$\Delta V \propto (R + \delta R)^3 - R^3$$

Como tenemos N partículas, esto define lo que se denomina una hipersfera (no pretendan que la dibuje!), cuyo volumen va como R^{3N} .

Entonces:

$$\Omega_{\bar{p}} = \Delta V \propto (R + \delta R)^{3N} - R^{3N} = R^{3N} \left(1 + \frac{\delta R}{R} \right)^{3N} - R^{3N}$$

Como $\delta R \ll R$, podemos desarrollar la expresión a orden 1:

$$\begin{aligned} \Omega_{\bar{p}} &\cong R^{3N} \left(1 + 3N \frac{\delta R}{R} \right) - R^{3N} = \\ &= 3NR^{3N-1} \delta R \end{aligned}$$

Pero $R = (2mE)^{1/2}$ y $|\delta R| = 2mE^{-1/2} \delta E$

Con lo que:

$$\Omega_{\bar{p}} \propto E^{-1/2} E^{\frac{3N-1}{2}} \delta E \quad (\text{nos olvidamos de las constantes porque después vamos a hacer la razón entre las multiplicidades de dos estados})$$

$$\boxed{\Omega_{\bar{p}} \propto E^{\frac{3N}{2}} \delta E} \quad (\text{donde tiramos el 1 del exponente frente a } 3N; \text{ recordar que } N \sim 10^{24}!)$$

Si ahora hacemos lo mismo que el caso anterior, es decir, la razón entre las multiplicidades de dos estados:

$$\frac{\Omega_{\bar{p}}(2)}{\Omega_{\bar{p}}(1)} = \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (\text{ya que } \delta E \text{ es una cantidad arbitraria})$$

Como la energía de un gas ideal es $E = \frac{3}{2} NkT$:

$$\boxed{\frac{\Omega_{\bar{p}}(2)}{\Omega_{\bar{p}}(1)} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3N}{2}}}$$

• Ahora vamos a considerar la multiplicidad total, es decir la multiplicidad asociada a las posiciones y los impulsos, que va a ser el producto de ambas multiplicidades:

$$\Omega = \Omega_{\bar{x}} \Omega_{\bar{p}}$$

Luego, la razón entre las multiplicidades de los dos estados (V_1, T_1) y (V_2, T_2) es:

$$\frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

Si ahora aplicamos $\ln$ a esta expresión y la multiplicamos por la constante de Boltzmann:

$$k \ln \frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

que no es otra cosa que la diferencia de entropía de un gas ideal entre los estados (V_1, T_1) y (V_2, T_2) (cf. ec.(5'))

Qué significa esto? Esto es lo que se llama entropía estadística, que difiere de la entropía termodinámica en una constante (la entropía termodinámica está definida a menos de una constante y la estadística tiene un carácter absoluto).

Entonces, la entropía estadística es:

$$S = k \ln \Omega$$

Esto nos muestra que la entropía es *una medida del desorden de los sistemas* (a mayor multiplicidad, mayor desorden), y el segundo principio se convierte así en una ley de desorganización progresiva.

- Fue Boltzmann quien encontró la relación entre la entropía y la multiplicidad de los estados, de una forma más general (y más matemática). Esta fue su demostración:

Sea Ω el número de microestados compatibles con un determinado macroestado. Dijimos que el macroestado de mayor multiplicidad correspondía a la situación de equilibrio. Entonces:

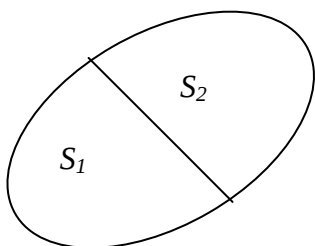
Equilibrio $\Leftrightarrow$ máximo Ω (compatible con los vínculos)

Pero también, para un *sistema aislado*:

Equilibrio $\Leftrightarrow$ máxima S (compatible con los vínculos)

Por lo tanto debe ser $S = f(\Omega)$; hace falta ver qué función.

Supongamos que S_1 y S_2 son las entropías de dos partes de un sistema:



$$S_1 = f(\Omega_1) \text{ y } S_2 = f(\Omega_2)$$

Entonces, la entropía total será:

$$S = S_1 + S_2$$

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

La multiplicidad total va a ser $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$

Por lo que:

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

La única función que cumple con esta condición es el logaritmo; luego:

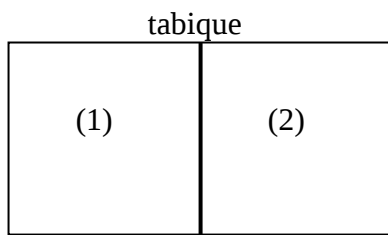
$$S = k \ln \Omega + cte \quad (\text{multiplicamos por la cte de Boltzmann por razones que vamos a ver más adelante}).$$

- Una aclaración importante. En esta demostración usamos la aditividad de la entropía. Sin embargo se debe tener en cuenta que esta aditividad solo es válida si cada una de las partes conserva sus vínculos. Vale decir,

por ejemplo, cada una de las partes en que dividimos el sistema tiene su propio número de partículas y su propio volumen. Y esto nos conduce a ...

Paradoja de Gibbs.

Supongamos un gas ideal en equilibrio.



Introducimos un tabique que divide el recipiente en dos partes iguales. Esto es, evidentemente, un proceso reversible, que no modifica el estado del gas. Luego, la entropía debe ser la misma antes y después de introducir el tabique. La calculamos antes y después:

$$S = S_1 + S_2$$

Pero:

$$S_1 = S_2 = \frac{N}{2} k \left(\ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T \right)$$

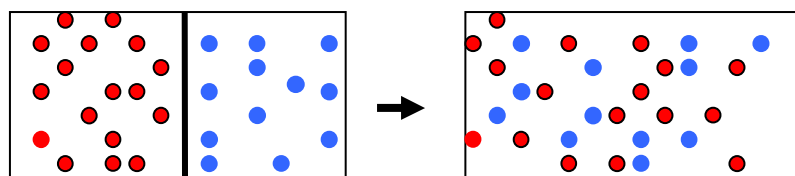
Sin el tabique, para el gas completo:

$$S = Nk \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) \Rightarrow S - 2S_1 = Nk \ln 2 \neq 0$$

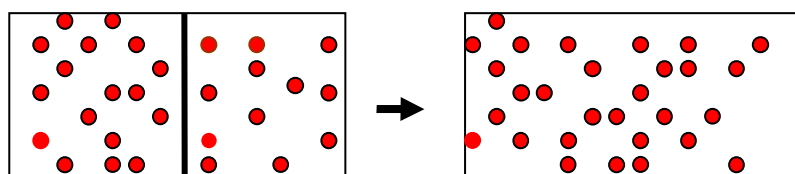
Dónde está la falla?

La aditividad se demostró basándose en el hecho de que los vínculos permanecían sin variar. Si ponemos los dos gases juntos y los dejamos separados por un tabique, entonces el volumen $V/2$ de cada subsistema seguirá siendo el mismo y sus entropías satisfacen la condición de aditividad. Pero hicimos más que esto: quitamos el tabique y el vínculo ya no es $V/2$ sino V .

El hecho de quitar el tabique tiene consecuencias físicas bien definidas. Las moléculas, después de quitarlo pueden encontrarse en cualquier parte del volumen total. Si los gases son distintos, se produce la difusión de las moléculas (las moléculas se mezclan). Esto es un proceso irreversible, por lo tanto, la variación de la entropía tiene sentido, porque aumenta el desorden del sistema:



Si los gases son iguales, la variación de la entropía no tiene sentido:



El origen de la dificultad reside en haber tratado a las moléculas como *distinguibiles* (como si pudiéramos ponerle a cada una un “cartel” identificándola), de modo que intercambiar dos moléculas nos conduce a diferentes estados. Esta paradoja representó, a fines del siglo XIX, dificultades conceptuales que solo se resolvieron con el advenimiento de la Mecánica Cuántica. Y que nosotros vamos a ver, al final del curso.

Entonces, esta paradoja se resuelve si, al calcular la multiplicidad, se tiene en cuenta, la *indistinguibilidad* de las moléculas. Esto conduce a una modificación de la fórmula de Boltzmann, llamada la *ecuación de Sackur-Tetrode*. Sin entrar en los detalles del cálculo, esta ecuación resulta ser:

$$S = Nk \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

donde h es la constante de Planck, y $\beta = \frac{1}{kT}$. Esta forma de la entropía resuelve la paradoja.

-----⊗-----

Tema extra: La entropía en la biología.

La termodinámica ha encontrado un lugar muy importante en otras ciencias, como por ejemplo, en la biología. Por qué? Entre otras cosas, porque la propiedad de la entropía de evolucionar hacia un máximo (para los sistemas aislados) marca un sentido indeleble para el tiempo. En otras palabras, en termodinámica el tiempo es irreversible y esto, por ejemplo, marca un sentido bien definido para toda evolución. Las razones, entonces, de la aplicación de la termodinámica en la biología son dos:

- 1) El alto grado de complejidad que muestran los seres vivos a todos los niveles en sus estructuras, que no pueden ser descriptos por las ecuaciones de la mecánica clásica.
- 2) La necesidad de un tiempo irreversible que describa la evolución e interacción de dichas estructuras.

La termodinámica interesa al problema de la vida por su aplicación inmediata en él. Sus principios rigen los procesos vitales, ie, el conjunto de transformaciones físico-químicas que tienen lugar en los sistemas. En principio, estas transformaciones deben ser tales que la energía del sistema total se conserve. Cuando digo “sistema”, se refiere no solo a lo que tengo bajo estudio, sino también a todo aquello que interactúa con él, incluido el medio ambiente.

La evolución natural es una sucesión de estados cada vez más desordenados. Sin embargo, los sistemas vivos son termodinámicamente abiertos, no aislados, vale decir, intercambian materia y energía con el medio ambiente, y sus estados no son estados de equilibrio. Esto no significa que el sistema no pueda alcanzar una situación estable de no equilibrio, llamado estado estacionario. En ese caso, se produce una cierta cantidad de entropía que se disipa totalmente al exterior. Si se aísla un ser vivo, evitándole todo intercambio de materia y energía, entonces entra a valer totalmente el 2do principio, y el sistema se dirige hacia el estado de equilibrio. En el caso de un estado estacionario, el sistema mantiene su $S = \text{cte}$ (el sistema envía al medio ambiente toda la entropía que produce) y esta producción de entropía se realiza en forma mínima, compatible con las ligaduras impuestas.

Vamos a ver, entonces, cómo se explica la evolución de un sistema vivo desde el momento de la fertilización hasta la muerte.

En el momento de la fertilización, se transmiten al ser recién creado las ligaduras exteriores que lo van a llevar al estado estacionario, que es el estado adulto. El ser vivo va adquiriendo organización interna disipando entropía hacia el exterior. Su evolución es continua desde el momento de la fertilización y solo se detiene al llegar al estado estacionario, que es el estado adulto. La pregunta es, por qué no se persiste en ese estado estacionario. Estas ligaduras, estos vínculos, se almacenan en el código genético, y se almacenan en cada célula, lo que supone una cierta protección. Vale decir, es como si la información se guardara en cada individuo dentro del organismo para evitar que la pérdida de uno de estos afecte seriamente la evolución del sistema global. A pesar de esta precaución, no se puede evitar que, con el tiempo, la información inicial se pierda o se produzcan errores en el código genético. La degeneración de esta información no puede restituirse disipando entropía hacia el exterior (el sistema olvida sus condiciones iniciales). En este aspecto, el sistema se comporta como aislado y evoluciona de acuerdo al 2do principio. Está condenado a una pérdida continua de orden, hasta llegar al estado de equilibrio, que es la muerte biológica.

Clase 6: Potenciales Termodinámicos

Se podría decir que todos los fenómenos termodinámicos pueden estudiarse con lo visto hasta ahora. Sin embargo, dependiendo del tipo de proceso, se definen ciertas funciones de estado. La primera y la segunda ley nos proveyeron dos funciones, la energía E y la entropía S , que dependen solo del estado del sistema y no del proceso. Como ya hemos visto, esta es una propiedad muy importante. Entre otras cosas, significa que los diferenciales dE o dS son diferenciales exactos y, por lo tanto, se pueden escribir siguiendo cualquier proceso reversible, aunque el proceso real haya sido irreversible. Lo mismo vale para ΔE o ΔS (en rigor, esto mismo puede hacerse para cualquier propiedad del estado, p , V , T , etc). Se podría decir, sin exagerar mucho, que el estudio de la termodinámica consiste en gran medida, en la búsqueda de funciones de estado útiles.

Esto no es así para cantidades como el trabajo W y el calor Q , que sí dependen del proceso real, pues son cantidades intercambiadas durante el proceso. Sin embargo, vamos a ver que, bajo ciertas circunstancias, estas magnitudes pueden calcularse a partir de funciones de estado que llamamos *potenciales termodinámicos*.

Vamos a analizar los más comunes.

• Entalpía H

Veamos que esta función, bajo ciertas condiciones, se puede vincular al Q intercambiado en un proceso.

Se define como:

$$H = E + pV$$

que es, obviamente, una función de estado. Para ver sus propiedades, empecemos diferenciando la función:

$$dH = \underbrace{dE + pdV}_{dQ_R} + Vdp = dQ_R + Vdp$$

donde $dQ_R \equiv$ cantidad infinitesimal de calor en un proceso reversible.

En principio, si el proceso es a $p = cte \Rightarrow dH|_p = dQ_R|_p$, es decir:

$p = cte \Rightarrow \Delta H|_p = Q_R|_p$ el calor intercambiado en un proceso isobárico reversible es igual a la variación de la entalpía entre los estado inicial y final.

Notar asimismo que $dH|_p = C_p dT$ y $C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$

donde, $|_p$ indica, en este caso, que $p_i = p_f$, es decir que, por ser función de estado, no importan las presiones intermedias, solo la inicial y la final.

Notemos que, para un gas ideal, $H = H(T)$ y $\Delta H = C_p \Delta T$ vale cualquiera sea el proceso (es decir, pasa lo mismo que con E). Si el sistema no es un gas ideal, en general, $E = E(T, V)$ y $H = H(T, p)$.

Qué pasa si el proceso no es reversible? Supongamos un sistema que realiza una evolución tal que

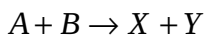
$$p_i = p_f = p_{ext} \text{ con } p_{ext} = cte \quad (1)$$

En general, este es un proceso irreversible (no importan las presiones intermedias o no están definidas). En este caso, el calor intercambiado será, aplicando el primer principio:

$$Q = \Delta E + p_{ext}(V_f - V_i) = (E_f + \underbrace{p_{ext}}_{=p_f} V_f) - (E_i + \underbrace{p_{ext}}_{=p_i} V_i) = H_f - H_i$$

es decir, en este caso también el Q intercambiado viene dado por la variación de entalpía, o sea que el sistema intercambiará la misma cantidad de Q al pasar del estado inicial al final, cualquiera sea el camino seguido en la evolución, mientras se cumpla la condición (1). Notar lo conveniente de esta propiedad, ya que, para calcular el Q, hace falta, en general, calcularlo sobre el proceso real. En este caso, puede calcularse evaluando la entalpía en el estado inicial y final.

La condición (1) no es tan rara. Por ejemplo, las reacciones químicas, en general, se producen a $T = cte$ y $p = cte$. Supongamos una reacción en la que vamos a suponer que los reactivos se transforman totalmente en los productos:



El cambio térmico que acompaña a una reacción a $p = cte$ es igual a la variación de entalpía:

$$Q|_p = \Delta H = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} \equiv Q \text{ de la reacción}$$

Si $\Delta H > 0 \rightarrow$ reacción endotérmica: los reactivos han absorbido una cierta cantidad de Q para que la reacción se lleve a cabo.

Si $\Delta H < 0 \rightarrow$ reacción exotérmica: los reactivos ceden una cierta cantidad de Q al medio para que la reacción se lleve a cabo.

Observar que el cambio térmico que acompaña a una reacción en una dirección es de igual magnitud pero de signo contrario al de la reacción inversa. Notar asimismo que el calor de la reacción solo depende de las sustancias iniciales y finales y no de las reacciones intermedias. Estos hechos son consecuencia de que H es función de estado.

- **Función de Helmholtz o energía libre de Helmholtz F**

Esta función es útil en problemas en los que T y V son las variables independientes convenientes.

$$F = E - TS$$

Se puede escribir una combinación de la primera y de la segunda ley en términos de los diferenciales de esta función:

$$dF = dE - TdS - SdT$$

Como $dE = dQ - pdV = TdS - pdV$ (notar – vale la pena repetirlo – que los diferenciales de las funciones de estado siempre se pueden calcular siguiendo un camino reversible).

$$\Rightarrow dF = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV$$

Ahora las variables independientes son T y V , por lo que F es conveniente en procesos en los que $T = cte$ o $V = cte$. Por ejemplo, si $T = cte$:

$dF = -pdV \Rightarrow$ su variación es igual a menos el trabajo reversible, por lo que a veces se la llama “función trabajo”. Vamos a ver que la condición $T = cte$ es, en realidad, demasiado restrictiva.

• **Función de Gibbs o energía libre de Gibbs G .**

Esta función es útil en problemas en los que T y p son las variables independientes convenientes. Hay varias “combinaciones” para escribir la función de Gibbs:

$$\begin{aligned} G &= E + pV - TS \\ G &= H - TS \\ G &= F + pV \end{aligned}$$

Diferenciando cualquiera de estas expresiones:

$$dG = dF + pdV + Vdp$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

por lo que es una función conveniente para procesos a $T = cte$ o $p = cte$. Nuevamente, vamos a ver que estas condiciones son demasiado restrictivas.

Las definiciones de estas funciones pueden parecer bastante arbitrarias y, en cierta medida, lo son. En realidad, uno puede “inventarse” la función que más le convenga, de acuerdo a cuáles son las variables independientes más convenientes para el sistema bajo estudio. Hay una “receta” para generar la función conveniente, que es lo que se llama una transformación de Legendre. Supongamos que el estado del sistema se describe por una función de dos variables $f(x, y)$ tq:

$$df = udx + vdy$$

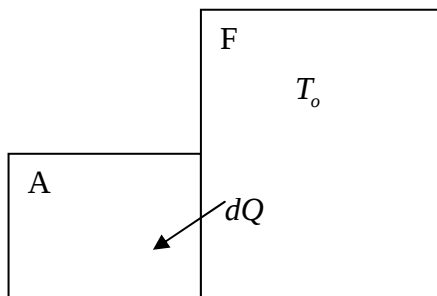
y se quiere cambiar la descripción a una que involucre una nueva función $g(u, y)$; entonces:

$$g = f - ux \Rightarrow dg = -xdu + vdy$$

-----⊗-----

Hemos encontrado algunas propiedades de estas funciones. Ahora vamos a ver qué conclusiones se pueden sacar de ellas:

- Supongamos un sistema A que intercambia Q con una fuente a T_o , de tal manera que:



$$T_A^i = T_A^f = T_o \quad (2) \text{ (no importan las temperaturas intermedias)}$$

Ya vimos que:

$$dS_A + dS_F \geq 0$$

Como dQ es el calor que absorbe (o cede) A, para la fuente:

$$dS_F = -\frac{dQ}{T_o}$$

$$dS_A - \frac{dQ}{T_o} \geq 0 \Rightarrow T_o dS_A \geq dQ = dE_A + dW_A$$

Esto permite encontrar una cota superior para el trabajo W_A que puede hacer un sistema en contacto con una fuente:

$dW_A \leq -dE_A + T_o dS_A$ Como E_A y S_A son funciones de estado, y $T_o = cte$, se puede integrar y resulta:

$$W_A \leq -\Delta E_A + T_o \Delta S_A$$

Consideremos el caso particular en que $T_A^i = T_A^f = T_o$ (notar que no tiene por qué ser una transformación isotérmica):

$$W_A \leq E_A^i - E_A^f - T_o (S_A^i - S_A^f) = (E_A^i - \underbrace{T_o}_{=T_A^i} S_A^i) - (E_A^f - \underbrace{T_o}_{=T_A^f} S_A^f)$$

$\Rightarrow \boxed{W_A \leq -\Delta F_A|_T = F_A^i - F_A^f|_T}$ donde $|_T$ significa que se cumple la condición (2), el signo $=$ corresponde a que el proceso sea reversible y F_A es la función de Helmholtz del sistema A.

Esto significa que si el sistema intercambia Q con una fuente a $T_o = cte$ y se cumple la condición (2), el trabajo que puede dar el sistema está acotado por $-\Delta F_A|_T$. Notar asimismo que $-\Delta F_A|_T$ es la máxima energía que el sistema puede “liberar” para transformar en trabajo bajo las condiciones antedichas, por lo que a F se lo suele llamar *energía libre*.

Supongamos que el sistema A se encuentra aislado *dinámicamente* (es decir, no puede realizar trabajo de ningún tipo); entonces:

$$0 \leq -\Delta F_A|_T = F_A^i - F_A^f|_T \Rightarrow \boxed{F_A^f \leq F_A^i} (*)$$

es decir, bajo estas condiciones (contacto térmico con fuente, condición (2) y dinámicamente aislado), su energía libre de Helmholtz no puede aumentar durante el proceso. Esto significa que el sistema va a evolucionar hasta que su energía libre alcance un mínimo, que, entonces, corresponde al estado de equilibrio. Esto es así porque, de lo contrario, cualquier evolución posterior produciría $\Delta F_A > 0$, lo que contradice (*).

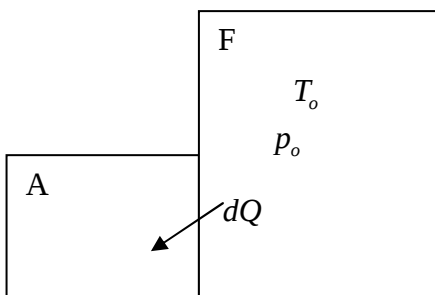
- Supongamos ahora que el sistema A intercambia Q con un medio a $T_o = cte$ y $p_o = cte$. de tal manera que:

$$T_A^i = T_A^f = T_o \quad (2) \text{ (no importan las temperaturas intermedias), y}$$

$$p_A^i = p_A^f = p_o \quad (3) \text{ (no importan las presiones intermedias).}$$

Este es un caso particular del anterior, por lo que podemos plantear:

$$W_A = W_{NV} - W_{ext} = W_{NV} + p_o \Delta V_A \leq -\Delta F_A|_T$$



donde calculamos el trabajo termodinámico de A como $-W_{ext}$ (menos el trabajo externo), y consideramos que el sistema puede realizar otros trabajos. A estos últimos los llamamos “trabajo de no volumen W_{NV} ”.

Si la transformación es, además, tal que $p_A^i = p_A^f = p_o$ (no tiene por qué ser isobárica):

$$W_{NV} \leq -\Delta F_A|_T - p_o \Delta V_A = - \left[(F_A^f + \underbrace{p_o V_A^f}_{=p_A^f}) - (F_A^i + \underbrace{p_o V_A^i}_{=p_A^i}) \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{W_{NV} \leq -\Delta G_A|_{T,p}}$$

Es decir que, si ahora el proceso es tal que el sistema intercambia calor con una fuente tal que $T_A^i = T_A^f = T_o$ y $p_A^i = p_A^f = p_o$, la función de Gibbs pone una cota al trabajo de no volumen que el sistema pueda realizar (por eso también se la llama energía libre). Si este trabajo es nulo, entonces el sistema evolucionará de tal manera que:

$$\boxed{0 \leq -\Delta G_A|_{T,p} \Rightarrow G_A^f \leq G_A^i}$$

y el estado de equilibrio corresponderá a un mínimo de la función de Gibbs.

-----⊗-----

Relaciones de Maxwell

Las relaciones de Maxwell son cuatro relaciones diferenciales útiles y totalmente generales que se derivan a partir del hecho que, para una función de estado $f(x,y)$ se cumple:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Recordemos que esta propiedad se demuestra aplicando el teorema de Stokes:

$$\oint df = \oint \left(\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \right) = \oint \nabla f \cdot d\vec{r} = \iint_{A(c)} d\vec{A} \cdot \underbrace{(\nabla \times \nabla f)}_{=0} = 0$$

Las relaciones de Maxwell se derivan a partir de E , H , F y G .

1) $E = E(V, S)$

$$dE = TdS - pdV = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S dV$$

de donde:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = -p$$

Por lo que, las derivadas cruzadas:

$$\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V} \quad 1^{\text{era}} \text{ relación de Maxwell}$$

Nota: qué tipo de transformación es una a $S = \text{cte}$? Respuesta: transformación adiabática reversible.

2) $H = H(p, S)$

$$dH = TdS + Vdp = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p dS + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S dp$$

de donde:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V$$

Las derivadas cruzadas, entonces:

$$\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p} \quad 2^{\text{da}} \text{ relación de Maxwell}$$

3) $F = F(T, V)$

$$dF = -SdT - pdV = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV$$

por lo que:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$$

y las cruzadas:

$$\boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V} \quad 3^{\text{ra}} \text{ relación de Maxwell}$$

4) $G = G(T, p)$

$$dG = -SdT + Vdp = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp$$

por lo que:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V$$

y las derivadas cruzadas:

$$\boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} \quad 4^{\text{ta}} \text{ relación de Maxwell}$$

- Nótese que la tercera y la cuarta nos permiten ver cómo varía la entropía con magnitudes más medibles como la presión y el volumen. Además, si bien las relaciones de Maxwell se refieren a las derivadas cruzadas, las primeras derivadas también pueden resultar útiles en muchos casos de interés.

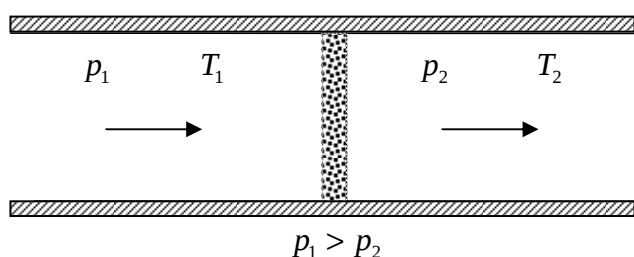
Clase 7: Potenciales termodinámicos – Aplicaciones

Vamos a ver, con algunos ejemplos, la utilidad de los potenciales termodinámicos.

1) Proceso de estrangulación o de Joule-Kelvin

El proceso de estrangulación es un proceso industrial que se usa para licuar gases como, por ej. H o He.

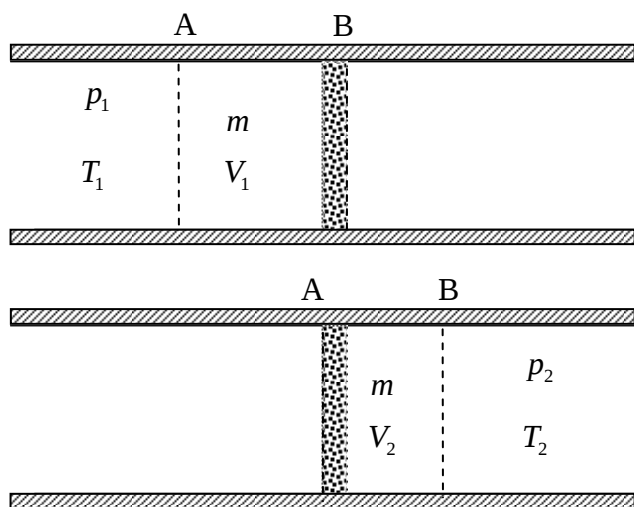
Supongamos una tubería con sus paredes térmicamente aisladas. Un tapón poroso proporciona a la tubería una constricción al flujo de gas (como alternativa, puede obtenerse el mismo efecto sobre el flujo con una válvula ligeramente abierta. El gas, obviamente, no se encuentra en un estado de equilibrio (hay una dirección privilegiada de movimiento), pero se encuentra en lo que se llama un estado estacionario, en el cual están bien definidos sus parámetros termodinámicos.



Hay una corriente continua de gas. La presencia del tapón da lugar a una diferencia de presión constante, de tal manera que $p_1 > p_2$. Podemos imaginarnos los procesos sumamente complicados fuera del equilibrio que ocurren por el paso del gas a través de dicho medio poroso. La interacción con este actúa restando

cantidad de movimiento al gas (macroscópicamente, lo podríamos comparar con el rozamiento), lo que explica la disminución de la presión del gas al atravesarlo. Como la idea de este proceso es licuar gases, lo que queremos averiguar es bajo qué condiciones la temperatura del gas descenderá al atravesar el tapón. Es decir, si T_1 es la temperatura del gas antes de atravesar el tapón, cuál será la temperatura T_2 del gas luego de atravesarlo.

Analicemos la situación. Supongamos una masa m de gas situada entre los dos planos representados por las líneas A y B de la figura, suficientemente separados como para que el volumen ocupado por el tapón sea despreciable (podemos imaginar al tapón como una hoja de celofán)



Inicialmente, m está toda a la izquierda, ocupando cierto volumen V_1 , correspondiente a la presión p_1 . Al fluir, m pasa a la derecha, ocupando un volumen V_2 , que corresponde a p_2 .

En este proceso, la energía interna de m cambia:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E(T_2, p_2) - E(T_1, p_1) = Q - W \quad (1)$$

Como las paredes están aisladas y el gas, en estado de régimen, está, de ambos lados del tapón, a la misma temperatura de las paredes, no hay intercambio de Q entre el gas y las paredes:

$Q = 0$ (solo hay un gradiente de temperatura en la zona del tapón, pero es despreciable frente a toda la tubería)

Respecto del trabajo, el gas tiene bien definida su presión a ambos lados del tapón, por lo que es indistinto calcular el trabajo que hace la masa m o el trabajo que el resto del gas hace sobre m . Calculemos este último, dividiéndolo en dos etapas:

- Del lado izquierdo, la masa m es empujada por el resto del gas, de presión p_1 , desde el volumen que ocupa inicialmente, V_1 , hasta un volumen nulo (cuando pasa del otro lado):

$$dW_{ext,1} = -p_1 dV \Rightarrow W_{ext,1} = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$$

- Del lado derecho, la masa m va ocupando un volumen que pasa de ser nulo hasta V_2 , contra la presión del resto del gas, p_2 :

$$dW_{ext,2} = -p_2 dV \Rightarrow W_{ext,2} = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2$$

- El trabajo externo total sobre m es, entonces:

$$W_{ext} = W_{ext,1} + W_{ext,2} = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

y, por lo tanto, el trabajo que hace m es:

$$W = -W_{ext} = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

Entonces, en la expresión del primer principio (1):

$$E_2 - E_1 = Q - W = -p_2 V_2 + p_1 V_1 \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2 \\ H_1 = H_2 \end{matrix}}$$

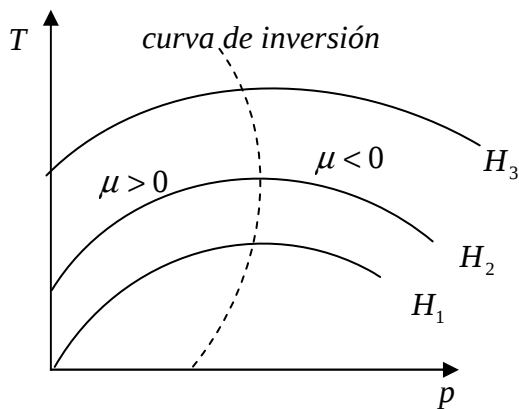
Acabamos de encontrar un resultado muy importante (y bastante inesperado). En el proceso de estrangulación la entalpía se mantiene constante es decir, es un proceso *isoentálpico*. Noten que el paso del gas a través del tapón conlleva procesos irreversibles de desequilibrio muy complicados, que podemos “puentear” usando el dato de que la entalpía se mantiene constante (a menos, claro, que nuestro interés sea estudiar el paso de un gas por un medio poroso, pero ese no es el caso)

Una primera consecuencia de este resultado es que, si queremos enfriar un gas, no nos molestemos en hacer pasar por la tubería un gas muy diluido (o sea, un gas ideal). Por qué? Recordemos que, para un gas ideal la entalpía $H = H(T)$; entonces:

$$H(T_2) = H(T_1) \Rightarrow T_2 = T_1$$

o sea, un gas ideal no sufre ningún cambio de temperatura.

- En el caso de un gas real, conociendo la función $H(T, p)$, se pueden construir, en un diagrama (p, T) , curvas isoentálpicas, es decir $T(p)|_H$. Estas curvas están tabuladas para muchos gases de interés y, en general presentan máximos como los de la figura. La curva de inversión (de la pendiente) une todos esos máximos.



De la figura se observa que, como resultado del proceso, cuando disminuye la presión, la temperatura puede aumentar, disminuir o permanecer constante, según dónde nos ubiquemos respecto de la curva de inversión. Un parámetro importante es, entonces, el coeficiente de Joule-Thomson, que nos da la pendiente de las curvas isoentálpicas:

$$\mu = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$$

Vamos a calcular este coeficiente.

En primer lugar, vemos que T va a disminuir para $dp < 0$ si $\mu > 0$ (conviene pre-enfriar el gas, por ejemplo con una expansión libre). Veamos cómo se entiende esto desde el punto de vista molecular. Ya vimos que para el gas ideal, no hay cambio de temperatura. La pregunta es qué diferencia un gas ideal de un gas real. Tengamos en cuenta que, a diferencia del gas real, en el gas ideal, diluido, la energía potencial de interacción intermolecular es despreciable frente a su energía cinética. Vamos a analizar cómo se comporta un gas real, a diferencia de un gas ideal.

Cuando es real, la ecuación de estado de cualquier gas puede escribirse como un desarrollo en serie de potencias de la densidad $\rho = \frac{N}{V}$, llamado *desarrollo del virial*. Notar que la variable del desarrollo es justamente la densidad, ya que es esta propiedad la que determina que un gas sea ideal o real. Entonces, para un gas real:

$$p = kT[\rho + A_2(T)\rho^2 + A_3(T)\rho^3 + \dots]$$

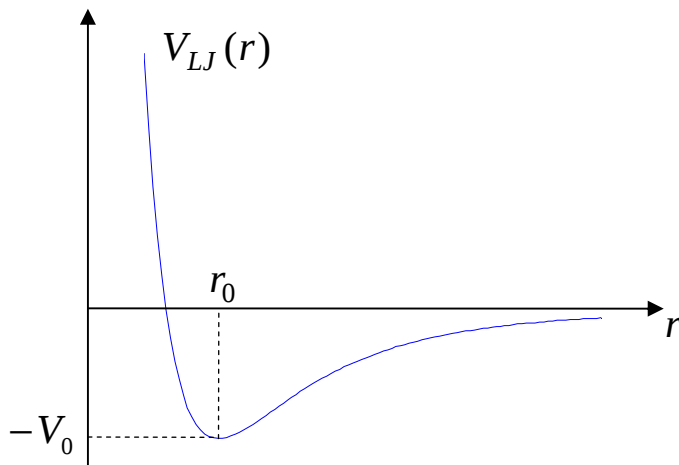
donde $A_i(T)$ se llaman *coeficientes del virial* y dependen solo de la temperatura (no pueden depender de N y V porque estos están en la variable del desarrollo). Noten que la ecuación de estado del gas ideal (que corresponde a $\rho \ll \ll$) es el primer orden del desarrollo. A medida que la densidad aumenta, se van agregando más términos al desarrollo.

Como nuestro interés es ver por qué un gas real cambia su T y un gas ideal no, vamos a considerar un gas real un poco más denso que un gas ideal, para compararlo con este. O sea, vamos a cortar el desarrollo a segundo orden:

$$p \cong kT\rho(1 + A_2(T)\rho) \quad (2)$$

- Veamos cualitativamente cómo se comporta el coeficiente $A_2(T)$. Esto podemos hacerlo, comparando para diferentes temperaturas, el comportamiento de la presión del gas real frente a la del ideal, teniendo en cuenta que $T \rightarrow \text{energía cinética}$. Para ello, consideremos el potencial de interacción entre las moléculas, llamado

potencial de Lennard –Jones. Este potencial tiene en cuenta los efecto electrostáticos (preponderantes a distancias grandes, comparadas con las dimensiones moleculares) y cuánticos (a distancias cortas) entre dos moléculas, en función de la distancia intermolecular.



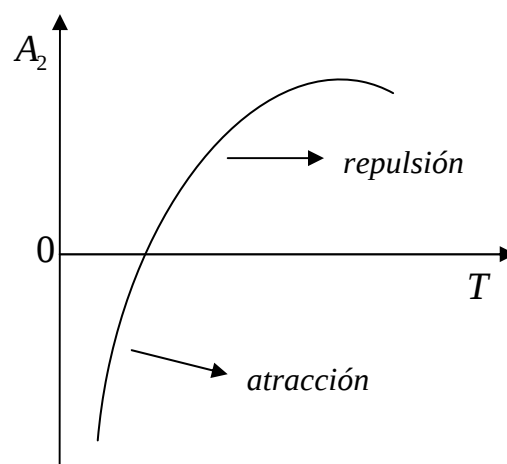
El potencial de Lennard-Jones:

$$V_{LJ}(r) = V_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Tomemos como parámetro representativo de la energía cinética a kT y veamos distintos casos, variando la temperatura:

- 1) $kT < V_0$: las moléculas tienen más probabilidad de estar en su configuración de energía mínima, donde la interacción es atractiva. Esta atracción tiende a reducir la presión del gas real frente a la del gas ideal, ya que las moléculas tienden a estar más juntas $\Rightarrow p(\text{gas real}) < p(\text{gas ideal}) \Rightarrow A_2(T) < 0$.
- 2) $kT > V_0$: las moléculas son afectadas mínimamente por la presencia del mínimo de potencial, siendo el efecto predominante la interacción fuertemente repulsiva. Esto aumenta la presión del gas real por encima de la del gas real, $\Rightarrow p(\text{gas real}) > p(\text{gas ideal}) \Rightarrow A_2(T) > 0$
- 3) $kT \gg V_0$: la energía cinética se hace tan grande que las moléculas pueden vencer algo su repulsión para aproximarse más entre sí que a T más baja (como 2)). Esto hace que haya una ligera tendencia a que disminuya la presión respecto del caso 2) (aunque aún es mayor que la del gas ideal), y por lo tanto, también disminuye $A_2(T)$ (si bien, sigue siendo $A_2(T) > 0$).

Estas consideraciones cualitativas nos muestran cómo se comporta el coeficiente $A_2(T)$:



- Teniendo en cuenta estas consideraciones, vamos a calcular el coeficiente μ . Para ello, usemos el dato fundamental $H = cte \Rightarrow dH = 0$:

$$dH = TdS + Vdp = 0$$

Tenemos que hacer “aparecer” dp y dT para poder escribir el coeficiente μ . Elegimos, entonces, como variables independientes a T y p . Desarrollamos el diferencial exacto dS :

$$dH = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p dT + \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T dp \right] + Vdp = 0$$

Pero $C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p$, capacidad calorífica del gas a presión constante:

$$dH = C_p dT + \left[T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T + V \right] dp = 0 \Rightarrow \mu = - \frac{T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T + V}{C_p}$$

Todavía tenemos esta derivada $\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T$ que no conocemos (entre nuestros datos no está la entropía). Pero usamos

la relación de Maxwell:

$$\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

con lo que resulta:

$$\boxed{\mu = - \frac{V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{C_p}}$$

La derivada vamos a calcularla a partir de la ecuación de estado del gas (2). Vamos a hacer una aproximación.

En la ecuación de estado:

$$p \cong kT \frac{N}{V} \left(1 + \frac{N}{V} A_2(T) \right) \text{ el término } \frac{N}{V} A_2(T) \text{ es un término correctivo que es } \ll 1. \text{ Entonces hacemos:}$$

$$\frac{N}{V} \approx \frac{p}{kT} \text{ (valor en primera aproximación). Con esto:}$$

$$p \cong \frac{N}{V} (kT + p A_2(T)) \Rightarrow V = N \left(\frac{kT}{p} + A_2(T) \right)$$

(En rigor, lo que estamos haciendo es dar vuelta la serie)

$$\text{Con esto: } \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = N \left(\frac{k}{p} + \frac{\partial A_2}{\partial T} \right)$$

Finalmente:

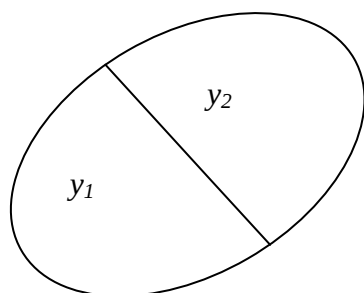
$$\mu = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{\partial A_2}{\partial T} - A_2 \right)$$

Como A_2 es una función creciente de T en casi todo el rango de temperaturas, $\frac{\partial A_2}{\partial T} > 0$. Podemos ver lo siguiente. A bajas temperaturas, en las que predomina la atracción molecular, $A_2 < 0 \Rightarrow \mu > 0$; a temperaturas altas, donde predomina la repulsión, $A_2 > 0$ y suficientemente grande para que $\mu < 0$. La existencia de la curva de inversión en la que $\mu = 0$ refleja un balance entre atracción y repulsión moleculares. Es decir, esta situación es similar a lo que ocurre con el gas ideal. Por lo tanto, vemos que es la interacción entre las moléculas la responsable de que la temperatura cambie al cambiar la presión en este proceso.

-----⊗-----

Antes de desarrollar el siguiente tema, hagamos una distinción entre los parámetros termodinámicos.

Supongamos que dividimos un sistema en dos subsistemas:



- Parámetro *extensivo* es aquel parámetro y tal que:

$$y = y_1 + y_2$$

Por ejemplo: V , m , $\langle E \rangle$, S (si la energía de interacción entre las partes es despreciable).

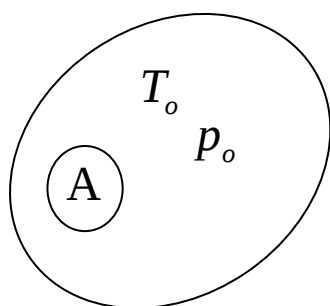
- Parámetro *intensivo* es aquel parámetro y tal que:

$$y = y_1 = y_2$$

Por ejemplo: p , T , y cantidades definidas por unidad, como $\langle \varepsilon \rangle$ (energía media por molécula).

-----⊗-----

2) Condiciones de estabilidad de una sustancia homogénea.



Como ejemplo sencillo, consideremos un sistema formado por una única fase.

Enfoquemos nuestra atención sobre alguna parte pequeña pero macroscópica, A, con un número fijo de partículas. El resto del sistema es entonces muy grande respecto de A y actúa como una fuente con $T_o = cte$ y $p_o = cte$.

Entonces, la condición de equilibrio estable de A es que su función de Gibbs sea un mínimo (cf. clase 6). Si la función de Gibbs del sistema total es:

$$G = E - T_o S + p_o V$$

por ser una propiedad extensiva, la función de Gibbs de la porción A será:

$$G_A = E_A - T_o S_A + p_o V_A = \frac{N_A}{N} E - T_o \frac{N_A}{N} S + p_o \frac{N_A}{N} V$$

Vamos a determinar cuál es la condición de equilibrio de A y bajo qué condiciones ese equilibrio es estable.

Para eso, consideremos dos casos:

2.1) Estabilidad frente a variaciones de temperatura.

Sean T y V los dos parámetros macroscópicos independientes que especifican el macroestado de A. Supongamos una situación en la que V permanece constante pero, por una fluctuación, puede variar T .

Como G_A debe ser un mínimo para que el sistema esté en equilibrio, planteamos:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G_A}{\partial T} \Big|_V &= 0 \\ \frac{\partial^2 G_A}{\partial T^2} \Big|_V &> 0 \end{aligned} \right\} \text{ para } T = T^*$$

Entonces:

$$\frac{\partial G_A}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V - T_o \frac{\partial S_A}{\partial T} \Big|_V \Big|_{T=T^*} = 0 \quad (1)$$

Por el primer principio: $TdS = dE + pdV = dE$ (a $V=cte$)

$$\Rightarrow T \frac{\partial S_A}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V$$

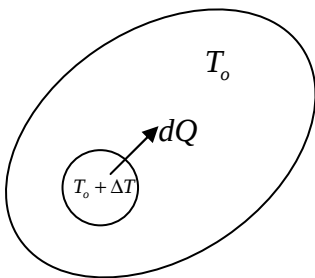
En (1):

$$\frac{\partial G_A}{\partial T} \Big|_V = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V \Big|_{T=T^*} = 0 \Rightarrow \boxed{T^* = T_o} : \text{condición de equilibrio de A (vaya novedad ...)}$$

Podemos ir más allá; como tiene que ser un mínimo:

$$\frac{\partial^2 G_A}{\partial T^2} \Big|_V = \frac{T_o}{T^2} \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V + \underbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T}\right)}_{=0} \frac{\partial^2 E_A}{\partial T^2} \Big|_V \Big|_{T=T_o} > 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V = C_V > 0}$$

Pensemos físicamente este resultado.



Supongamos que, por una fluctuación, la temperatura de A aumenta por encima de T_o . El proceso que debe entrar en juego para volver al equilibrio es la transferencia de Q desde A hacia el resto, de tal manera que $\Delta E_A < 0$, y esto debe producir una disminución de la temperatura de A, es decir $\Delta T_A < 0$. O sea, ΔE_A y ΔT_A deben tener el mismo signo, ie $\frac{\partial E_A}{\partial T} > 0$.

2.2) Estabilidad frente a fluctuaciones de volumen.

Otra vez:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G_A}{\partial V} \Big|_T &= 0 \\ \frac{\partial^2 G_A}{\partial V^2} \Big|_T &> 0 \end{aligned} \right\} \text{para la condición de equilibrio}$$

$$\frac{\partial G_A}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial E_A}{\partial V} \Big|_T - T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T + p_o$$

Del primer principio:

$$\begin{cases} TdS = dE + pdV \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV + \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT \right) = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T dV + \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dT \right) + pdV \end{cases}$$

$$T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial E_A}{\partial V} \Big|_T + p$$

$$\Rightarrow \frac{\partial G_A}{\partial V} \Big|_T = T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T - p - T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T + p_o = 0$$

$\Rightarrow \boxed{p = p_o}$ la condición de equilibrio es que la presión del subsistema se iguala a la del resto.

Para que sea estable:

$$\boxed{\frac{\partial^2 G_A}{\partial V^2} \Big|_T = - \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T > 0}$$

Cómo se entiende este resultado? Si aumenta el volumen de A, $\Delta V_A > 0$, por una fluctuación, su presión debe disminuir respecto de la del resto para garantizar que la fuerza neta sobre A ejercida por el resto sea tal que tienda a reducir su volumen al valor inicial.

Se define el *coeficiente de compresibilidad isotérmica*:

$$K = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

con lo que, la condición de equilibrio estable es:

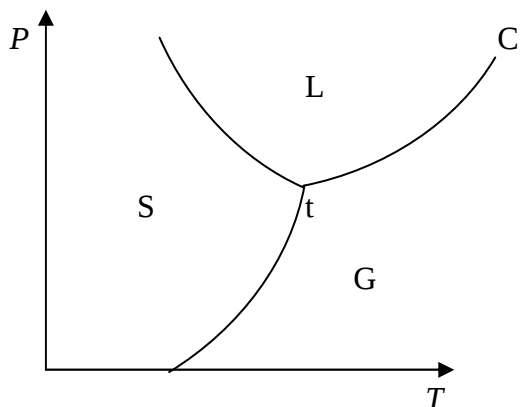
$$\boxed{K > 0}$$

Clase 8: Transformaciones de fase

Tercer principio

Las sustancias simples son capaces de existir en tres (o cuatro) tipos de fases: sólida, líquida y gaseosa. También pueden existir varias fases sólidas, amorfa y diferentes estructuras cristalinas. Las líneas de equilibrio

(conjunto de estados donde coexisten dos fases) que separan los estados que corresponden a las diferentes fases tienen el siguiente aspecto:



$t \equiv$ punto triple: solo para (T_t, p_t) pueden coexistir las tres fases.

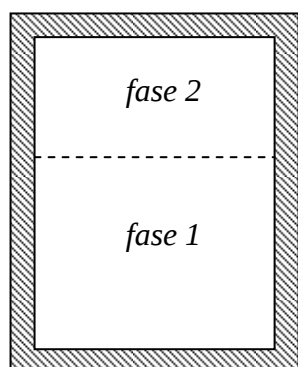
$C \equiv$ punto crítico: termina la línea de equilibrio L-G $\Rightarrow$ la variación de volumen entre el líquido y el gas tiende a cero. Más allá de C no hay posterior transformación de fases, puesto que existe una única fase fluida (la presión es tan grande que el gas muy denso no puede distinguirse del líquido). Es claro que un punto crítico solo puede existir para fases, por ej. L y G, que

solamente difieren en el grado de interacción entre las moléculas, es decir, donde la diferencia sea meramente cuantitativa. Cuando la transición entre fases se puede hacer en forma continua, se dice que son *transiciones de fase de primera especie*. Para fases como L-S o diferentes estructuras cristalinas no puede existir, ya que tienen una simetría totalmente diferente: esta aparece o desaparece, no puede desaparecer gradualmente (obviamente, hay estados intermedios fuera del equilibrio, inestables, entre una fase y otra; la transición es continua, pero la simetría cambia en forma discontinua). Este tipo de transiciones se denominan *transiciones de fase de segunda especie*. También son transiciones de segunda especie cuando lo que cambia es una propiedad, por ejemplo un material que, bajo ciertas condiciones se comporta como conductor y, bajo otras condiciones, como superconductor. Otros ejemplos: transiciones de fase paramagnético-ferromagnético, fluido-superfluido.

-----⊗-----

Condiciones de equilibrio entre dos fases

Vamos a ver cuáles son las condiciones de equilibrio entre dos fases, desde un punto de vista general. Supongamos que el sistema total está aislado.



Si hay N moléculas en total, repartidas entre ambas fases, las condiciones de vínculo que tendremos serán:

$$\left. \begin{aligned} E_1 + E_2 &= E \equiv cte \\ V_1 + V_2 &= V \equiv cte \\ N_1 + N_2 &= N \equiv cte \end{aligned} \right\} (1)$$

Como el sistema está aislado en equilibrio:

$$S = S(E_1, V_1, N_1; E_2, V_2, N_2) \equiv \text{máximo}$$

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

Por ser un máximo:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \text{ con las condiciones (1)} \begin{cases} dE_1 + dE_2 = 0 \\ dV_1 + dV_2 = 0 \\ dN_1 + dN_2 = 0 \end{cases}$$

- Vamos a calcular para dS_i para cada componente:

$$dS_i = \left. \frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right|_{V_i, N_i} dE_i + \left. \frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right|_{E_i, N_i} dV_i + \left. \frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right|_{V_i, E_i} dN_i \quad (2)$$

Notemos que esta expresión es más general que las que hemos usado hasta ahora, pues contempla que el número de partículas puede variar.

A partir de aquí, omito los subíndices para que la notación no sea tan pesada. El primer principio nos provee de las dos primeras derivadas:

$$dS|_N = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \Rightarrow \text{esta expresión del primer principio es a } N = cte$$

Entonces:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} = \frac{p}{T}$$

$$\text{Falta calcular } \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V, E} ; \text{ voy a llamar } \mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V, E} \equiv \text{potencial químico}$$

Con esto:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \Rightarrow \boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN} \quad \text{Hemos encontrado una forma más general del primer principio, que tiene en cuenta que el número de partículas puede variar. Así, el potencial químico } \mu \text{ se puede interpretar como:}$$

$$\boxed{\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V}} \quad \text{que nos dice que la energía interna puede variar porque entran o salen partículas del sistema, y completa el primer principio.}$$

Sin embargo, para este caso particular que estamos estudiando, vamos a usar otra interpretación. Vamos a ver que las variables termodinámicas adecuadas para estudiar transformaciones/equilibrio de fases (llamadas *variables de control*) son T y p ; por ello, introducimos la función de Gibbs, ya que justamente $G = G(T, p)$. Calculemos su diferencial:

$$dG = d(E - TS + pV) = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp = \underbrace{TdS - pdV + \mu dN}_{=dE} - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\boxed{dG = \mu dN - SdT + Vdp} \quad \text{Otra expresión más general para (ahora) } G = G(T, p, N).$$

Pero entonces:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p}$$

y, como la función de Gibbs es una función extensiva:

$$G(T, p, N) = Ng(T, p) \Rightarrow \mu = g(T, p)$$

O sea, μ es la función de Gibbs por molécula, y es función de T y p (obviamente, no puede ser función de N).

Entonces, en (2):

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{g(T, p)}{T} dN$$

Si ahora sumamos para ambas fases (vuelvo a poner subíndices):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{g_1}{T_1} dN_1 \right) + \left(\frac{1}{T_2} dE_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{g_2}{T_2} dN_2 \right) = 0$$

Por las condiciones de vínculo (1):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{g_1}{T_1} - \frac{g_2}{T_2} \right) dN_1 = 0$$

Como dE_1, dV_1, dN_1 son independientes y arbitrarios, para que toda la expresión sea 0 debe cumplirse

$T_1 = T_2$ $\Rightarrow$ esta condición garantiza que no haya transferencia de calor entre ambas fases (equilibrio térmico).

$p_1 = p_2$ $\Rightarrow$ para que no haya trabajo de una fase sobre la otra (fuerzas iguales y opuestas).

$g_1 = g_2$ $\Rightarrow$ esto garantiza que la energía transportada por partícula debe ser la misma en ambos sentidos. Es importante recalcar que, en el equilibrio va a haber moléculas que pasen de una fase a la otra, pero debe existir un balance en la energía que transportan para que no haya un flujo neto de energía en un solo sentido.

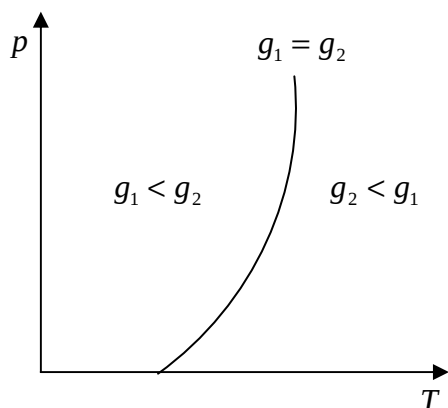
-----⊗-----

Curva de Clausius-Clapeyron

En el diagrama de fases de una sustancia, cada punto (T, p) representa un estado de equilibrio de alguna fase, mientras que las curvas “frontera” entre la zona de estados de una y la zona de estados de otra fase representa el conjunto de estados (T, p) para los cuales coexisten ambas fases. Pero, cómo sabemos qué fase

tenemos a cada lado de la curva de equilibrio?

La sustancia en un estado de equilibrio (T, p) es como si estuviera en contacto con una fuente a esa temperatura T y esa presión p . Por lo tanto, esos estados de equilibrio van a estar caracterizados porque la función de Gibbs, $G(T, p)$, va a ser un mínimo.



Ahora bien, supongamos que $g_1(T, p)$ y $g_2(T, p)$ son las funciones de Gibbs por molécula para la fase 1 y para la fase 2, respectivamente. Por lo tanto, la función de Gibbs total, evaluada para un determinado estado (T, p) , tiene dos posibilidades:

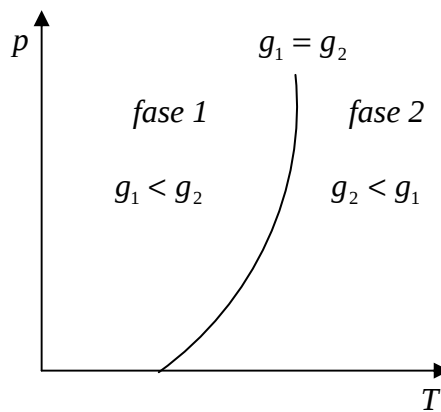
$$G(T, p) = \begin{cases} Ng_1(T, p) & \text{si } (T, p) \text{ corresponde a un estado de fase 1} \\ Ng_2(T, p) & \text{si } (T, p) \text{ corresponde a un estado de fase 2} \end{cases}$$

Entonces, cómo sabemos si ese estado (T, p) corresponde a fase 1 ó 2? Simplemente, viendo cuál de las dos posibles expresiones de $G(T, p)$ tiene menos valor para ese estado (T, p) . Entonces:

Si $g_1(T, p) < g_2(T, p) \Rightarrow (T, p) \text{ corresponde a fase 1}$

Si $g_2(T, p) < g_1(T, p) \Rightarrow (T, p) \text{ corresponde a fase 2}$

Y ya sabemos que el conjunto de estados (T, p) sobre la curva de coexistencia son tales que $g_1(T, p) = g_2(T, p)$. Por lo tanto, nuestro diagrama se completa así:



- Vamos a encontrar la curva de coexistencia de las fases:

Sea (T, p) un estado sobre la curva; entonces:

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (3)$$

Diferenciando esta expresión:

$$dg_1 = dg_2 ; \text{ como } g_i = \frac{G_i}{N_i} \Rightarrow dg_i = \frac{dG_i}{N_i} = -\frac{S_i}{N_i} dT + \frac{V_i}{N_i} dp = -s_i dT + v_i dp$$

donde las letras minúsculas representan las magnitudes por molécula. Entonces, en (3):

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

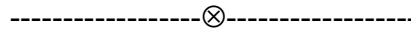
$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}}$$

Esta expresión nos da la pendiente de la curva de equilibrio y se denomina *ecuación de Clausius-Clapeyron*. Como existe un cambio de entropía asociado a la transformación de fase, debe absorberse/cederse calor. Como el proceso tiene lugar a una temperatura dada, el cambio de entropía está relacionado con el calor absorbido/cedido cuando se transforma una cantidad dada de sustancia de fase 1 a fase 2. A ese calor se lo

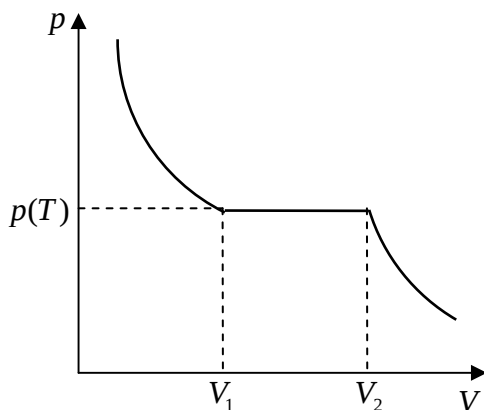
llama *calor latente de la transformación* q_{12} . Entonces, la ecuación de Clausius Clapeyron también puede escribirse como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Por ejemplo, si fase 1≡líquido y fase 2≡sólido, $q_{LS} < 0$ y $(v_s - v_L) < 0$, por lo que la pendiente de la curva de coexistencia S-L es positiva. El agua es una excepción, ya que $v_s > v_L$, por lo que la pendiente, en ese caso es negativa.



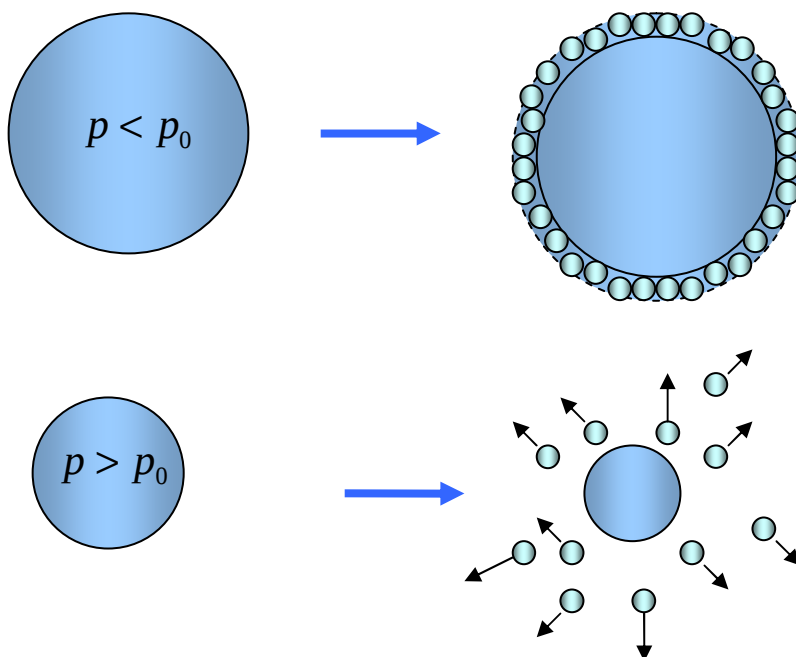
Transiciones de fase en un diagrama P-V



Supongamos una transición de líquido a vapor. La transición se produce a una $T = cte$ y $p = cte$. La presión $p(T)$ se llama presión de vapor a la temperatura T . Supongamos que el sistema se encuentra todo en estado líquido (estado 1). Cuando se le entrega Q , parte del líquido se transforma en gas, hasta alcanzar el estado 2, donde todo es gas. Sin embargo, la coexistencia de ambas fases se produce manteniéndose $T = cte$ y $p = cte$, por lo que la isoterma es horizontal durante la transición. Como la fase gaseosa tiene una densidad mucho menor que la fase líquida,

cuando una cierta masa de líquido se convierte en gas, el volumen total aumenta, aunque la presión y la temperatura permanezcan constantes. Esto es característico de las transiciones de primera especie.

Nota sobre el mecanismo de la condensación:



Debido a la presión superficial de las gotas de líquido, solo pueden coexistir en equilibrio con el gas a una cierta temperatura y presión, aquellas gotas que tengan cierto radio. Las gotas demasiado grandes sienten una presión externa que, para ellas, es muy alta. Para equilibrarse, aumentan el número de moléculas a su alrededor, pero eso las hace crecer aún más. Por el contrario, las gotas muy chicas experimentan, para ellas, una presión muy baja, por lo que tienden a evaporarse, haciéndose cada vez más

chicas, hasta desaparecer. Entonces, a menos que todas las gotas tengan exactamente el mismo radio (lo que muy improbable), el tamaño de las gotas tiende a aumentar, por lo que disminuye la cantidad de gas y, por lo tanto, disminuyendo la presión y todo el proceso recomienza. Se produce entonces un proceso autosostenido que favorece la formación de gotas más y más grandes, hasta que todo el vapor pasa a líquido.

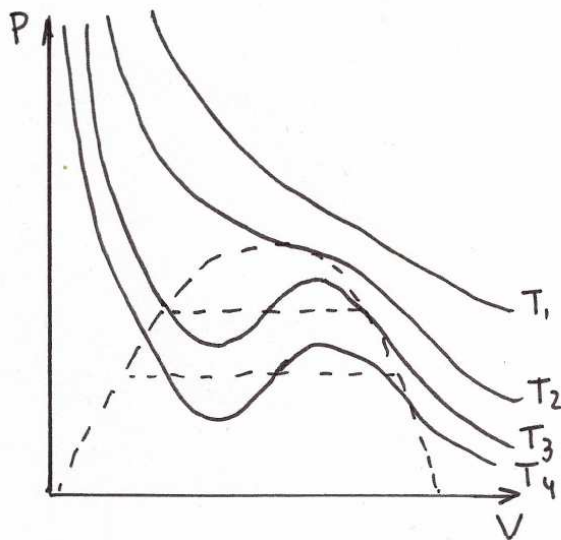
-----⊗-----

Consideremos un sistema formado por un solo componente. La ecuación de estado será:

$$p = p(N, V, T)$$

conocida para la región de las variables en que la sustancia es un gas o un líquido.

Por ejemplo, supongamos una ecuación de estado de van der Waals:

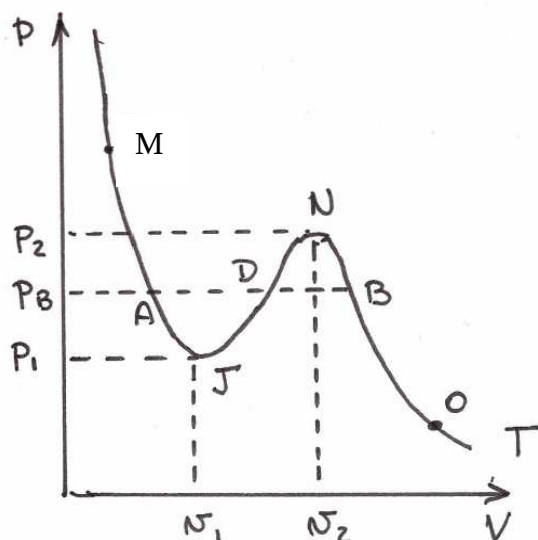


$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (\text{para 1 mol})$$

(multiplicando por v^2 , la ecuación es cúbica en v)

$$T_1 > T_2 > T_3 > T_4$$

Supongamos un sistema que está en contacto con una fuente a temperatura T y presión p dadas. Vamos a considerar a T y p las variables independientes del sistema. Analicemos una isoterma particular y vamos a ver que contiene mucha información. Queremos saber a qué p se produce la transformación y, por lo tanto, por dónde pasa la isoterma.



1) Si a T , la presión es suficientemente baja ($p < p_1$), la curva tiene un único valor de $v \Rightarrow \exists$ una única fase bien definida y $\frac{dp}{dv} \leq 0$ (condición de estabilidad ya encontrada). También $\left|\frac{dp}{dv}\right|$ es chico, lo cual implica que la compresibilidad es bastante grande $\Rightarrow$ tenemos fase gaseosa.

2) Para $p > p_2$, otra vez existe una única fase, con un único valor de v . Otra vez $\frac{dp}{dv} \leq 0$, pero $\left| \frac{dp}{dv} \right|$ es grande $\Rightarrow$ tenemos fase líquida.

3) $p_1 < p_B < p_2$: hay tres valores posibles de v para cada p . Vamos a ver cuál es el más estable.

En la zona $v_1 < v < v_2$ (J - N), no se cumple que $\frac{dp}{dv} \leq 0$, por lo que es una zona inestable.

Todavía quedan dos valores entre los cuales hay que decidir, por ej., si $v = v_A$ o $v = v_B$. Como estamos trabajando a p, T , hay que ver la magnitud relativa entre las energías de Gibbs por mol $g_A(T, p)$ y $g_B(T, p)$.

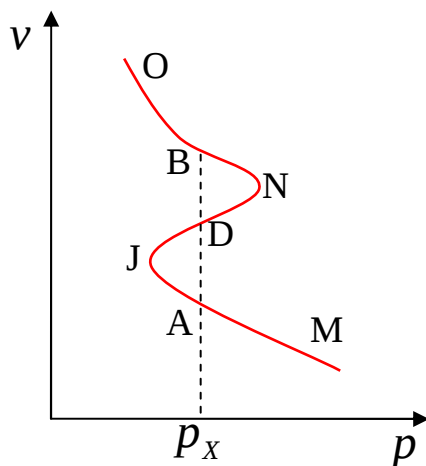
Los cambios de $g = \varepsilon - Ts + pv$ pueden calcularse fácilmente a lo largo de la curva a $T = cte$:

$$dg = d(\varepsilon - Ts + pv) = -sdT + vdp = vdp$$

Las diferencias de g entre cualquier punto de la curva y algún punto patrón O están dadas por:

$$g - g_O = \int_{p_O}^p vdp$$

o sea, el área entre la curva y el eje p , entre p_O y p . Partiendo de O y realizando la integral, el valor de esta integral aumenta primero hasta que se alcanza el punto N, luego disminuye hasta J, y luego vuelve a aumentar hacia M:



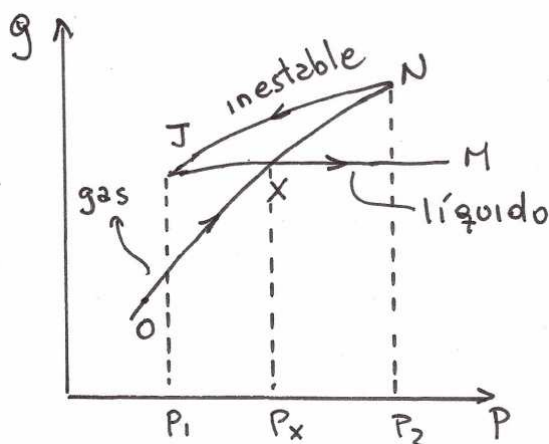
En O tenemos una única fase de alta compresibilidad $\Rightarrow$ gas.

Cuando la presión aumenta hasta $p_1 < p < p_2$, tenemos 3 valores de g :

OXN: $v > v_2$ y alta compresibilidad $\Rightarrow$ gas

JXM: $v < v_1$ y baja compresibilidad $\Rightarrow$ líquido

A lo largo de JN: región inestable.



En X se cortan las dos ramas $\Rightarrow g_L = g_G \Rightarrow$ equilibrio líquido-gas y, por lo tanto, p_X es la presión a la que se produce la transformación de fase.

Notar que en X, la curva se desplaza de la rama OXN a la JXR $\Rightarrow p_X$ es la presión a la que se produce la transformación. Entonces:

$$g_B = g_A \Rightarrow \int_{p_O}^{p_B} vdp = \int_{p_O}^{p_A} vdp \Rightarrow \int_{p_A}^{p_B} vdp = 0$$

$$\Rightarrow \int_A^J vdp + \int_J^D vdp + \int_D^N vdp + \int_N^B vdp = 0$$

Reordenando:

$$\left(\int_J^D v dp - \int_J^A v dp \right) - \left(\int_B^N v dp - \int_D^N v dp \right) = 0$$

$$\Rightarrow \text{área(AJD)} = \text{área(DNB)}$$

$$-----\otimes-----$$

Ejemplo: *Transición de fase conductor-superconductor.*

Muchos metales, a temperaturas cercanas al cero absoluto, pasan a un estado especial cuya propiedad más notable es la llamada *superconductividad*, que consiste en la desaparición total de la resistencia eléctrica a una corriente continua. La aparición de la superconductividad se produce a una T determinada, que se denomina *temperatura de la transición*.

La ausencia de resistencia no es, sin embargo, una propiedad fundamental del superconductor. Los cambios más profundos al pasar al estado superconductor se producen en las propiedades magnéticas del metal. Las variaciones en las propiedades eléctricas son consecuencia de esos cambios.

Las propiedades magnéticas de un superconductor se pueden describir de la siguiente manera: un campo magnético nunca penetra en el interior de un superconductor, ie $\vec{B} = \vec{0}$ (inducción magnética) en el interior (salvo en un delgado espesor en el que $\vec{B} \neq 0$). Esta propiedad se presenta con independencia de en qué condiciones tuvo lugar la transición al estado superconductor. Así, si el enfriamiento se produce en presencia de $\vec{B}$, en el momento de la transición, las líneas de campo son expulsadas fuera del cuerpo. Este efecto se denomina *efecto Meissner*.

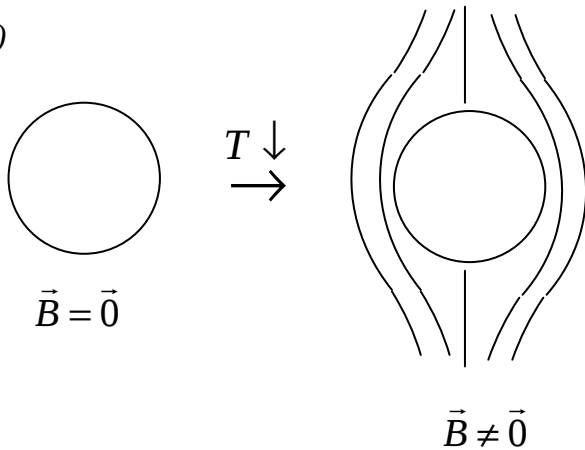
Notar que, si la superconductividad se pensara como conductividad $\sigma \rightarrow \infty$ (=conductor perfecto) en la ley de Ohm $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, de la ley de inducción de Faraday se desprendería:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \Rightarrow \dot{\vec{B}} = 0 \text{ ie } \vec{B} = c\vec{e}$$

Esto significaría que, si un conductor perfecto se somete a un $\vec{B}$ variable en el tiempo, se inducirían corrientes superficiales que mantendrían $\vec{B} = c\vec{e}$ en el interior. De acuerdo a esto, el campo presente en el conductor perfecto se “congelaría”:

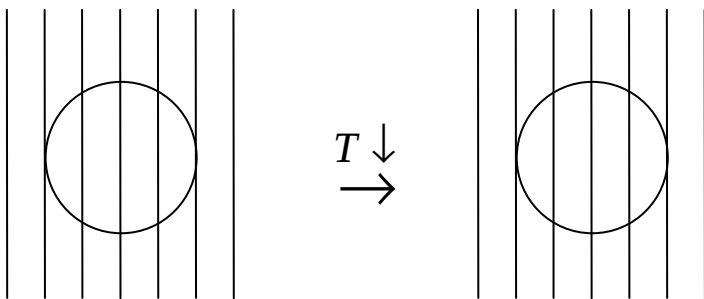
Conductor perfecto

a)



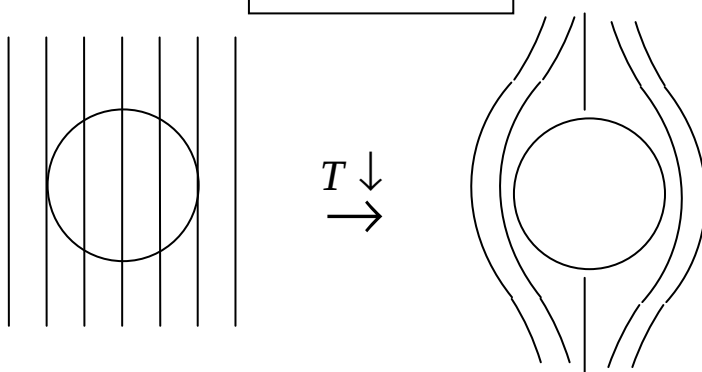
a) Se baja la temperatura T a $\vec{B} = \vec{0}$. Al ponerlo en un campo externo $\vec{B} \neq \vec{0}$, el campo adentro sigue siendo nulo

b)



b) Se produce la transición en presencia de campo. El material “congela” el campo en su interior.

Superconductor



Esto no es lo que se observa en el superconductor:

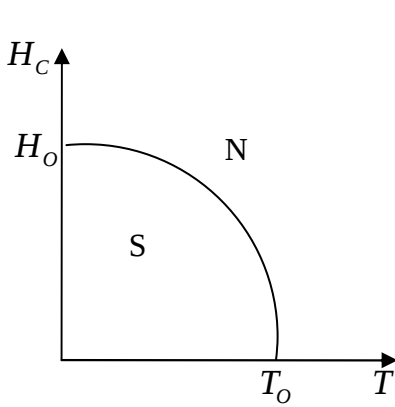
Al producirse la transición, el material “expulsa” el campo de su interior. Se dice que es un material diamagnético perfecto ($\mu \rightarrow 0$).

Notar que el hecho que $\vec{B} = \vec{0}$ dentro del conductor hace que no existan corrientes en volumen sino solo superficiales. Esto se ve pues:

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}_T \quad \text{si } \vec{B} = \vec{0} \Rightarrow \vec{J}_T = \vec{0}$$

Estas corrientes superficiales generan un campo $\vec{B}_{\text{int}}$ que exactamente cancela el campo externo. Notar que la circulación de corriente en un superconductor resulta ser posible sin la presencia de campo eléctrico, por lo que no va acompañada de disipación de energía por efecto Joule. Esta propiedad puede describirse diciendo que la resistencia es nula, lo que resulta consecuencia de sus propiedades magnéticas.

Las propiedades superconductoras se destruyen en presencia de un campo magnético suficientemente grande. Este campo crítico $\vec{H}_C$ depende de la temperatura y se anula a la temperatura de transición T_0 :



$$H_C \cong H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2} \right) \quad (4)$$

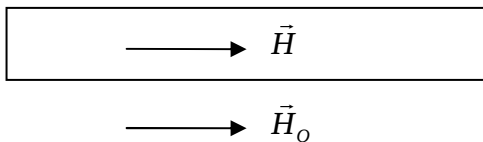
$\Rightarrow$ la transición de fase se puede representar en un plano (H_C, T) , por lo que se necesita un potencial termodinámico cuyas variables independientes sean H y T . La curva de separación entre los estados del conductor normal (N) y del superconductor (S) es la curva de equilibrio entre ambas fases.

Notemos lo siguiente: el hecho que $\vec{B} = \vec{0}$ dentro del material superconductor implica que hay una magnetización $\vec{M}$ que se opone a $\vec{H}$:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \frac{\vec{M}_s}{V} = \vec{0} \Rightarrow \vec{M}_s = -\frac{V}{4\pi} \vec{H} \quad \text{donde } \vec{M}_s \equiv \text{momento magnético total del superconductor.}$$

- Vamos a calcular, entonces, el *trabajo de magnetización*.

Consideremos un sistema de volumen V en un campo $\vec{H}_0$ magnético aplicado exteriormente. Vamos a suponer que $\vec{H}_0$, aunque variable en el espacio, es aproximadamente uniforme en el volumen V (suponemos V suficientemente pequeño). Suponemos una muestra cilíndrica alargada, paralela a $\vec{H}_0$, tal que la magnetización va a ser prácticamente uniforme y paralela a $\vec{H}_0$.



En esas condiciones, como $\vec{H}_{tg}$ es continuo:

$$\vec{H} = \vec{H}_0$$

Además, con toda generalidad:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \frac{\vec{M}}{V} = \mu \vec{H}$$

El punto de partida, para aplicar termodinámica a este sistema magnético es el primer principio:

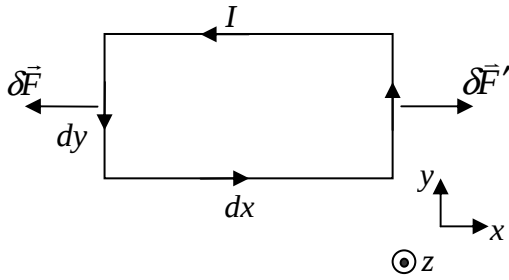
$$dQ = TdS = dE + dW = dE + pdV + dW_{\text{mag}}$$

donde dW_{mag} es el trabajo que hace el sistema cuando $\vec{H}$ varía.

Vamos a suponer un campo magnético crítico $\vec{H}_0 = H_0 \hat{z}$ y que la muestra cilíndrica siempre está orientada paralela al campo (en una dirección que llamamos z). Supongamos que la muestra tiene un momento

magnético $\vec{M} = M\hat{z}$ y que el campo exterior en la posición de la muestra se cambia en una pequeña cantidad. El trabajo realizado en este proceso no puede depender de cómo varía el campo. Entonces, hacemos lo siguiente: movemos la muestra desde una posición x en que $\vec{H} = H(x)\hat{z}$ hasta $(x+dx)$, en la que $\vec{H} = H(x+dx)\hat{z} = \left(H + \frac{\partial H}{\partial x} dx\right)\hat{z}$. Para hacer eso, tenemos que aplicar a la muestra una fuerza $-\vec{F}_x$ (contraria a la que ejerce el campo), y se hace un trabajo dW_{ext} que aumenta la energía de la muestra.

Calculemos $\vec{F}_x$. Viendo la muestra de frente, se puede pensar como una superposición de espiras:



El momento magnético de una espira:

$$d\vec{m} = \frac{1}{c} I dx dy \hat{z}$$

La energía de interacción con el campo:

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{H}$$

$$\left. \begin{aligned} \delta\vec{F} &= -\frac{dU}{dx} \hat{x} = -\frac{1}{c} I dy H \hat{x} \\ \delta\vec{F}' &= \frac{1}{c} I dy \left(H + \frac{\partial H}{\partial x} dx \right) \hat{x} \end{aligned} \right\} d\vec{F}_x = \frac{1}{c} I dy \frac{\partial H}{\partial x} dx \hat{x} = dm \frac{\partial H}{\partial x} \hat{x}$$

Con lo que:

$$dW_{ext} = -dF_x dx = -dm \frac{\partial H}{\partial x} dx = -dm dH$$

Para todas las espiras:

$$dW_{ext} = -MdH$$

Con lo que, el trabajo de magnetización del sistema:

$$\boxed{dW_{mag} = MdH}$$

- Entonces:

$$TdS = dE + MdH \quad (\text{podemos considerar que el trabajo de volumen es despreciable})$$

Como necesitamos un potencial termodinámico cuyas variables independientes sean T y H , hacemos:

$$TdS = d(TS) - SdT = dE + MdH$$

$$d(E - TS) = -SdT - MdH$$

$$\Rightarrow \boxed{dF^* = -SdT - MdH}$$

Esta es una energía libre de Helmholtz magnética, donde $M \rightarrow p$ y $H \rightarrow V$.

Se puede ver que esta energía libre es la que se hace mínima si el sistema se mantiene a $T = cte$ y $H = cte$:

La condición de aumento de la entropía para un sistema aislado cuando el sistema toma Q de una fuente a $T_0 = cte$ y $H = cte$ (cf. clase 6):

$$dS + dS_F \geq 0$$

$$dS - \frac{dQ}{T_O} \geq 0$$

$$T_O dS \geq dQ = dE + dW = dE + MdH$$

$$0 \geq dE + MdH - T_O dS$$

$$\text{Si } T = \text{cte y } H = \text{cte} : 0 \geq dE - T_O dS$$

Integrando:

$$0 \geq \Delta E - T_O \Delta S = \Delta F^* \Rightarrow F_1^* \geq F_2^*$$

$$\text{En el equilibrio entre las fases: } F_1^* = F_2^*$$

- Ya tenemos el potencial termodinámico para estudiar esta transición y el equilibrio entre ambas fases.

Sobre la curva de equilibrio:

$$F_N^*(T, H) = F_S^*(T, H)$$

Diferenciando:

$$dF_N^*(T, H) = dF_S^*(T, H)$$

$$-S_N dT - M_N dH = -S_S dT - M_S dH$$

$$\Rightarrow S_N - S_S = -(M_N - M_S) \frac{dH}{dT}$$

Como la magnetización del material normal es $M_N \cong 0$:

$$S_N - S_S = M_S \frac{dH}{dT} = \frac{V}{4\pi} H \frac{dH}{dT} \quad (\text{cf. Clausius Clapeyron})$$

Introduciendo la expresión de la curva de equilibrio (4):

$$\Rightarrow \boxed{S_N - S_S = \frac{V}{2\pi} H_O^2 \left(1 - \frac{T^2}{T_O^2} \right) \frac{T}{T_O^2} \geq 0}$$

Notemos que $S_N \geq S_S$: el estado superconductor es más ordenado que el normal. Luego vamos a ver por qué.

Si la transición se produce a $H = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

Asociado a ΔS hay un calor latente (notar que la transición es isotérmica):

$$Q_{NS} = T(S_N - S_S) > 0$$

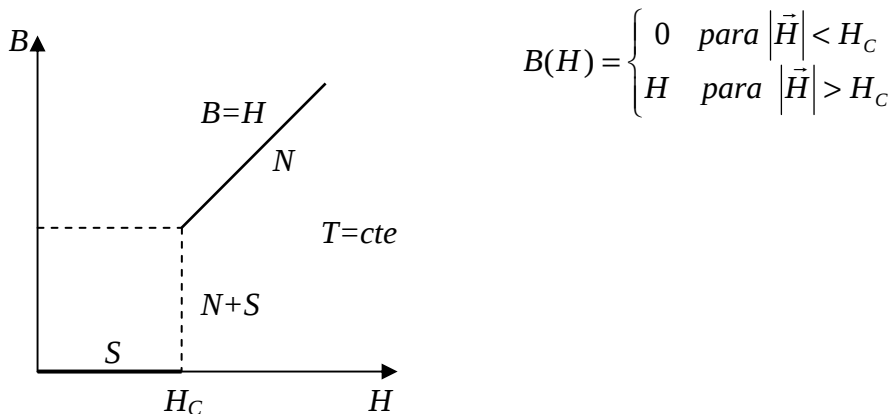
es decir que el metal absorbe calor al pasar de $S \rightarrow N$. El calor específico sufre un salto:

$$\Delta C_H = T \left(\left. \frac{dS_N}{dT} \right|_H - \left. \frac{dS_S}{dT} \right|_H \right) = -\frac{H_O^2}{2\pi T_O} \left[\frac{T}{T_O} - 3 \left(\frac{T}{T_O} \right)^3 \right] = \frac{T}{4\pi} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)^2 + \frac{T}{4\pi} H \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$$

Este salto es característico de las transiciones de 2da especie.

$$\text{Para } \begin{cases} H = 0, T = T_O \rightarrow C_S > C_N \\ T \rightarrow 0 \rightarrow C_N > C_S \end{cases}$$

El efecto Meissner puede representarse en un diagrama (B,H) (confrontar con el diagrama (p,V) para gas-líquido):

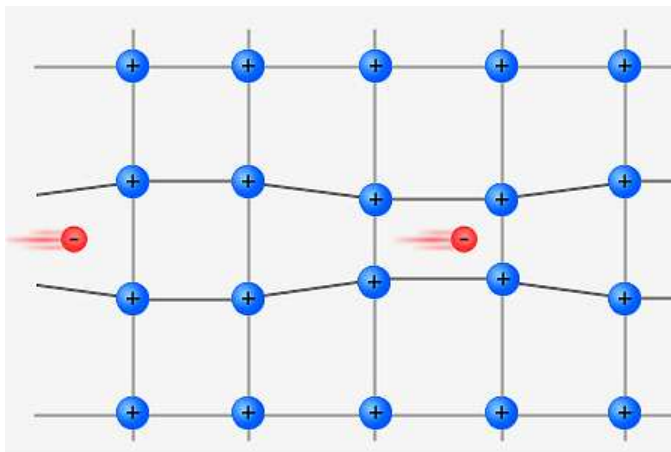


- Vamos a dar una idea (muuuuy simplificada) de por qué el estado superconductor es más ordenado que el de conductor normal.

La conducción eléctrica se debe a la presencia de electrones ($\equiv e^-$) que se desplazan entre los átomos del metal. Estos electrones de conducción se comportan como un gas de e^- libres. Los e^- son lo que se llaman fermiones (al final del curso vamos a ver de qué se trata), que son partículas que cumplen el principio de exclusión, ie, no puede haber dos e^- en el mismo estado. Como se comportan como un gas de partículas libres, su estado, en principio, puede estar representado por su impulso $\vec{p}$. La resistencia del material se debe a la interacción de los e^- con las impurezas, los defectos, las vibraciones atómicas y el mismo desorden térmico, que hace que los e^- “choquen” entre sí y cambien su $\vec{p}$. Estas interacciones conspiran contra la conductividad, y esto es tanto más notable al aumentar la T , ya que esta aumenta la agitación térmica. En presencia de un campo eléctrico, este gas se orienta produciendo una corriente. Si apagamos el campo, ya no hay una dirección privilegiada y los choques al azar de los e^- hacen que la corriente neta sea nula.

Cómo se explica la superconductividad? Tres físicos, Bardeen, Cooper y Schrieffer, propusieron una teoría (hoy llamada teoría BCS) para explicarlo. Esta sería la idea (insisto, muy simplificada):

Supongamos un e^- pasando por la red cristalina de iones positivos. Al pasar, el e^- atrae estos centros positivos, que se acercan al e^- , produciendo, al paso de este, una mayor densidad positiva.



Como los centros positivos son mucho más másicos que el e^- , por inercia tardan un cierto tiempo en volver a su posición original. El resultado es que el e^- va dejando una “huella” de densidad positiva. Un segundo e^- va a moverse hacia las zonas de mayor densidad positiva. El resultado neto es que ambos e^- se mueven en forma correlacionada, como si existiera una fuerza atractiva

entre ellos. Por supuesto, el efecto es recíproco. Se forma así un par de e^- (llamado par de Cooper) que actúan en forma conjunta. Este par de e^- ya no se comporta como un fermión, sino como un bosón, donde los bosones, a diferencia de los fermiones, no cumplen el principio de exclusión y, por lo tanto, pueden estar todos en el mismo estado. O sea, el gas de e^- se comporta como un gas de bosones (estos pares de Cooper) y, a bajas temperaturas, pueden estar todos en el mismo estado, o sea con el mismo impulso. Por lo tanto, se mueven como si no interactuaran, ya que no intercambian $\vec{p}$. Ni las impurezas, ni las vibraciones atómicas, podrán detener a estos pares que se mueven con igual $\vec{p}$ (salvo que la energía térmica sea suficiente como para separar los pares) y, por lo tanto, la corriente fluye sin nada que la perturbe.

Tercer principio de la Termodinámica – Principio de Nernst

El tercer principio, a nivel de la termodinámica macroscópica, es un postulado sin demostración. Se puede enunciar de varias maneras, pero quizá la más conocida sea:

En el cero absoluto, la entropía de un sistema puede siempre considerarse igual a cero.

Como hasta ahora siempre hemos considerado ΔS , físicamente se puede interpretar como que todos los estados posibles de un sistema a $T = 0$ tienen la misma entropía. Esto hace que sea natural elegir uno de estos estados como estado de referencia.

Estadísticamente (y más aún, cuánticamente) el teorema de Nernst se puede demostrar. Vamos a dar algunas ideas. Del primer principio:

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

Podemos considerar que $S = S(E, V) \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T} > 0$

O sea que la entropía es una función monótonamente creciente de la energía.

Por otra parte, sabemos que, para una sustancia estable:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = C_V(T) > 0$$

Es decir que la energía es una función monótonamente creciente de la temperatura. Por lo tanto:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V > 0$$

lo cual muestra que la entropía también es una función monótonamente creciente de la temperatura. Como el mínimo valor de T es $T = 0$, también S tendrá su mínimo valor en $T = 0$. Como S está definida a menos de

una constante, puede tomarse esa constante tq $S(T=0)=0$. Por supuesto, esto no es una demostración pues no es totalmente general, ya que estamos considerando el caso particular en que $V = cte$.

Estadísticamente, recordemos que la entropía estadística es $S = k \ln \Omega(E)$, donde, si al sistema lo caracterizamos por su energía, $\Omega(E)$ es el número de configuraciones (o estados) compatibles con esa energía. Luego, si $S = 0$, el número de estado con esa energía mínima es 1 (o, al menos, un número muy chico).

Este tercer principio tiene la siguiente consecuencia:

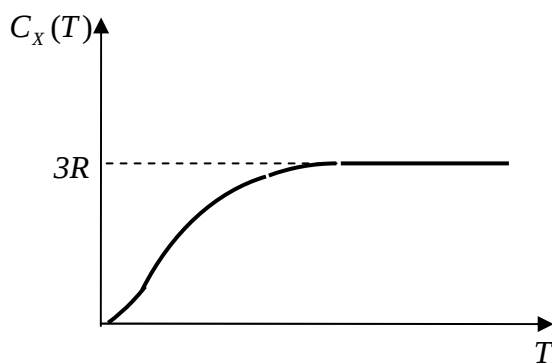
Supongamos que calculamos la variación de la entropía entre dos estados, A y B, caracterizados por temperaturas T_A y T_B :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_R = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_X(T)}{T} dT = S(B) - S(A)$$

donde X es un camino reversible y $C_X(T)$ la capacidad calorífica correspondiente a ese proceso X. Pero supongamos ahora que el estado A corresponde a $T_A = 0^\circ K$:

$$\Delta S = \int_{T_A=0}^{T_B} \frac{C_X(T)}{T} dT = S(T_B) - S(0)$$

Para que la integral no diverja, se ve que $C_X(T) \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$, cualquiera sea X. Esto está de acuerdo con



la evidencia experimental, en la que se ve que las capacidades caloríficas se comportan más o menos así:

Por ejemplo, para un mol de sólido, a temperaturas altas,
 $C_X \rightarrow 3R$

El cálculo clásico (como vamos a ver en las próximas clases) reproduce este valor de $3R$, pero no reproduce que
 $C_X(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$.

Este fue el primer problema que surgió que mostraba que la física clásica no explicaba todo.

Pasaron 50 años antes de que un segundo problema, también termodinámico, reflatara la necesidad de pensar en nuevas ideas.

Clase 9: Teoría cinética de los gases de Maxwell-Boltzmann

Un cursillo muy elemental sobre probabilidades

Antes de comenzar con el tema propiamente dicho, vamos a hacer un repaso (muy resumido) de algunos elementos de probabilidades que vamos a necesitar.

Variables discretas:

- Empecemos por definir qué es una probabilidad. Se define la probabilidad de ocurrencia de un evento A que puede tomar valores discretos, como la razón entre los casos favorables a A y el número total de casos:

$$P(A) = \frac{\Omega_{fav}(A)}{\Omega_{tot}}$$

donde: $\Omega_{fav}(A) \equiv$ número de casos favorables u ocurrencias de A

y $\Omega_{tot} = \sum_J \Omega_{fav}(J) \equiv$ número total de casos

- Las probabilidades están normalizadas, es decir, si sumo todas las probabilidades (es decir, considero todos los casos posibles) lo que obtengo es la certeza, o sea $P = 1$:

$$\sum_J P(J) = \sum_J \frac{\Omega_{fav}(J)}{\Omega_{tot}} = \frac{\sum_J \Omega_{fav}(J)}{\sum_J \Omega_{fav}(J)} = 1$$

- Si A y B son dos sucesos independientes, es decir, que no guardan relación uno con el otro, la probabilidad conjunta se calcula como el producto de las probabilidades. Esto es simple de entender. Por cada caso favorable de A, tengo todos los casos favorables de B. Luego, el número total de casos favorables de A y B en forma conjunta es el producto de los casos favorables de A por el número de casos favorables de B. Entonces:

$$P(A \text{ y } B) = \frac{\Omega_{fav}(A)\Omega_{fav}(B)}{\Omega_{tot}} = P(A)P(B)$$

Por ejemplo, si tiro dos dados y quiero saber cuál es la probabilidad de que salga 4 en el primero y 6 en el segundo:

$$P(4 \text{ y } 6) = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$$

- Si queremos calcular la probabilidad de un intervalo de sucesos discretos, las probabilidades se suman:

$$P(A_1 \leq A \leq A_N) = P(A_1) + P(A_2) + \dots + P(A_N)$$

Por ejemplo, la probabilidad de que en un dado salga un número entre 4 y 6 (esto ya parece “timba 1”):

$$P(4 \leq A \leq 6) = P(4) + P(5) + P(6) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{2}$$

- Para calcular un promedio de resultados, si tengo un número grande de resultados del suceso A, el promedio de los resultados será:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_J A_J N(A_J)}{N_{tot}} = \sum_J A_J \frac{N(A_J)}{N_{tot}}$$

donde el $N(A_j)$ es el número de ocurrencias del suceso A_j y N_{tot} es el número total de resultados. Si el número total de resultados es muy grande (ie, es un número *estadístico*), $N(A_j) \rightarrow \Omega_{fav}(A_j)$ y $N_{tot} \rightarrow \Omega_{tot}$, con lo que:

$$\langle A \rangle = \sum_j A_j \frac{N(A_j)}{N_{tot}} = \sum_j A_j \frac{\Omega_{fav}(A_j)}{\Omega_{tot}} = \sum_j A_j P(A_j)$$

Variables continuas:

Si pensamos en la probabilidad de una variable que puede tomar valores continuos, no tiene sentido preguntarse por la probabilidad de un determinado valor, es decir, la probabilidad de un punto en la recta de los reales (Hablando mal, sería como $\frac{1}{\infty} \rightarrow 0$). Por eso, si la variable es continua, nos preguntamos por la probabilidad de un intervalo, que podemos hacer tan chico como queramos. Por ejemplo, sea una variable continua x . La probabilidad de que esta variable esté en el intervalo $(x, x + dx)$, lo planteamos así. Como es un intervalo diferencial, el número de casos favorables va a ser un infinitésimo y los escribimos así: dN_x , y el número total de casos será N . Por lo tanto, la probabilidad de que la variable esté en el intervalo $(x, x + dx)$ es:

$$\text{probabilidad de que } x \text{ esté en el intervalo } (x, x + dx) \equiv \frac{dN_x}{N}$$

dN_x es lo que se llama un *infinitésimo macroscópico*, esto es, un número que puede ser muy grande pero, comparado con el total N , es mucho menor que este. Por ese motivo, se lo trata matemáticamente como un diferencial (si bien puede ser un número natural!). Por ejemplo, supongamos que nos preguntamos por la probabilidad de que una partícula de un gas tenga su módulo de velocidad en el intervalo $(v, v + dv)$. Esa probabilidad la calculamos “contando” el número de partículas que tienen velocidad en ese rango y dividiendo por el número de partículas. Obviamente, el número de partículas que tienen velocidad en ese rango va a ser un número natural y, seguramente, grande, pero comparado con el total de partículas, va a ser un número mucho (pero mucho) más chico que ese total. Por eso, matemáticamente, lo vamos a tratar como un diferencial, y la probabilidad va a ser:

$\frac{dN_v}{N}$ (a las partículas con su módulo de velocidad en $(v, v + dv)$ las vamos a llamar “partículas v ”, para no hablar-o escribir- tanto! Igual para cualquier otra variable).

- Cómo calculamos esa probabilidad? Como es una probabilidad diferencial, hacemos un desarrollo en serie a primer orden:

$$\frac{dN_x}{N} = f(x)dx \quad (\text{el orden 0, o sea la probabilidad del punto } x \text{ ya vimos que es nulo})$$

La función $f(x)$ es una *densidad de probabilidad*, ya que $\frac{dN_x}{Ndx} = f(x)$, o sea es la probabilidad de que la variable x esté en el intervalo $(x, x + dx)$, dividido el intervalo de la variable. Esta función se llama **función de distribución de la variable x** .

- Si tenemos dos variables x e y , la probabilidad de que la partícula tenga sus variables en los intervalos $(x, x + dx)$ y $(y, y + dy)$ va a ser, con el mismo criterio:

$$\frac{d^2 N_{xy}}{N} = f(x, y) dx dy$$

donde $d^2 N_{xy}$ es el número de partículas (o eventos, o lo que sea) que tienen su variable x en el intervalo $(x, x + dx)$ y su variable y en $(y, y + dy)$ (esto es muy largo; lo llamamos número de partículas xy), y es un infinitésimo de segundo orden (por eso el 2). La función $f(x, y)$ es, entonces, la función de distribución conjunta de las variables (x, y) .

- Si las variables son independientes, igual que en el caso discreto, la probabilidad conjunta es el producto de las probabilidades y, entonces, la función de distribución se factoriza:

$$\frac{d^2 N_{xy}}{N} = f(x, y) dx dy = h(x) dx g(y) dy$$

- Veamos algunas propiedades/características:

- 1) Por ser una probabilidad, está normalizada:

$$\int_{\forall x} \frac{dN_x}{N} = \int_{\forall x} f(x) dx = 1$$

- 2) Los promedios se calculan de la misma manera que para variables discretas, pero ahora la suma es continua (o sea, una integral):

$$\langle x \rangle = \int_{\forall x} x \underbrace{\frac{dN_x}{N}}_{\text{probabilidad}} = \int_{\forall x} x \underbrace{f(x) dx}_{\text{probabilidad}}$$

- 3) Interesa conocer la dispersión de los datos. Eso se puede calcular con la dispersión cuadrática media:

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (\text{como el promedio es una suma o una integral, es distributivo})$$

- 4) Si quiero calcular la probabilidad de que una partícula tenga su variable $x_1 \leq x \leq x_2$ “sumo” las probabilidades:

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dN_x}{N} = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

- 5) Si quiero calcular el número de partículas que tiene su variable $x_1 \leq x \leq x_2$ (notar la diferencia con lo anterior), simplemente multiplico el número total de partículas por la probabilidad:

$$N(x_1 \leq x \leq x_2) = N \int_{x_1}^{x_2} \frac{dN_x}{N} = \int_{x_1}^{x_2} dN_x = N \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

Nota: es muy importante entender la notación (que, por otra parte, es muy directa y “entendible”).

- Ahora sí estamos en condiciones de comenzar a ver la **teoría cinética**:

Como ya hemos visto, la termodinámica pura es fenomenológica. Se pueden predecir muchas relaciones entre las propiedades de la materia, pero sin adentrarse en los fenómenos microscópicos que los originan.

Las propiedades macroscópicas de la materia pueden predecirse a partir de la teoría molecular (es decir, teniendo en cuenta que la materia está formada por moléculas) desde un punto de vista clásico o cuántico (obviamente, hay que tener en cuenta el rango de validez de la aproximación clásica) aplicando consideraciones estadísticas al enorme número de moléculas que forman cualquier porción de materia.

La teoría cinética de Maxwell-Boltzmann es el primer intento exitoso de hacer un modelo microscópico de la materia y, dada la época en la que se enunció –mediados del siglo XIX - , desde un punto de vista clásico.

Las hipótesis básicas son las siguientes:

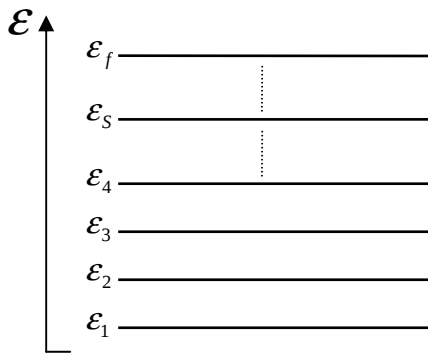
- 1) Se aplica a sistemas en equilibrio térmico, a una temperatura T .
- 2) Gas (o sistema, en general) muy diluido, es decir, las distancias intermoleculares son mucho mayores que las dimensiones moleculares.
- 3) Se desprecian los potenciales de interacción entre moléculas frente a su energía cinética, excepto cuando chocan (se consideran choques elásticos). Sí se tienen en cuenta las fuerzas externas al sistema.
- 4) En ausencia de fuerzas externas, las moléculas se distribuyen uniformemente en todo el recipiente, por lo que su densidad en ese caso es $\rho = \frac{N}{V}$.
- 5) En ausencia de fuerzas externas, no hay direcciones privilegiadas (salvo que el sistema las tenga *per se*, como, por ej., un cristal), por lo que todas las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables.

Noten que estas condiciones son las que corresponden a un gas ideal, aunque, como vamos a ver, la teoría cinética se aplica no solo a gases ideales.

-----⊗-----

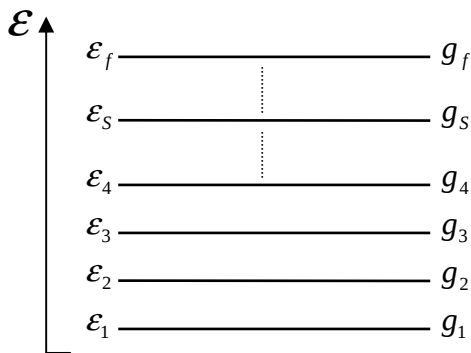
- La idea de la teoría cinética es (como la de cualquier teoría estadística), dado un sistema sometido a ciertas interacciones externas, encontrar la distribución más probable, es decir, calcular la probabilidad de una configuración general y maximizar dicha probabilidad, sujeta a las condiciones de vínculo que tenga el sistema.
- Entonces, supongamos un sistema de N partículas y energía total E , en equilibrio a una temperatura T , sometido a ciertos potenciales externos (recuerden que despreciamos los potenciales de interacción entre partículas). Los potenciales externos actúan sobre cada partícula individualmente, por lo que **conocemos** las energías y los estados posibles para cada partícula. Para facilitar el cálculo, vamos a suponer que las energías posibles para una partícula toman valores discretos (después vamos a ver que esto tiene mucho sentido).

- Entonces, podemos hacer un diagrama como el de la figura de las energías para cada partícula:



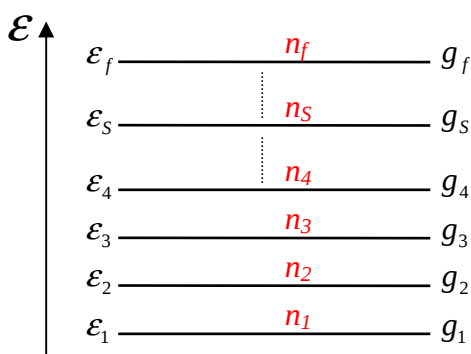
Estas energías discretas de partículas se llaman *niveles de energía*.

- Ahora bien, el estado de cada partícula no queda especificado solo por la energía (por ejemplo, podría estar dado por la energía y alguna otra variable dinámica, por ejemplo, el impulso lineal, o angular, etc). Entonces tenemos que tener en cuenta que puede haber diferentes estados que se correspondan con cada nivel de energía. Llamemos g_s al número de estados compatibles con el nivel de energía $\mathcal{E}_s$. Completemos el diagrama:



El número de estados compatibles con cada nivel de energía se denomina la *degeneración del nivel*.

- Hasta acá es lo que queda determinado por las interacciones de cada partícula con los potenciales externos al sistema (esto no cambia). Entonces, qué es lo que tenemos que encontrar? Si en nuestro sistema hay N partículas, lo que queremos determinar es *cuántas partículas van a estar en cada uno de esos estados de partícula*. Si llamamos n_s al número de partículas que tienen energía $\mathcal{E}_s$, el diagrama se completa así:

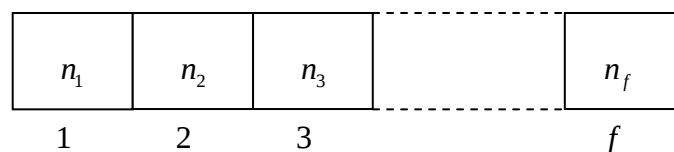


El número de partículas que corresponden a cada nivel se llama la *población del nivel* y es lo que tenemos que determinar. Lo que acabamos de graficar es una configuración general y tenemos que determinar cuál es la configuración más probable (o sea cuánto valen los n_s tal que la configuración sea la más probable) compatible con los vínculos que tenga el sistema.

Cuáles son esos vínculos? Dijimos que nuestro sistema tiene N partículas y una energía total E , por lo tanto, los n_s no pueden ser cualquier cosa sino que tienen que cumplir:

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_{s=1}^f n_s \\ E &= \sum_{s=1}^f n_s \mathcal{E}_s \end{aligned} \right\} \text{vínculos} \quad (1)$$

- Cuándo una configuración va a ser más probable? La configuración más probable va a ser aquella tal que tengamos más formas de “armarla”. Es decir, aquella tal que su multiplicidad Ω sea máxima. La razón física es sencilla: las partículas disponen de más formas de “caer” en esa configuración. Entonces, la idea es armar esta configuración, contando de cuántas maneras podemos ubicar las $n_1, n_2, \dots, n_f$ poblaciones en los niveles, y maximizar ese número de maneras en función de los $n_1, n_2, \dots, n_f$. Es decir, *maximizar la multiplicidad de la configuración, $\Omega(n_1, n_2, \dots, n_f)$ respecto de las poblaciones $n_1, n_2, \dots, n_f$* .
- Como todo problema de probabilidad, esto se reduce a un problema de armar cajas con bolitas. Es decir, vamos a suponer que cada nivel de energía es una caja y que debemos poner en la caja número 1, n_1 bolitas, y así con todas. Ahora bien, debemos tener en cuenta algunas consideraciones:
 - 1) La probabilidad de que una partícula vaya a cualquier estado es la misma (o sea, no hay estados privilegiados; todos son igualmente probables).
 - 2) Las partículas son idénticas pero distinguibles (o sea, puedo artificialmente ponerle a cada una un número para identificarla)
 - 3) No importa el **orden** en que se va armando la configuración, (ie, no importa si en la caja número 1 puse primero a la bolita número 5 y después a la 7, o si puse primero a la 7 y después a la 5), pero sí importa **cuáles** (o sea, que sean la 5 y la 7).
- Empecemos a armar nuestras cajas:



- 1) Tengo que poner n_1 bolitas en la caja 1. La primera vez que pongo una bolita, dispongo de N posibilidades. Para la segunda, puede ser cualquiera de las $(N-1)$ bolitas restantes. El número de formas de poner las primeras dos bolitas va a ser $N(N-1)$. Para la tercera, tengo $(N-2)$ posibilidades, por lo que el número de posibilidades de poner esas tres bolitas va a ser $N(N-1)(N-2)$. Y así, hasta poner las n_1 bolitas en la caja 1. O sea, el número de formas de poner las n_1 bolitas en la caja 1 va a ser:

$$N(N-1)(N-2)\dots(N-n_1+1) = \frac{N!}{(N-n_1)!} \quad (2)$$

Ahora bien, este número de formas que calculamos, tiene en cuenta el orden en que las pusimos. Y eso no está bien, porque estamos contando formas de más. Veámoslo con un simple ejemplo.

Supongamos que en la primera caja puse tres bolitas y estas son la 1, la 2 y la 3. Las puedo poner de distintas maneras:

1	2	3
1	3	2
2	1	3
2	3	1
3	1	2
3	2	1
↓	↓	↓
3pos.	2pos.	1pos.

La caja contiene las bolitas 1,2,3 en cualquier orden que las ponga. Por eso estoy contando formas de más de armar la caja. Vemos que el número de repeticiones es $3 \times 2 \times 1 = 3!$

En general, si tenía que poner n_1 bolitas, para el primer lugar, tengo n_1 , para el segundo, $(n_1 - 1)$, para el tercero, $(n_1 - 2)$ y así sucesivamente. Entonces, donde debía contar 1 sola posibilidad, conté $n_1!$ de más. Luego, tengo que dividir el número (2) por $n_1!$

Entonces, el número de formas de armar la primera caja es:

$$\frac{N!}{(N - n_1)!n_1!} = \binom{N}{n_1}$$

- Las siguientes cajas se arman de la misma manera. Para la segunda, me quedan $(N - n_1)$ bolitas y tengo que poner n_2 , así que para esa segunda caja:

$$\frac{(N - n_1)!}{(N - n_1 - n_2)!n_2!} = \binom{N - n_1}{n_2}$$

y así todas las cajas ...

- Entonces, el número de formas de armar las f cajas va a ser el producto del número de formas de armar cada caja:

$$\binom{N}{n_1} \binom{N - n_1}{n_2} \binom{N - n_1 - n_2}{n_3} \dots \binom{N - n_1 - \dots - n_{f-1}}{n_f}$$

“Despleguemos” un poco este número:

$$\frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \times \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \times \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!} \times \dots \times \frac{(N - n_1 - \dots - n_{f-1})!}{\underbrace{n_f!(N - n_1 - n_2 - \dots - n_f)!}_{=0!}}$$

Vemos que parte del numerador de cada factor se simplifica con parte del denominador del anterior. En definitiva, queda:

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_f!}$$

- Todavía, esto no está completo. Para armar la configuración tenemos que poner a las partículas en los estados (no solo en los niveles!). Cómo podemos hacer? Con nuestro modelo de cajas y bolitas, ya tenemos

ubicadas a las bolitas en cada caja. Podemos pensar que cada caja tiene estantes: tantos estantes como estados compatibles con un determinado nivel de energía. O sea, en la caja S , que ya contiene n_s bolitas, vamos a ubicar a esas n_s bolitas en g_s estantes (recordar: g_s = degeneración del nivel, ie, número de estados compatibles con la energía ε_s). La primera bolita tiene g_s posibilidades (puede ir a cualquier estante); la segunda tiene ... g_s posibilidades también! (también puede ir a cualquier estante). Y así las n_s bolitas. Luego, el número de formas de ubicar las n_s bolitas en los g_s estantes es: $g_s^{n_s}$.

• Juntemos esto con lo anterior. Finalmente, el número de formas de armar la configuración, es decir, la multiplicidad de la configuración es:

$$\Omega(n_1, n_2, \dots, n_f) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_f!} \times g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_s^{n_s} \dots g_f^{n_f}$$

$$\boxed{\Omega(n_1, n_2, \dots, n_f) = N! \prod_{s=1}^f \frac{g_s^{n_s}}{n_s!}} \quad (3)$$

Y esta es, finalmente, la multiplicidad que debemos maximizar respecto de las poblaciones $n_1, n_2, \dots, n_f$ y sujeta a los vínculos (1).

• Vamos a calcular $\ln \Omega$, ya que $\ln f$ tiene los mismos extremos que f , y va a ser más fácil de derivar. Incluyamos además los vínculos con multiplicadores de Lagrange β y μ . Formemos así una función W :

$$W(n_1, n_2, \dots, n_f) = \ln \Omega - \beta \sum_{s=1}^f n_s \varepsilon_s - \mu \sum_{s=1}^f n_s$$

$$W(n_1, n_2, \dots, n_f) = \ln N! - \sum_{s=1}^f \ln n_s! + \sum_{s=1}^f n_s \ln g_s - \beta \sum_{s=1}^f n_s \varepsilon_s - \mu \sum_{s=1}^f n_s \quad (4)$$

Esto sigue siendo muy feo para derivar, por los factoriales. Pero vamos a sacar ventaja del hecho de que N y cada n_s son números muy grandes (del orden de 10^{24}). Entonces, vamos a hacer una aproximación que, dados los números tan grandes que manejamos, resulta excelente. Es la aproximación de Stirling (muy usada en estadística).

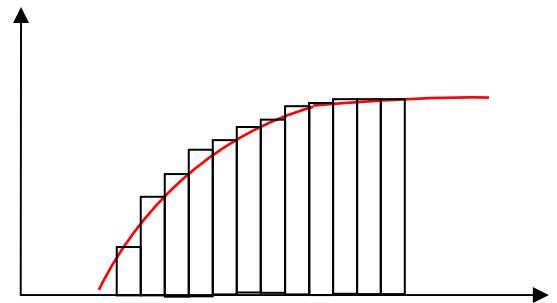
Aproximación de Stirling

En principio,

$$\ln n! = \sum_{m=1}^n \ln m$$

Supongamos que n es un número muy grande. Entonces, la sumatoria se parece a lo que muestra la figura: una suma de rectángulos de base 1 y altura $\ln x$. Es decir:

$$\boxed{\ln n! = \sum_{m=1}^n \ln m \approx \int_1^n \ln x dx = n(\ln n - 1)}$$



El error (que se puede calcular) prácticamente solo se comete para los primeros valores del $\ln x$, por lo que, si n es muy grande, este error es muy pequeño. Para valores menos grandes, la aproximación de Stirling agrega más términos.

- Vamos a usar la aproximación de Stirling en la expresión (4):

$$\begin{aligned}
 W &= N(\ln N - 1) - \sum_{s=1}^f n_s (\ln n_s - 1) + \sum_{s=1}^f n_s \ln g_s - \beta \sum_{s=1}^f n_s \epsilon_s - \mu \sum_{s=1}^f n_s \\
 &= N \ln N - N - \sum_{s=1}^f n_s \ln n_s + \underbrace{\sum_{s=1}^f n_s}_{=N} + \sum_{s=1}^f n_s \ln g_s - \beta \sum_{s=1}^f n_s \epsilon_s - \mu \sum_{s=1}^f n_s \\
 &= N \ln N + \sum_{s=1}^f n_s \ln \frac{g_s}{n_s} - \beta \sum_{s=1}^f n_s \epsilon_s - \mu \sum_{s=1}^f n_s
 \end{aligned}$$

Derivamos la expresión respecto de cualquier n_s e igualamos a cero, para encontrar los n_s que hacen máxima la función con sus vínculos:

$$\frac{\partial W}{\partial n_s} = \ln \frac{g_s}{n_s} + n_s \frac{n_s}{g_s} \left(-\frac{g_s}{n_s^2} \right) - \beta \epsilon_s - \mu = 0$$

$$\ln \frac{g_s}{n_s} = \beta \epsilon_s + \mu + 1 \Rightarrow n_s = g_s e^{-(\beta \epsilon_s + \mu + 1)}$$

Finalmente:

$$\boxed{n_s(\epsilon_s) = A g_s e^{-\beta \epsilon_s}} \quad \text{con } A = e^{-(\mu+1)} = cte$$

- Esta distribución de las poblaciones moleculares en función de las energías es lo que se denomina *distribución de Boltzmann* para el caso discreto. Respecto de la constante A , notemos que contiene al multiplicador de Lagrange asociado a número de partículas. Entonces usemos la condición de vínculo:

$$N = \sum_{s=1}^f n_s = A \sum_{s=1}^f g_s e^{-\beta \epsilon_s} \Rightarrow A = \frac{N}{\sum_{s=1}^f g_s e^{-\beta \epsilon_s}}$$

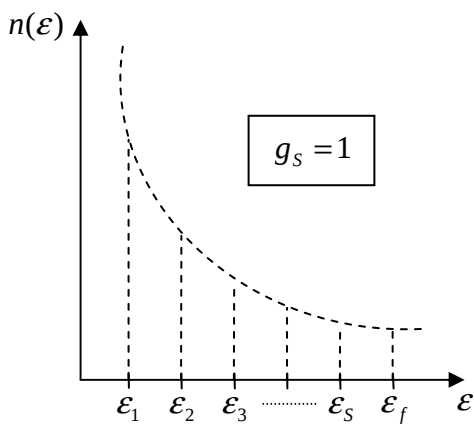
con lo que, la distribución resulta:

$$\boxed{n_s(\epsilon_s) = N \frac{g_s e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_{s=1}^f g_s e^{-\beta \epsilon_s}}}$$

y la probabilidad de que una partícula vaya al nivel ϵ_s es, simplemente:

$$\boxed{P(\epsilon_s) = \frac{n_s(\epsilon_s)}{N} = \frac{g_s e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_{s=1}^f g_s e^{-\beta \epsilon_s}}}$$

- Notemos que el número de partículas, es decir, la población de los niveles, tiende a disminuir al aumentar la energía. Es decir, tienden a poblarse más los niveles de energía más bajos. Por supuesto, esto también depende de la degeneración de cada nivel.



Si no existe degeneración (es decir $g_s = 1 \forall s$), la población disminuye exponencialmente al aumentar la energía. Notemos que aún no hemos determinado quién es β (qué es lo que aún no aparece en esta expresión?).

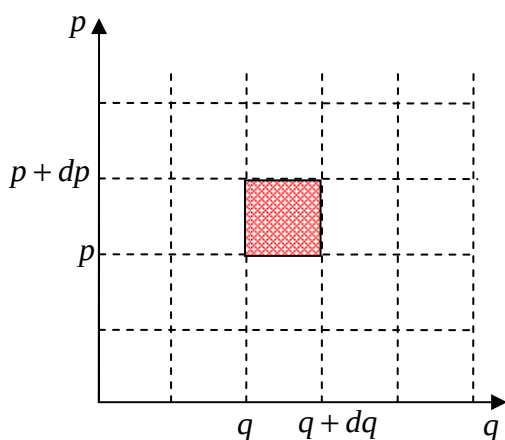
- Si el espectro de energías es continuo, vamos a ver cómo expresar la distribución en ese caso. Ahora, no podemos hablar de “número de partículas con una determinada energía”, sino de “número de partículas con energías en el rango $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ ”. O sea, el infinitésimo macroscópico:

$$n_s(\epsilon_s) \rightarrow dn_\epsilon$$

- El problema ahora es cómo expresamos la degeneración. En la teoría clásica, la energía es función de las coordenadas y de los impulsos. Para fijar ideas, supongamos que las partículas tienen un solo grado de libertad. Entonces, sus energías serán:

$$\epsilon = \epsilon(q, p) \Rightarrow \text{función de una coordenada } q \text{ y un impulso } p$$

Es posible entonces representar un estado posible de la partícula como un punto en un espacio de coordenadas y de impulsos. Este espacio se llama *espacio de las fases*.



Al pasar al continuo, la degeneración es el *número de estados con energías en $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$* . Esto es equivalente a considerar (siempre pensando en un solo grado de libertad) el número de estados con su impulso en $(p, p + dp)$ y su coordenada en $(q, q + dq)$, es decir un diferencial de área en el espacio de fases:

$$g_s \rightarrow dqdp$$

- Si ahora la partícula tiene f grados de libertad, esto es fácilmente extrapolable. La energía es función de las f coordenadas y los f impulsos:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$$

y el espacio de fases tiene dimensión $2f$. Por lo tanto, el número de estados con energías en $(\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E})$ va a ser:

$$g_s \rightarrow dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f = d^f q d^f p$$

- Si juntamos todo esto, la distribución de Boltzmann para el caso continuo resulta:

$$dn_{\mathcal{E}} = A e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p$$

$$\int_{\forall \vec{q}, \vec{p}} dn_{\mathcal{E}} = N = A \int_{\forall \vec{q}, \vec{p}} e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p$$

$$\text{con } \Rightarrow A = \frac{N}{\int_{\forall \vec{q}, \vec{p}} e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p}$$

con lo que la distribución resulta:

$$dn_{\mathcal{E}} = N \frac{e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p}{\int_{\forall q, p} e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p}$$

y la función de distribución es (recordemos: probabilidad/intervalos de las variables):

$$\frac{dn_{\mathcal{E}}}{N d^f q d^f p} = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)}}{\int_{\forall q, p} e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p} \equiv \frac{d^{2f} n(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)}{N d^f q d^f p} = F(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) \quad (5)$$

y la probabilidad de que una partícula tenga su energía en el rango $(\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E})$:

$$\frac{dn_{\mathcal{E}}}{N} = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p}{\int_{\forall q, p} e^{-\beta \mathcal{E}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} d^f q d^f p}$$

Notemos un detalle, que se va a hacer más evidente con los ejemplos. Si bien la función de distribución de Boltzmann es, en principio, una función de distribución de las energías, si estas dependen de alguna/s variable/s, entonces, también es una función de distribución de dicha/s variables/s. Esto es lo que se ve en la ecuación (5), donde la función de distribución de las energías resulta también función de distribución de las coordenadas y los impulsos.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(q, p)$$

$$dn_{\mathcal{E}} \rightarrow d^2 n_{qp}$$

$$\frac{dn_{\mathcal{E}}}{N} \rightarrow \frac{d^2 n_{qp}}{N} = A e^{-\beta \mathcal{E}(q, p)} dq dp \equiv F(q, p) dq dp$$

La probabilidad de que una partícula tenga su energía entre $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ es igual a la probabilidad de que tenga $(q, q + dq)$ y $(p, p + dp)$

• Vamos a ver algunos ejemplos:

1) Gas de partículas libres

Para encontrar la función de distribución, lo primero que tenemos que hacer es escribir la expresión de las energías de partícula. En este caso, solo tenemos energía cinética:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad \text{tenemos 3 grados de libertad de traslación}$$

Con estas energías, la función de distribución resulta ser una función de distribución de las componentes de la velocidad:

$$\frac{d^3N_{v_x v_y v_z}}{Nd v_x d v_y d v_z} = \frac{d^3N_{v_x v_y v_z}}{Nd^3v} = F(v_x, v_y, v_z) = Ae^{-\beta \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

Esta función de distribución se llama *función de distribución vectorial de las velocidades*. Notemos que existe simetría entre las 3 componentes de la velocidad. Esto muestra que no hay direcciones privilegiadas. De hecho:

$$F(v_x, v_y, v_z) = Ae^{-\beta \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

la función se factoriza en tres funciones idénticas para las tres componentes. Estas funciones son las funciones de distribución de cada componente. El hecho que se factorice y que sean idénticas muestra que i) las componentes de la velocidad son independientes, y ii) no hay direcciones privilegiadas.

Para encontrar la constante A normalizamos:

$$\int_{\forall v_x v_y v_z} \underbrace{F(v_x, v_y, v_z) d^3v}_{\frac{d^3N}{N}} = 1$$

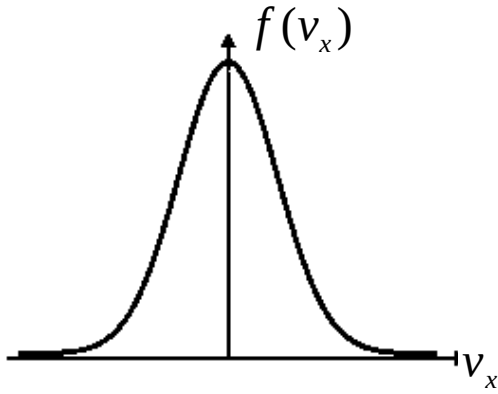
$$A \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{m}{2}v_x^2} dv_x}_{=\left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{m}{2}v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{m}{2}v_z^2} dv_z = 1 \Rightarrow A = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Con lo que, finalmente resulta:

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

y la función para cada una de las componentes:

$$f(v_i) = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta \frac{1}{2}mv_i^2} \quad \text{con } i = x, y, z$$



- Vemos que la función de distribución de cada componente es una gaussiana centrada en 0. Eso, qué significa? Uno podría pensar que, como es una función de distribución de las velocidades, la velocidad más probable es cero. Esto no es así. La simetría de la curva alrededor de cero nos dice que es tan probable un rango de componente de velocidad $(v_x, v_x + dv_x)$ positivo, como el mismo rango, pero negativo. O, lo que es lo mismo, que tenemos tantas partículas moviéndose con velocidades positivas como

partículas con igual módulo de velocidad, pero en sentido contrario. Y esto es lógico, porque de lo contrario, la densidad del gas no sería uniforme. Notemos, además, que el área bajo la curva es igual a 1 y que, cuanto mayor es el parámetro β , más picuda es la curva.

- La moraleja es que la función de distribución vectorial no nos dice nada sobre cuán rápido se mueven las moléculas. Para eso necesitamos una función de distribución de los módulos de las velocidades. Vamos a calcular dicha función de distribución.

Supongamos que solo nos interesa la distribución de moléculas con módulos de velocidad entre $(v, v + dv)$.

Lo primero que nos conviene hacer es un cambio de variables:

$(v_x, v_y, v_z) \rightarrow (v, \varphi, \theta)$ es decir, pasamos a coordenadas esféricas en el espacio de velocidades.

El elemento de volumen:

$$dv_x dv_y dv_z = d^3v = v^2 \sin \theta dv d\varphi d\theta = v^2 dv d\Omega_v$$

donde $d\Omega_v = \sin \theta d\varphi d\theta$ es el diferencial de ángulo sólido en el espacio de velocidades. La probabilidad **no** puede cambiar al cambiar de sistema de coordenadas. Por lo tanto (omito, a partir de aquí, los subíndices “v” de θ, φ y Ω por claridad, pero recordemos que estamos trabajando en el espacio de velocidades):

$$\frac{d^3 N_{v, \theta, \varphi}}{N} = \underbrace{F(v, \theta, \varphi)}_{F(v)} v^2 \sin \theta dv d\varphi d\theta = \Psi(v) \gamma(\Omega) dv d\Omega \equiv \frac{d^2 N_{v, \Omega}}{N} \quad (6)$$

donde $\Psi(v)$ es la función de distribución de los módulos de las velocidades, y $\gamma(\Omega)$, la función de distribución de los ángulos sólidos, o sea, de las direcciones de la velocidad. Notemos, además, que la función $F = F(v)$ (no depende de los ángulos).

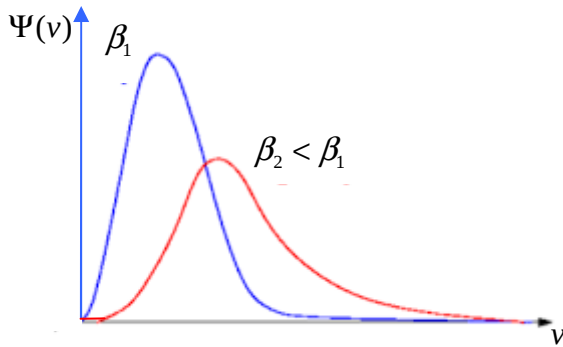
Si solo nos interesa la distribución de los módulos de la velocidad, sumamos sobre todas las direcciones posibles. Esto es, calculamos la probabilidad de que una molécula tenga su módulo de velocidad en el rango $(v, v + dv)$ y cualquier dirección de velocidad:

$$\frac{dN_v}{N} = \Psi(v) dv \underbrace{\int_0^{4\pi} \gamma(\Omega) d\Omega}_{=1} = \int_0^{4\pi} (F(v) v^2 dv) d\Omega = F(v) v^2 dv \underbrace{\int_0^{4\pi} d\Omega}_{4\pi} = 4\pi F(v) v^2 dv$$

Comparando el segundo y el último miembro resulta:

$$\Psi(v) = 4\pi F(v)v^2$$

$$\Psi(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2}$$



Esta función de distribución se llama *función de distribución escalar de los módulos de las velocidades* (función escalar, para los amigos). El módulo de velocidad más probable será aquel que corresponde al máximo de la función: hay más moléculas con velocidades en un entorno de esa velocidad máxima. El área de la función siempre es igual a 1, pero la forma depende del parámetro β .

Adelantemos que $\beta = \frac{1}{kT}$. Por lo tanto, se observa que, cuanto mayor es la temperatura, más distribuidas están las velocidades alrededor de la velocidad más probable, mientras que, al disminuir la T , la curva se hace más picuda, es decir, hay menos dispersión en las velocidades.

- Por completitud, calculemos la función de las direcciones. Podríamos hacerlo en forma similar a lo que acabamos de hacer, partiendo de la ecuación (6) y sumando sobre todos los módulos de velocidad (ie, $0 \leq v \leq \infty$ (ejercicio, hacerlo!!)). Pero lo vamos a hacer escribiendo en (6) la expresión de $\Psi(v)$

$$F(v)v^2 dv d\Omega = 4\pi F(v)v^2 \gamma(\Omega) dv d\Omega \Rightarrow \gamma(\Omega) = \frac{1}{4\pi}$$

La distribución es isótropa. Tiene sentido? Sí, pues todas las direcciones son equiprobables, es decir, no hay direcciones privilegiadas.

-----⊗-----

En la práctica, con estas distribuciones, se pueden calcular valores medio de funciones que dependan de la velocidad. Vamos a ver un método práctico de calcular la siguiente familia de integrales:

$$I_\alpha = \int_0^\infty v^\alpha e^{-\gamma v^2} dv$$

Los primeros dos miembros de la familia se encuentran en cualquier tabla de integrales:

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-\gamma v^2} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \gamma^{-\frac{1}{2}}$$

$$I_1 = \int_0^\infty v e^{-\gamma v^2} dv = \frac{1}{2\gamma}$$

Qué pasa si queremos calcular, por ejemplo I_2 o I_3 ?

$$I_2 = \int_0^\infty v^2 e^{-\gamma v^2} dv$$

$$\text{Vemos que } I_2 = -\frac{dI_0}{d\gamma} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(-\frac{1}{2} \gamma^{-\frac{3}{2}} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \gamma^{-\frac{3}{2}}$$

En cuanto a I_3 :

$$I_3 = \int_0^{\infty} v^3 e^{-\gamma v^2} dv$$

Observemos que podemos obtener el resultado a partir de I_1 :

$$I_3 = -\frac{dI_1}{d\gamma} = -\frac{1}{2}(-\gamma^{-2}) = \frac{1}{2\gamma^2}$$

Es decir, todos los miembros de la familia pueden obtenerse por derivaciones sucesivas de I_0 (para los miembros pares), o de I_1 (para los miembros impares), respecto del parámetro γ .

Si queremos la integral para $-\infty < v < \infty$, notemos que las integrales pares resultan:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v^{2\alpha} e^{-\gamma v^2} dv = 2 \int_0^{\infty} v^{2\alpha} e^{-\gamma v^2} dv \quad \text{por ser el integrando el producto de dos funciones pares.}$$

Mientras que las impares:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v^{2\alpha+1} e^{-\gamma v^2} dv = 0 \quad \text{por ser el integrando el producto de una función par por una impar.}$$

-----⊗-----

Cálculo del parámetro β

Partimos de la expresión de la entropía estadística que encontramos en la clase 5:

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

donde $\Omega(E)$ es la multiplicidad del macroestado, compatible con la energía E , y que calculamos al principio de esta clase, para obtener la distribución de Boltzmann.

Sabemos, además que:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T}$$

Queremos calcular esta derivada. Entonces (cf. pág. 9)

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum_{s=1}^f n_s \ln \frac{g_s}{n_s} = N \ln N + \sum_{s=1}^f n_s \ln g_s - \sum_{s=1}^f n_s \ln n_s$$

$$\begin{aligned} d(\ln \Omega) &= \sum_{s=1}^f \ln g_s dn_s - \sum_{s=1}^f \ln n_s dn_s - \sum_{s=1}^f \frac{n_s}{n_s} dn_s = \\ &= \sum_{s=1}^f \ln \frac{g_s}{n_s} dn_s - d \left(\underbrace{\sum_{s=1}^f n_s}_{=N} \right) = \\ &= \sum_{s=1}^f \ln \frac{g_s}{n_s} dn_s \end{aligned}$$

$$\text{Pero } n_s = A g_s e^{-\beta \epsilon_s} \Rightarrow \frac{g_s}{n_s} = \frac{1}{A} e^{\beta \epsilon_s} \Rightarrow \ln \frac{g_s}{n_s} = -\ln A + \beta \epsilon_s$$

Con esto:

$$d(\ln \Omega) = -\ln A \underbrace{\sum_{s=1}^f dn_s}_{=0} + \sum_{s=1}^f \beta \varepsilon_s dn_s = \beta d \left(\underbrace{\sum_{s=1}^f \varepsilon_s n_s}_{=E} \right) = \beta dE$$

Por lo tanto:

$$\frac{d(\ln \Omega)}{dE} = \beta$$

Multiplicando por la cte de Boltzmann:

$$k \frac{d(\ln \Omega)}{dE} = \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} = k\beta \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

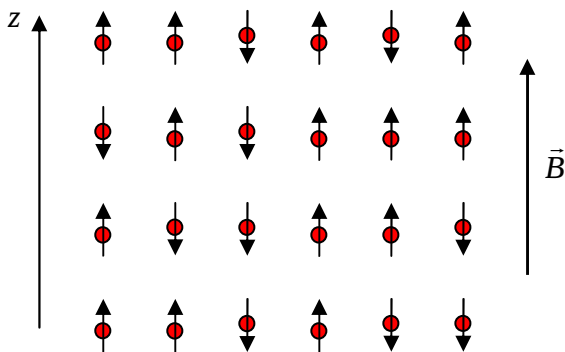
Clase 10: Teoría cinética de Maxwell-Boltzmann – Ejemplos – Teorema de equipartición.

Vamos a ver un par de ejemplos, uno del caso discreto y un segundo, del caso continuo, de cómo aplicar la teoría cinética.

1) Propiedades magnéticas de una sustancia paramagnética.

Vamos a estudiar las propiedades magnéticas de una sustancia que contiene n átomos magnéticos por unidad de volumen, $n = \frac{N}{V}$, y que está en presencia de un campo magnético $\vec{B}$. Supongamos que cada átomo tiene momento magnético $\vec{\mu}$, que puede alinearse solamente en dos orientaciones: paralelo o antiparalelo al campo. Una sustancia con estas características es una sustancia paramagnética, ya que sus propiedades dependen de la orientación de los momentos magnéticos individuales. Supongamos que la sustancia está en equilibrio térmico a la temperatura T . Nuestro objetivo es calcular la magnetización media de la sustancia, $\langle \vec{M} \rangle$ en presencia del campo $\vec{B}$.

Vamos a hacer una aproximación. Suponemos que cada átomo magnético está suficientemente alejado de los otros de tal manera que se puede despreciar la interacción dipolo-dipolo, frente a la interacción con el campo externo. Esta consideración nos permite tratar a los átomos como independientes, no con el campo externo, pero sí entre ellos.



Llamemos z a la dirección del campo; entonces:

$$\vec{B} = B \hat{z}$$

$$\vec{\mu} = \pm \mu_o \hat{z}$$

Cada átomo puede tener dos energías posibles, correspondientes a los dos estados (es decir, a las dos orientaciones) que puede adoptar en presencia del campo:

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_+ = -\mu_o B \Rightarrow \text{estado } \vec{\mu} \uparrow \uparrow \vec{B} \\ \varepsilon_- = \mu_o B \Rightarrow \text{estado } \vec{\mu} \uparrow \downarrow \vec{B} \end{cases}$$

Habiendo calculado las energías posibles de partícula, podemos aplicar la estadística de Maxwell-Boltzmann para calcular la probabilidad de que un átomo se encuentre en cada estado (paralelo o antiparalelo al campo – solo tenemos dos posibilidades)

$$P_+ = C e^{-\beta \varepsilon_+} = C e^{\beta \mu_o B}$$

$$P_- = C e^{-\beta \varepsilon_-} = C e^{-\beta \mu_o B}$$

La cte C es la constante de normalización:

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta \mu_o B} + e^{-\beta \mu_o B}) = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{e^{\beta \mu_o B} + e^{-\beta \mu_o B}}$$

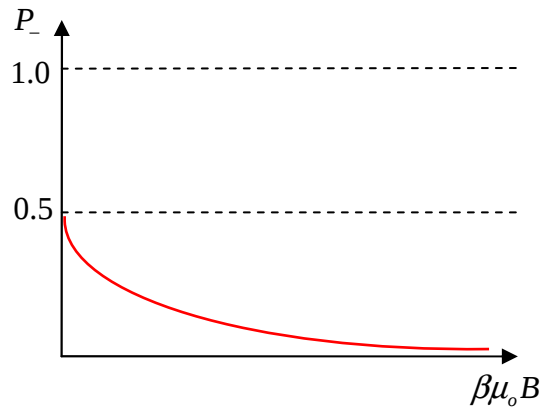
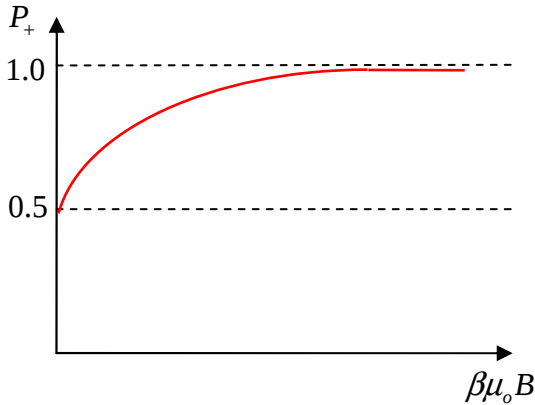
Notemos un detalle importante, que comentamos en la clase anterior. Como las energías por átomo $\varepsilon = \varepsilon(\vec{\mu})$ son función de los momentos magnéticos de estos (hay una relación biunívoca entre ambos,

$\varepsilon \leftrightarrow \vec{\mu}$), entonces la probabilidad que un átomo tenga una determinada energía es equivalente a la probabilidad que un átomo tenga un momento magnético particular.

Con lo que:

$$P_+ = \frac{e^{\beta\mu_o B}}{e^{\beta\mu_o B} + e^{-\beta\mu_o B}}$$

$$P_- = \frac{e^{-\beta\mu_o B}}{e^{\beta\mu_o B} + e^{-\beta\mu_o B}}$$



- El parámetro $\beta\mu_o B = \frac{\mu_o B}{kT}$ compara el efecto del campo, que tiende a orientar los dipolos paralelos a él, con el efecto de la agitación térmica, que tiende a desordenar el sistema. De los gráficos se observa que, para $\beta\mu_o B \rightarrow 0$, es decir, a altas temperaturas o campos bajos, la agitación térmica es el efecto preponderante, y los dipolos tienen prácticamente la misma probabilidad de orientarse paralelos o antiparalelos al campo. De hecho, se ve que para $\vec{B} = \vec{0}$, la orientación es totalmente al azar (ambos estados son igualmente probables). Para el otro límite, $\beta\mu_o B \rightarrow \infty$ (“ ∞ ” es una forma de indicar valores grandes del parámetro $\beta\mu_o B$), es decir, temperaturas bajas o campos intensos, el efecto del campo es el que domina, y los dipolos tienden a ponerse todos paralelos al campo. Notar que este estado (paralelo al campo) es el estado de menor energía.

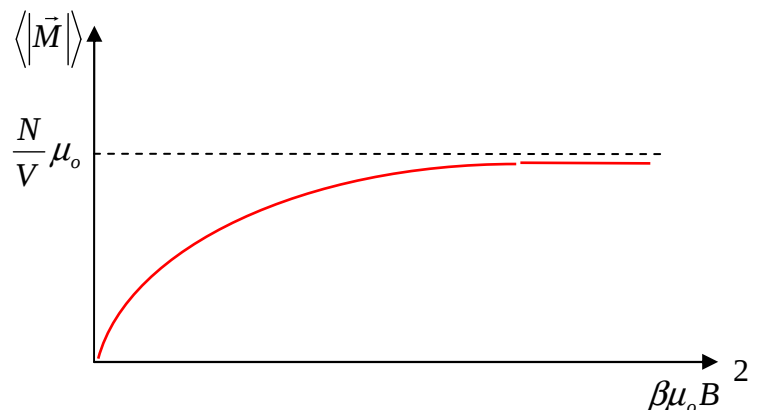
- Calculemos el momento dipolar medio por átomo, $\langle \vec{\mu} \rangle$:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = (\mu_o \hat{z})P_+ + (-\mu_o \hat{z})P_- = \mu_o \frac{e^{\beta\mu_o B} - e^{-\beta\mu_o B}}{e^{\beta\mu_o B} + e^{-\beta\mu_o B}} \hat{z}$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu_o \tanh(\beta\mu_o B) \hat{z} = \mu_o \tanh\left(\frac{\mu_o B}{kT}\right) \hat{z}$$

Por lo tanto, la magnetización media de la muestra, $\langle \vec{M} \rangle$, es:

$$\boxed{\langle \vec{M} \rangle = n \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{N}{V} \mu_o \tanh\left(\frac{\mu_o B}{kT}\right) \hat{z}}$$



- Coincide este resultado con lo que sabemos sobre la relación entre la magnetización y el campo magnético? Vemos lo siguiente:

-A temperaturas bajas, o campos intensos, todos los dipolos tienden a ponerse paralelos al campo, y por lo tanto, la magnetización es, en ese límite:

$$\langle \vec{M} \rangle \rightarrow \frac{N}{V} \mu_o \hat{z} \quad (\text{independiente del campo})$$

-Para temperaturas altas o campos débiles, teniendo en cuenta que $\tanh(x) \rightarrow x$ para $x \rightarrow 0$:

$$\frac{\mu_o B}{kT} \ll 1 \Rightarrow \langle \vec{M} \rangle \rightarrow \frac{N}{V} \mu_o \left(\frac{\mu_o B}{kT} \right) \hat{z}$$

$$\boxed{\langle \vec{M} \rangle \rightarrow \left(\frac{N \mu_o^2}{V kT} \right) \vec{B} = \chi(T) \vec{B}} \quad (1)$$

donde $\chi(T)$ es la susceptibilidad magnética. Notemos que la relación constitutiva lineal entre la magnetización y el campo es válida para campos débiles (o temperaturas altas). De yapa, encontramos una expresión para la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura que se cumple razonablemente bien, dentro del rango de validez de la expresión (1).

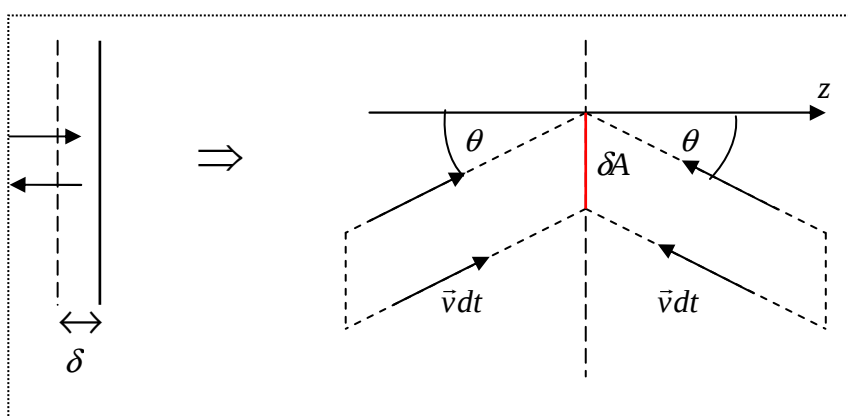
-----⊗-----

2) Presión y transferencia de impulso de un gas ideal

En la primera clase hicimos un cálculo muy malo (aunque, con una “voltereta”, encontramos el resultado correcto) de la presión de un gas ideal. Ahora vamos a hacer el cálculo exacto y vamos a llegar al mismo resultado correcto (pero ya sin “volteretas”!)

Sean N moléculas de un gas ideal contenido en un recipiente de volumen V , en equilibrio a una temperatura T . Supongamos que se desea calcular la fuerza media $\langle \delta \vec{F} \rangle$ ejercida por el gas sobre un elemento de área, δA , de la pared del recipiente que lo contiene. Para ello, vamos a calcular el impulso neto que recibe este elemento, debido a los choques de las moléculas incidentes sobre él, en la unidad de tiempo.

Si enfocamos nuestra atención sobre un elemento δA que está dentro del gas a una distancia infinitesimal δ frente a la pared, entonces el cálculo anterior es equivalente a encontrar el impulso neto medio molecular que se transporta por unidad de tiempo a través de la superficie, cuando las moléculas cruzan en ambos sentidos.



La distancia entre la superficie y la pared debe ser $\delta < \lambda$, donde λ es el camino libre medio de las moléculas, es decir, el camino medio que pueden recorrer entre dos choques sucesivos. Esto debe ser así para garantizar que las moléculas que cruzan la superficie, lleven el mismo impulso con el que llegan a la pared, en ambos sentidos.

- Sea:

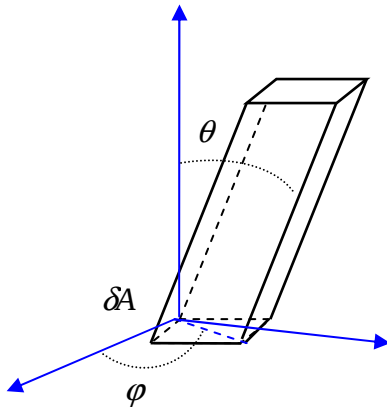
$\delta\vec{g}_+ \equiv$ impulso molecular neto que cruza dA en la unidad de tiempo hacia $z > 0$ (2)

$\delta\vec{g}_- \equiv$ impulso molecular neto que cruza dA en la unidad de tiempo hacia $z < 0$ (3)

Entonces:

$$\langle \delta\vec{F} \rangle = \delta\vec{g}_+ - \delta\vec{g}_-$$

- Tenemos moléculas con diferentes rangos de velocidades. La idea es concentrarnos en un grupo particular y luego sumar sobre todos los grupos. Así, empecemos considerando aquellas moléculas con velocidades en el rango $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$. Calculemos el número medio de ellas que cruzan dA en un tiempo dt . Estas serán las contenidas en el cilindro de volumen $\delta V_C = |\delta A v dt \cos \theta|$.



Notemos que el rango de velocidades $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$, supone un rango de módulos de velocidad $(v, v + dv)$ y de los ángulos que definen la dirección de la velocidad $(\theta, \theta + d\theta)$ y $(\phi, \phi + d\phi)$. O sea que el cilindro (o prisma) que las contiene tiene inclinación (θ, ϕ) . Vamos a llamar a estas moléculas con ese rango de velocidades, moléculas (v, θ, ϕ) . Las moléculas de este tipo sufren desplazamientos $d\vec{r} = \vec{v} dt$ en un dt . Hay, por supuesto, muchos otros tipos de moléculas (con otros rangos de velocidades) en el

cilindro, y muchos otros tipos de choques en la superficie. Las moléculas dentro del cilindro son necesariamente moléculas (θ, ϕ) pero, a menos que su módulo de velocidad esté en el rango $(v, v + dv)$, no van a producir un choque (v, θ, ϕ) .

- El número total de moléculas (v, θ, ϕ) dentro del recipiente total de volumen V es:

$$d^3 N_{v\theta\phi} = N F(\vec{v}) d^3 v$$

donde $F(\vec{v})$ es la función de distribución de las velocidades moleculares.

El número de ellas contenidas en el cilindro de las que van hacia la pared (+) y en el de las que vuelven (-) es:

$$dN_{\pm} = d^3 N_{v\theta\phi} \frac{\delta V_C}{V} = \frac{N}{V} F(\vec{v}) d^3 v \left| \delta A dt \underbrace{v \cos \theta}_{v_z} \right| = \frac{N}{V} F(\vec{v}) d^3 v |v_z| \delta A dt$$

Entonces, el número medio de las moléculas (v, θ, ϕ) que cruzan δA en dt hacia la pared es dN_+ y, de las que vuelven, dN_- . Cada una de ellas lleva un impulso $(m\vec{v})$ hacia la pared y regresa con un impulso $(-m\vec{v})$, ya que los choques son elásticos. Multiplicando $dN_+ m\vec{v}$ obtenemos el impulso que las

moléculas (v, θ, φ) llevan a la pared en un dt . Igualmente, $dN_-(-m\vec{v})$, el impulso total con el que regresan en ese dt .

- Dividiendo ahora por dt y sumando sobre todos los tipos de moléculas vamos a obtener el impulso molecular neto que cruza δA en la unidad de tiempo hacia $z > 0$ ($\delta \vec{g}_+$) y hacia $z < 0$ ($\delta \vec{g}_-$):

$$\delta \vec{g}_{\pm} = \int_{\substack{v_z > 0 \\ v_z < 0}} \frac{N}{V} F(\vec{v}) d^3v |v_z| (m\vec{v}) \delta A$$

Entonces, la fuerza media total sobre el δA :

$$\begin{aligned} \langle \delta \vec{F} \rangle &= \delta \vec{g}_+ - \delta \vec{g}_- = \int_{v_z > 0} \frac{N}{V} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v \delta A - \int_{v_z < 0} \frac{N}{V} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v \delta A = \\ &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{v_z > 0} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v - \int_{v_z < 0} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v \right] \end{aligned}$$

Para sacar las barras de módulo de la primera integral, ponemos $|v_z| = v_z$ (ya que la integral es para $v_z > 0$), y $|v_z| = -v_z$ en la segunda (pues esta es para $v_z < 0$). Entonces, resulta:

$$\begin{aligned} \langle \delta \vec{F} \rangle &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{v_z > 0} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v - \int_{v_z < 0} F(\vec{v}) (-v_z) (m\vec{v}) d^3v \right] = \\ &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{v_z > 0} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v + \int_{v_z < 0} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v \right] = \\ &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v \right] \end{aligned}$$

- Notemos que las componentes de la fuerza paralelas a la pared son nulas. Por ejemplo:

$$\langle \delta F_x \rangle = \frac{N}{V} \delta A m \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x}_{=0 \text{ (par} \times \text{impar)}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y}_{=1} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} v_z f(v_z) dv_z}_{=0 \text{ (par} \times \text{impar)}}$$

Entonces:

$$\left. \begin{aligned} \langle \delta F_x \rangle &= \frac{N}{V} \delta A m \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z v_x d^3v \right] = 0 \\ \langle \delta F_y \rangle &= \frac{N}{V} \delta A m \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z v_y d^3v \right] = 0 \end{aligned} \right\} \text{ pues el integrando es impar. Esto es lógico: no pueden existir}$$

fuerzas tangenciales medias sobre la pared, si el sistema está en equilibrio.

- Por el contrario, la fuerza media normal a la pared es:

$$\langle \delta F_z \rangle = \frac{N}{V} \delta A m \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z^2 d^3v \right]$$

Usemos el hecho que las componentes de la velocidad son independientes y no hay direcciones privilegiadas (ver clase 9). Entonces:

$$F(\vec{v}) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

$$\begin{aligned}\langle \delta F_z \rangle &= \frac{N}{V} \delta A m \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x}_{=1} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y}_{=1} \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 f(v_z) dv_z = \\ &= \frac{N}{V} \delta A m \langle v_z^2 \rangle\end{aligned}$$

Si ahora usamos la función de distribución vectorial de Maxwell para la componente v_z :

$$\langle v_z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 f(v_z) dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{m}{kT} v_z^2} dv_z$$

Usando el resultado que obtuvimos en la clase 9:

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

y la fuerza:

$$\langle \delta F_z \rangle = \frac{N}{V} \delta A m \frac{kT}{m} = \frac{N}{V} \delta A kT$$

y, finalmente, la presión del gas ideal resulta:

$$\boxed{p = \frac{\langle \delta F_z \rangle}{\delta A} = \frac{N}{V} kT}$$
 resultado que ya conocíamos, pero que ahora calculamos en forma estricta.

-----⊗-----

Teorema de equipartición

En la teoría clásica existe una propiedad matemática general, muy útil, que ahora vamos a probar.

- La energía de un sistema es una función de sus coordenadas y sus momentos. Supongamos que el sistema tiene f grados de libertad y está en equilibrio térmico a una temperatura T :

$$E = E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$$

Vamos a descomponer la energía de esta manera:

$$E = E'(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, \hat{p}_s, \dots, p_f) + \varepsilon_s(p_s)$$

donde ε_s es solo función de p_s y E' no contiene a p_s (el “sombrero” arriba de p_s significa que no figura en E'). Elegimos un término separable $\varepsilon_s(p_s)$, pero también podría haber sido un término separable que dependiera de alguna coordenada.

- Supongamos que ε_s es cuadrática en p_s :

$$\varepsilon_s(p_s) = b p_s^2$$

Vamos a calcular el valor medio de ε_s . Consideramos que es una variable continua, pero la demostración que sigue también es válida en el caso discreto. (Es fácilmente extrapolable a ese caso. Solo hay que reemplazar las integrales por sumatorias).

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\int \varepsilon_s e^{-\beta(E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \bar{p}_s \dots p_f) + \varepsilon_s(p_s))} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \bar{p}_s \dots p_f) + \varepsilon_s(p_s))} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}$$

Omití los límites de las integrales –notar que son integrales 2f-múltiples-, para salvaguardar la claridad, pero recuerden que las integrales se calculan sobre todo el intervalo de las variables.

La expresión anterior se puede factorizar:

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\int \varepsilon_s e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s \int e^{-\beta E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \bar{p}_s \dots p_f)} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots d\bar{p}_s \dots dp_f}{\int e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s \int e^{-\beta E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \bar{p}_s \dots p_f)} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots d\bar{p}_s \dots dp_f}$$

Lo primero que observamos es que la (2f-1)-integrales del numerador y del denominador que contienen a E' se simplifican. Entonces:

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\int \varepsilon_s e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s}{\int e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s}$$

Primer resultado importante: si queremos calcular el valor medio de un término separable de la energía (cualquiera sea su pinta, solo tiene que ser separable), no hay necesidad de incluir toda la energía sino solo lo que corresponde a es término.

- Pero sigamos. Consideremos la integral del denominador. Llamémosla I :

$$I = \int e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s$$

La integral del numerador se puede obtener a partir de I derivando I respecto de β (dado que los límites de la integral no contienen a β):

$$\int \varepsilon_s e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s = -\frac{\partial I}{\partial \beta} = -\int \frac{\partial(e^{-\beta \varepsilon_s})}{\partial \beta} dp_s$$

Entonces:

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{-\frac{\partial I}{\partial \beta}}{I} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln I) = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(\int e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s)]$$

Segundo resultado importante: el valor medio de cualquier término de la energía se puede realizar como la derivada logarítmica de la integral I .

- Notar que todavía no usamos que ε_s es una función cuadrática. Es decir, los dos resultados importantes anteriores son totalmente válidos cualquiera sea la pinta de ε_s .

- Ahora es el turno de considerar que ε_s es una función cuadrática en p_s . Hacemos el siguiente cambio de coordenadas:

$$x = \beta^{\frac{1}{2}} p_s \Rightarrow dx = \beta^{\frac{1}{2}} dp_s$$

$$\int e^{-\beta \varepsilon_s} dp_s = \int e^{-\beta b p_s^2} dp_s = \beta^{-\frac{1}{2}} \int e^{-bx^2} dx$$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_s \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\beta^{-\frac{1}{2}} \int e^{-bx^2} dx \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{2} \ln \beta \right) - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \right)}_{=0} \end{aligned}$$

La segunda derivada es nula pues la función no contiene a β . Entonces:

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} \Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{1}{2} kT}$$

Noten que no tuvimos que hacer ninguna integral!

Tercer resultado importante: si un sistema clásico está en equilibrio térmico a una cierta temperatura T , todo término de la energía cuadrático en una coordenada o un impulso, aporta $\frac{1}{2} kT$ al valor medio de la energía.

Este resultado es lo que se conoce como *teorema de equipartición*. Vamos a ver algunos ejemplos.

1) *Molécula monoatómica con 3 grados de libertad de traslación:*

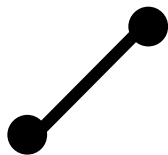
$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

3 términos cuadráticos:

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

2) *Molécula diatómica sin grados de libertad de vibración:*

Una molécula como esta puede representarse como una pesa:



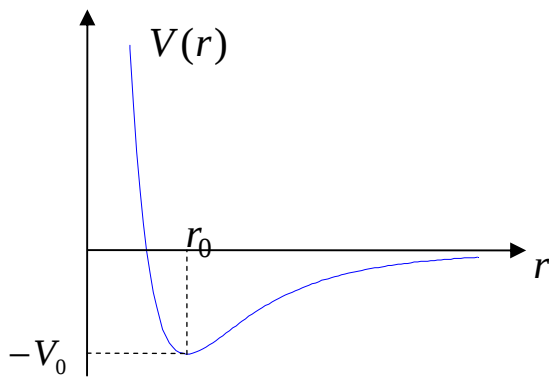
Tenemos 3 grados de libertad de traslación y 2 grados de libertad de rotación (no tiene sentido considerar la rotación alrededor de su propio eje):

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2} I_1 \dot{\theta}_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \dot{\theta}_2^2$$

Son 5 términos cuadráticos: $\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{5}{2} kT}$

3) *Molécula diatómica con grados de libertad de vibración:*

Podemos representar esta molécula como si los dos átomos estuvieran unidos por un resorte. Recordemos que el potencial interatómico es:



Los grados de libertad de vibración provienen de que los átomos pueden realizar pequeñas oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio. Entonces:

$$\mathcal{E} = \frac{p_x^2}{2M} + \frac{p_y^2}{2M} + \frac{p_z^2}{2M} + \frac{1}{2}I_1\dot{\theta}_1^2 + \frac{1}{2}I_2\dot{\theta}_2^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}Kr^2$$

con:

$$M = m_1 + m_2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \equiv \text{masa reducida}$$

Con 7 términos cuadráticos: $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{7}{2}kT$

4) Sólido cristalino compuesto por N átomos

Los átomos son libres de hacer pequeñas oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio por interacción con sus vecinos. Las oscilaciones por lo tanto, están acopladas. Sin embargo, cada átomo tiene 3 direcciones de oscilación, los modos normales, respecto de las cuales, las oscilaciones se desacoplan. Entonces cada átomo se comporta como 3 osciladores independientes. Entonces:

$$\mathcal{E} = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2}k_{\alpha}q_{\alpha}^2 \right)$$

Son 6 términos cuadráticos: $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{6}{2}kT = 3kT$

Para un mol de este sólido:

$$\langle E \rangle = 3N_a kT = 3RT$$

Por lo tanto, la capacidad calorífica a volumen constante de un mol de este sólido es:

$$C_v = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_v = 3R \cong 6 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

Este resultado se confirma experimentalmente a temperaturas altas, totalmente independiente de la temperatura y es lo que se llama la ley de Dulong y Petit. Sin embargo, recordemos (ver clase 8) que las capacidades caloríficas tienden a cero para $T \rightarrow 0$.

La falla de esta teoría para explicar la dependencia con la temperatura de las capacidades caloríficas, a temperaturas bajas, fue el primer indicio de que algo fallaba en la teoría clásica. Jeans, en 1890, hizo notar que, a mediada que la temperatura descendía, ciertos tipos de movimientos parecían “congelarse”. Esta idea, si bien era muy pictórica, no tenía ningún sustento físico. Tuvieron que pasar 30 ó 40 años para que apareciera la siguiente dificultad, también relacionada con termodinámica estadística, pero esta vez, con un gas de fotones. Y eso ya es tema de la segunda parte del curso.

Tema extra: Teoría elemental de fenómenos de transporte.

Hasta ahora, siempre nos han ocupado las situaciones de equilibrio, por lo que no ha sido necesario en detalle las interacciones que llevaron a esa situación de equilibrio.

Muchos de los problemas físicos se refieren a situaciones de no equilibrio. En ese caso, interesan las interacciones específicas que conducen al equilibrio final del sistema. Por ejemplo, supongamos una barra de cobre con sus dos extremos a distintas temperaturas. Esta es claramente una situación de no equilibrio. Va a haber un flujo de energía en forma de calor desde el extremo a mayor T , hacia el de menor T . En este caso, la velocidad de transferencia energética se mide por la conductividad calorífica. Si bien los cálculos de este tipo pueden ser muy complicados, en el caso de los gases diluidos pueden ser relativamente simples. Aunque los cálculos no son totalmente rigurosos en lo cuantitativo, nos van a dar muchas ideas válidas y resultados útiles que, en un gran número de casos van a dar estimaciones numéricas aceptablemente buenas, y predicen correctamente las relaciones existentes entre todos los parámetros significativos.

Las moléculas de un gas interactúan entre sí a través de sus choques mutuos. Si un gas no está en equilibrio, estas colisiones son las responsables de que acabe en una situación de equilibrio. Vamos a considerarlas siguientes condiciones:

- Cada molécula pasa una fracción relativamente grande de su tiempo a distancias grandes de las otras moléculas $\Rightarrow$ no hay interacción a distancia, es decir, el tiempo medio entre colisiones es mucho mayor que el tiempo involucrado en la colisión (por eso es una colisión).
- Las colisiones múltiples son muy improbables frente a las de dos partículas.
- La separación media entre moléculas es grande comparada con las “dimensiones” de las moléculas.

-----⊗-----

• **Camino libre medio**

Los choques entre moléculas en un gas diluido pueden considerarse al azar, es decir, la probabilidad de que una molécula sufra un choque en un dt se supone independiente de su historia de choques pasados.

En cualquier instante, tiene una probabilidad $g(t)$ de continuar moviéndose durante un tiempo t antes de que choque con otra molécula. El tiempo medio τ entre dos choques sucesivos (para la misma molécula) se llama *tiempo libre medio* o *tiempo de relajación*. Análogamente, la distancia media λ entre dos choques sucesivos se denomina *camino libre medio*.

- Vamos a calcular $g(t)$. Notemos que $g(0)=1$ (una molécula no tiene posibilidades de chocar en $\Delta t = 0$), y $g(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$.

- Para describir los choques, definamos:

$\omega dt \equiv$ probabilidad de que una molécula sufra un choque entre t y $(t + dt)$

$\omega \equiv$ probabilidad por unidad de tiempo. Esta cantidad es independiente de la historia pasada, pero resulta más o menos obvio que va a depender de la velocidad de la molécula, es decir, $\omega = \omega(v)$

- La probabilidad de supervivencia durante un tiempo t , $g(t)$, se puede calcular considerando:

$$g(t + dt) = g(t)(1 - \omega dt)$$

es decir:

probabilidad de que una molécula no choque durante $(t + dt) =$

$= (\text{probabilidad de que no choque durante } t) \times (\text{probabilidad de que no choque entre } t \text{ y } (t + dt))$

Entonces:

$$g(t) + \frac{dg(t)}{dt} dt = g(t) - g(t)\omega dt \Rightarrow \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = -\omega$$

Entre choques, la velocidad de la molécula no varía (o bien, variará muy poco en ese tiempo tan corto, en el caso en que esté en un campo externo), con lo que:

$$g(t) = Ce^{-\omega t} \quad \text{normalizando: } \boxed{g(t) = e^{-\omega t}}$$

- La probabilidad de que una molécula, después de sobrevivir sin choques durante un tiempo t , sufra una colisión en el intervalo $(t, t + dt)$:

$$G(t)dt = e^{-\omega t} \omega dt$$

El tiempo τ será entonces:

$$\tau = \langle t \rangle = \int_0^\infty t G(t) dt \quad (\text{noten que uso } G(t) \text{ pues, como } \tau \equiv \text{tiempo medio entre choques, tengo que}$$

garantizar que haya un choque al final del intervalo).

$$\tau = \int_0^\infty \omega t e^{-\omega t} dt = \frac{1}{\omega}$$

Noten que τ puede depender de la velocidad. El camino libre medio será, entonces:

$$\boxed{\lambda = \langle v \tau(v) \rangle = \int_{\forall v} v \tau(v) F(v) dv}$$

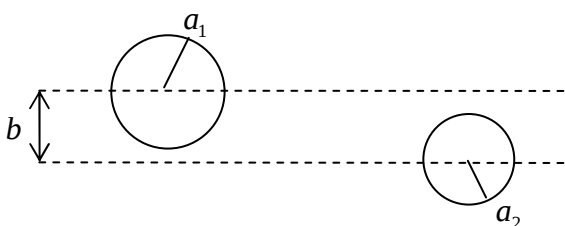
donde $F(v)$ es la función de distribución escalar de velocidades.

En forma más aproximada, se puede considerar que todas las moléculas se mueven al azar con igual $\langle v \rangle$.

Entonces:

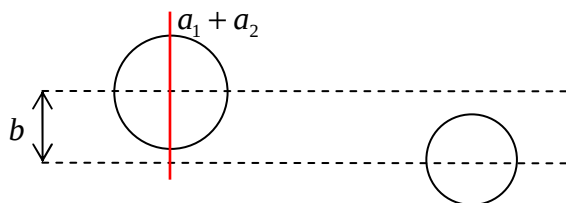
$$\boxed{\lambda = \langle v \rangle \tau}$$

- Faltaría determinar ω (o τ). Para eso, vamos a examinar los choques moleculares con más detalle. Supongamos dos moléculas que se acercan una a la otra, con velocidad relativa $\langle \vec{v} \rangle$, de tal modo que los centros de ambas se acercarían a una distancia b si no se desviasen ($b \equiv$ parámetro de impacto).



Vamos a suponer que se comportan como esferas rígidas, es decir, solo entran a interactuar cuando la distancia entre sus centros es $b \leq a_1 + a_2$.

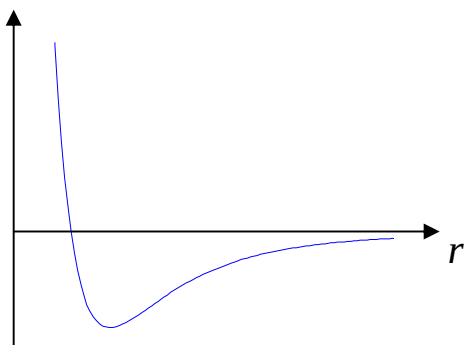
La condición necesaria para la existencia de un choque se puede entender muy fácilmente si imaginamos a la molécula 1 como portadora de un disco de radio $(a_1 + a_2)$, orientado perpendicularmente a $\langle \vec{v}' \rangle$. Se producirá el choque solo si el centro de 2 está dentro del área barrida por ese disco:



En ese caso:

$$\sigma = \pi(a_1 + a_2)^2$$

La cantidad σ se denomina *sección eficaz de choque o de difusión*.



Noten que usamos este modelo de esferas rígidas debido a la fortísima repulsión entre moléculas a distancias cortas (recuerden el potencial de Lennard-Jones).

- Con esto, τ se calcula aproximadamente de la siguiente manera. Supongamos, para simplificar, un gas diluido de moléculas idénticas por unidad de volumen. El disco imaginario de área σ barre, en un tiempo t , un volumen:

$\sigma \langle v' \rangle t \Rightarrow$ si este volumen contiene, en promedio, una molécula, entonces $t = \tau$, es decir:

$$[\sigma \langle v' \rangle \tau] \rho = 1 \Rightarrow \boxed{\tau = \frac{1}{\rho \sigma \langle v' \rangle}}$$

Vemos que:

$$\tau \text{ es grande si } \begin{cases} \rho \ll & (\text{gas muy diluido}) \\ \sigma \ll & (\text{sección eficaz chica}) \\ \langle v' \rangle \ll & (\text{velocidad relativa chica}) \end{cases}$$

- El camino libre medio será, entonces:

$$\boxed{\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{\langle v' \rangle} \frac{1}{\rho \sigma}}$$

Ahora bien, $\langle \vec{v}' \rangle = \langle \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \rangle$

$$\langle v'^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - \underbrace{2 \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle}_{=0: \text{el cos tiene = prob de ser } >0 \text{ que } <0}$$

Despreciando la diferencia entre $\langle v'^2 \rangle$ y $\langle v' \rangle^2$:

$$\langle v' \rangle = \left[\langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} \langle v \rangle \text{ sii las moléculas son idénticas.}$$

- Con esto:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\rho\sigma}$$

Para un gas ideal: $\rho = \frac{N}{V} = \frac{\langle p \rangle}{kT} \Rightarrow \lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma\langle p \rangle}$

- Por ejemplo, a $T = 300^\circ K$ (T ambiente) y p atmosférica ($p \approx 10^6 \text{ bar}$):

$$\lambda \approx 2 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad \text{y} \quad \tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle} \cong 5 \times 10^{-10} \text{ s} \quad (\langle v \rangle \approx 4 \times 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \text{ con esos datos})$$

$$\Rightarrow \text{la frecuencia de los choques es } \omega = \frac{1}{\tau} \approx 10^9 \frac{1}{\text{s}}$$

Noten que el diámetro molecular es $d \approx 10^{-8} \text{ cm} \Rightarrow \lambda \gg d$

- Vamos a aplicar estos conceptos en algunos fenómenos de transporte.

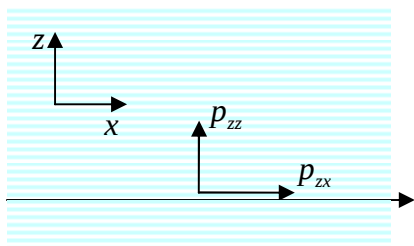
-----⊗-----

- **Transporte de cantidad de movimiento: viscosidad**

Supongamos un objeto macroscópico sumergido en un fluido en reposo, no sometido a ninguna fuerza externa. Si el objeto también está en reposo, también estará en equilibrio. Si el objeto se mueve, no va a estar en equilibrio. Las interacciones moleculares responsables de que se alcance la situación de equilibrio se manifiestan produciendo a escala macroscópica una fuerza de rozamiento que actúa sobre el objeto móvil, de modo que su velocidad va disminuyendo:

$\vec{f} = -\eta \vec{v} \Rightarrow$ el valor real de la fuerza depende de una propiedad del fluido que es lo que llamamos *viscosidad*.

- Vamos a definir el concepto de viscosidad. Supongamos un fluido cualquiera y en él, un plano con su normal en una dirección que vamos a llamar z :



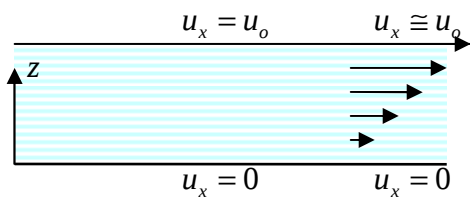
El fluido por debajo del plano ejerce cierta fuerza media por unidad de área; esto es lo que llamamos *presión media*:

$$\langle p \rangle = p_{zz}$$

Ahora bien, si el fluido inferior no está en equilibrio, también ejerce en dirección x una cierta fuerza por unidad de área p_{zx} sobre el fluido superior.

Notar que, si se mueve con velocidad uniforme (fluido en equilibrio), $p_{zx} = 0$ por simetría (notar que z indica la orientación del plano y x la de la fuerza).

- Supongamos que el fluido se mueve en dirección x con una velocidad que depende de z : $u_x(z)$.



Por ejemplo, podría ser un fluido que se mueve entre dos chapas, una que se mueve con u_o y la otra en reposo. Como

$$p_{zx} = 0 \text{ si } \frac{\partial u_x}{\partial z} = 0, \text{ entonces es lógico suponer que:}$$

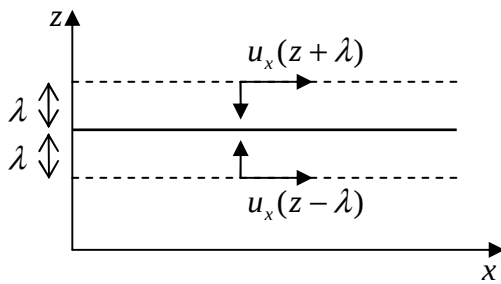
$$p_{zx} = p_{zx} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \Rightarrow \text{hacemos un desarrollo en serie y, suponiendo}$$

que $\frac{\partial u_x}{\partial z} \ll$, nos quedamos con el término a orden 1:

$$p_{zx} \cong -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \text{ donde } \eta \equiv \text{coeficiente de viscosidad. El signo negativo viene de que si } \frac{\partial u_x}{\partial z} > 0 \text{ (} u_x$$

aumenta con z), el fluido por debajo del plano tiende a frenar al superior con una fuerza en $(-x)$.

- Vamos a calcular η para un gas diluido desde un punto de vista microscópico. Supóngase gas con $\langle \vec{v}_z \rangle = \langle v \rangle \hat{z}$ y un plano $z = \text{cte}$



Cuál es el origen microscópico de p_{zx} ? Las moléculas por encima del plano tienen, si $\frac{\partial u_x}{\partial z} \neq 0$, distinta velocidad que las de abajo $\Rightarrow$ transportan distinta cantidad de movimiento. Una molécula, al atravesar el plano gana (o pierde) cantidad de movimiento en la dirección $x \Rightarrow$ hay transferencia de cantidad de movimiento en x al atravesar el plano. Entonces:

$p_{zx} \equiv$ ganancia media por unidad de tiempo y de área de la componente x de la cantidad de movimiento del gas situado por encima del plano, debido a los cruces moleculares.

- Para calcular η , supongamos que todas las moléculas se mueven con $\langle v \rangle$. Si hay $\rho = \frac{N}{V}$ moléculas por unidad de volumen, $\frac{1}{3}$ de ellas tienen velocidad en la dirección z y la mitad de estas ($\frac{1}{6}$) hacia $z > 0$. Por

lo tanto, hay $\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle t A$ que cruzan el plano hacia $z > 0$, por un área A , en un tiempo t , y, por lo tanto,

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle \text{ por unidad de área y unidad de tiempo.}$$

- De la definición de λ , las moléculas que cruzan el plano habrán sufrido su último choque, en promedio, a una distancia λ del plano; por lo tanto, su velocidad en x es $u_x(z - \lambda)$. Entonces, la componente x de la cantidad de movimiento por unidad de área y unidad de tiempo transportada a través del plano hacia arriba es:

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle [m u_x(z - \lambda)]$$

Igualmente, hacia abajo:

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle [mu_x(z + \lambda)]$$

Entonces, p_{zx} :

$$p_{zx} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle m [u_x(z - \lambda) - u_x(z + \lambda)]$$

Como $\lambda \ll$:

$$u_x(z + \lambda) \cong u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z} \lambda$$

$$u_x(z - \lambda) \cong u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z} \lambda$$

Con lo que:

$$p_{zx} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle m \left[-2 \frac{\partial u_x}{\partial z} \lambda \right] \equiv -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v \rangle \lambda}$$

$$\text{Grosso modo, } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \lambda = \frac{V}{\sqrt{2N}\sigma} \Rightarrow \boxed{\eta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sigma} \sqrt{mkT}}$$

Noten que η es independiente de la densidad de moléculas. Si se duplica el número de moléculas, se reduce a la mitad el camino libre medio, por lo que puede transportar una cantidad de movimiento determinada durante la mitad de la distancia anterior $\Rightarrow$ la velocidad neta de transferencia no varía. Este hecho fue observado experimentalmente. Sin embargo, este resultado no puede mantenerse para todo valor de $\frac{N}{V}$. Supusimos:

1) $\lambda \gg d$ (dimensiones de las moléculas)

2) $\lambda \ll L$ (dimensiones típicas del recipiente)

2) $\Rightarrow$ que $\frac{N}{V}$ es suficientemente grande como para que las moléculas choquen entre sí antes que con las

paredes del recipiente. Si el gas se diluye demasiado, η tiene que decrecer (notar que para $\frac{N}{V} \rightarrow 0$,

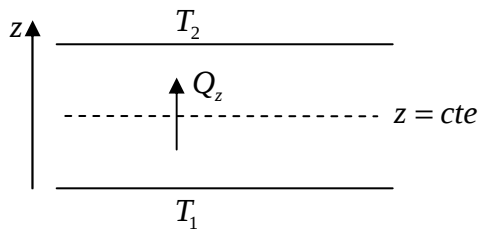
$p_{zx} \rightarrow 0$; en este límite, $\lambda \approx L$). Sin embargo, se debe notar que el rango de densidades para los que se satisface 1) y 2) es bastante grande: $L \gg \lambda \gg 10^{-8} \text{ cm}$.

- Otro hecho importante es que la viscosidad de un gas aumenta con la temperatura. Para un líquido es al revés, y esto se debe a que, en un líquido, las moléculas están muy próximas, y la transferencia de la cantidad de movimiento a través de un plano se produce por las fuerzas entre las moléculas, además del movimiento molecular a través del plano.

-----⊗-----

- **Transporte de energía: conductividad térmica**

Supongamos una sustancia que presenta un gradiente de temperatura en una dirección que vamos a llamar z , es decir, $T = T(z)$. Sea $Q_z \equiv$ calor que se transmite por unidad de área de un plano $z = \text{cte}$, por unidad de tiempo, hacia z positivo.



Q_z se denomina *densidad de flujo térmico*.

Si no hay un gradiente de temperatura en z , no va a fluir

térmico, es decir $\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \Rightarrow Q_z = 0 \Rightarrow Q_z = Q_z \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)$

Si hacemos un desarrollo en serie, como $\frac{\partial T}{\partial z} \ll$, podemos escribir:

$$Q_z \cong -K \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{donde } K \equiv \text{coeficiente de conductividad térmica.}$$

El signo negativo se debe a que $Q_z < 0$ si $\frac{\partial T}{\partial z} > 0$ (el calor fluye de la temperatura más alta hacia la temperatura más baja).

- El mecanismo de transporte de calor se debe a la transferencia de energía a través del plano. Si las moléculas tienen una energía media $\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon(T)$; como $T = T(z) \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon(z)$
- El procedimiento es totalmente análogo al caso anterior. Entonces:

$$Q_z = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle [\varepsilon(z - \lambda) - \varepsilon(z + \lambda)]$$

Considerando que $\lambda \ll$

$$\varepsilon(z \pm \lambda) \cong \varepsilon(z) \pm \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \lambda$$

Con lo que:

$$Q_z = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle \left[-2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right] \lambda = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z}$$

donde $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = c_v \equiv$ calor específico a volumen cte por molécula

$$Q_z = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda c_v \frac{\partial T}{\partial z} \Rightarrow K = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda c_v$$

$$\text{También } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \lambda = \frac{V}{\sqrt{2}N\sigma}$$

$$\Rightarrow K = \sqrt{\frac{3k^3}{8m}} \frac{1}{\sigma} \sqrt{T}$$

Dentro de nuestra aproximación, es independiente de $\frac{N}{V}$. El argumento es análogo al anterior: si se duplica el número de moléculas, se reduce a la mitad $\lambda \Rightarrow$ puede transportar $\Delta\epsilon$ durante la mitad de la distancia anterior.

-----⊗-----

- **Transporte de carga: conductividad eléctrica**

Sea un sistema que contiene partículas cargadas con libertad de moverse. Si se aplica un campo eléctrico $\vec{E} = E \hat{z}$, va a aparecer una densidad de corriente $\vec{j}_z$. Si definimos un plano $z = cte$:

$j_z \equiv \langle q \rangle$ que cruza por unidad de área y unidad de tiempo en sentido $+z$

Si el campo eléctrico es poco intenso:

$$\vec{j}_z = \sigma_e \vec{E} \quad \text{donde } \sigma_e \equiv \text{conductividad eléctrica.}$$

Esto no es otra cosa que la ley de Ohm.

- Supongamos un gas diluido de partículas de masa m y carga q , interactuando con otro sistema de partículas que pueda difundirlas. Por ejemplo, e^- y moléculas neutras. e^- en un metal, difundidos por los átomos en vibración de la red cristalina (esto vamos a verlo en la última clase, clase 30) tienen que ser tratados con la estadística de Fermi-Dirac. Nos referimos, por ejemplo, a un número pequeño de e^- o iones de un gas en el que los e^- se dispersan por colisiones con las moléculas neutras.

- Cuando se aplica el campo eléctrico, las partículas cargadas adquieren $\langle v_z \rangle$.

$$j_z = \frac{N}{V} q \langle v_z \rangle \quad \text{donde } \frac{N}{V} \equiv \text{número de estas partículas por unidad de volumen}$$

Tenemos que determinar $\langle v_z \rangle$. La ecuación de movimiento de las partículas entre dos choques:

$$m \frac{dv_z}{dt} = qE \Rightarrow v_z = v_{zo} + \frac{qE}{m} t$$

$$\Rightarrow \langle v_z \rangle = \langle v_{zo} \rangle + \frac{qE}{m} \langle t \rangle \quad \text{donde } \langle v_{zo} \rangle \equiv \text{valor medio de } v_z \text{ después o en el momento del choque; como}$$

después del choque la velocidad es aleatoria, entonces $\langle v_{zo} \rangle = 0$ (estamos suponiendo que las partículas difusoras tienen una masa mucho mayor que los portadores de carga, de lo contrario, estos retendrían algún recuerdo de su velocidad de antes del choque).

Además, $\langle t \rangle \equiv \text{valor medio del tiempo entre choques} \equiv \tau$

- Entonces:

$$\langle v_z \rangle = \frac{qE}{m} \tau \Rightarrow \sigma_e = \frac{Nq^2}{Vm} \tau$$

En un gas diluido: $\tau = \frac{V}{N_d \sigma \langle v_d \rangle}$ donde $\frac{N_d}{V} \equiv \text{densidad de moléculas difusoras.}$

Supongamos que $m_d \gg m \Rightarrow \langle v_d \rangle \cong \langle v \rangle$ con $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \equiv$ velocidad de las partículas cargadas.

Entonces:

$$\sigma_e = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Nq^2}{N_d \sigma \sqrt{mkT}}$$

La conductividad eléctrica disminuye con la temperatura $\Rightarrow$ la agitación térmica conspira contra un flujo definido, en este caso, de cargas.

-----⊗-----

• **Transporte de moléculas: autodifusión**

Supongamos una sustancia compuesta por moléculas análogas, pero algunas de ellas pueden estar marcadas de algún modo (por ejemplo, isótopos diferentes). Sea $n_1 \equiv$ densidad de moléculas marcadas.

En equilibrio, n_1 es uniforme.

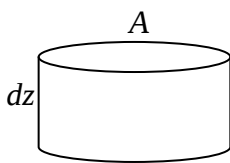
- Supongamos una situación de no equilibrio, por ejemplo, $n_1 = n_1(z)$, aunque se supone, además que $\langle n \rangle = cte$, donde $\langle n \rangle \equiv$ densidad total, es decir, no existe un movimiento neto de todas las moléculas.
- Considerando, como siempre, un plano $z = cte$, definamos:

$j_z \equiv$ número medio de moléculas marcadas que cruzan por unidad de tiempo y unidad de área hacia $+z$

$$j_z \cong -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \quad \text{con } D \equiv \text{coeficiente de autodifusión}$$

Si $\frac{\partial n_1}{\partial z} > 0 \Rightarrow$ flujo de partículas en dirección $-z$, de forma tal se tienda a igualar la concentración.

Notar que n_1 cumple una ecuación diferencial simple. Supongamos un problema unidimensional. Como el número total de moléculas marcadas se mantiene constante:



La variación por unidad de tiempo del número de moléculas dentro del volumen = número que entra - número que sale:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_1 A dz) = A j_z(z) - A j_z(z + dz)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial n_1}{\partial t} dz = j_z(z) - \left(j_z(z) + \frac{\partial j_z}{\partial z} dz \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_z}{\partial z} \quad \text{o bien:} \quad \boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}}$$

- Vamos a calcular D , Procediendo como siempre (lo dejo como ejercicio), resulta:

$$\boxed{D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \cong \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{\langle p \rangle \sigma} \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}}}$$