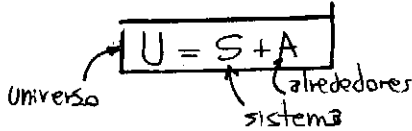


● Sistemas TD

clasificación de sistemas

|                        |  |                                     |                                     |
|------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (Paredes impermeables) | intercambio de materia<br>intercambio de energía | totalmente cerrado                  | sistemas cerrados                   |
| (Paredes porosas)      | intercambio de materia<br>intercambio de energía | totalmente abierto                  | sistemas abiertos                   |
|                        |  | térmicamente abiertos (diatérmicos) | térmicamente aislados (adiabáticos) |

La TD estudia los sistemas a nivel macroscópico, sin preguntarse por su estructura interna.



Las variables de estado termodinámicas caracterizan al sistema como un todo, tienen que poderse medir y estar bien definidas.

$V, N, n, P, T, \theta$

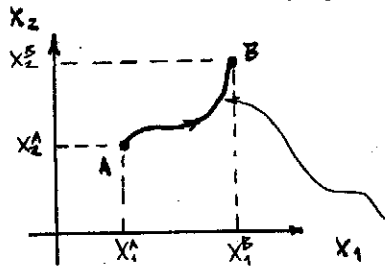
● Definiciones

estado termodinámico: el definido por las variables de estado  
Lo que no es un GL es una función de estado

equilibrio = estado TD por excelencia donde las variables se hallan bien definidas y no varían ni en el tiempo ni en el espacio.

proceso = camino entre dos equilibrios

cuasiestático = sucesión de estados de equilibrio  
Se habla de una trayectoria en el espacio de fases  
irreversible = cambios bruscos; fuera del equilibrio  
No tiene sentido una trayectoria. No podemos volver en el tiempo de esa forma.

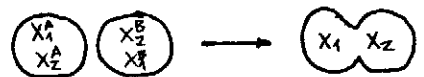


A, B estados td en el espacio de fases  
camino reversible  
sistema con 2GL

Termometría

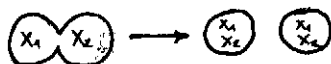
1. EQUILIBRIO

Dos sistemas aislados. Se unen



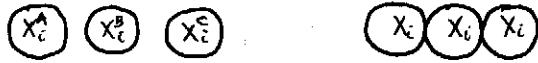
Se llega al equilibrio  $(x_1, x_2) = f(x_1^A, x_2^A, x_1^B, x_2^B)$

2. SEPARACIÓN



Los sistemas conservan las propiedades td originales

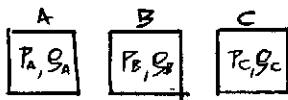
3 LEY CERO de la TD  
 Poniendo en contacto A y B por un lado y B y C llegamos a equilibrio. Ley Cero de la TD



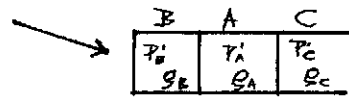
$$\therefore \boxed{A \leftrightarrow B \wedge B \leftrightarrow C \Rightarrow A \leftrightarrow C}$$

Ley Cero permite la existencia de termómetros.

4 DEFINICIÓN de TEMPERATURA



3 sistemas diatérmicas, impermeables



$$P_A' = f(P_A, P_B, \rho_B)$$

$$P_A' = f(P_A, P_C, \rho_C)$$

$P_i$  = presiones  
 $\rho_i$  = densidades

Por ley cero B, C están en equilibrio  
 (A hace las veces de pared diatérmica)

$$P_C' = f(\rho_C, P_B, \rho_B)$$

A les concede a los cuerpos la variable temperatura.

● Termómetros & Escalas

termómetro = sistema con una propiedad termométrica X muy sensible a los cambios en el equilibrio térmico, cuando las otras  $X_j$  se mantienen constantes.

● CELSIUS

$$\theta(^{\circ}C) = \alpha \cdot L \quad (\text{lineal con la longitud})$$



fusión



ebullición

← se interpola linealmente entre estos dos puntos

● FAHRENHEIT

$$\begin{array}{l} 0^{\circ}C \quad \text{---} \quad 32^{\circ}F \\ 100^{\circ}C \quad \text{---} \quad 212^{\circ}F \end{array} \quad (\text{lineal})$$

● KELVIN

Escala de gas ideal  $\Rightarrow P = cte.$

$$T = \theta(^{\circ}C) + 273 \quad \text{con } [T] = ^{\circ}K$$

Se usa como propiedad termométrica el (P.V) de una masa de gas. Para muchos gases (P.V) es, o el mismo (si pes chico)

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{(P.V)}{(P.V)_{ref}} = \frac{\theta}{\theta_{ref}} \quad \rightarrow \quad \frac{\theta_{ref}}{\theta} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{(P.V)_{ref}}{(P.V)}$$

→ el punto fijo

experimentalmente se sabe que:

$P.V \propto m$  con temperatura constante

$$K \equiv \lim_{P \rightarrow 0} \frac{(P.V)_{ref}}{m \cdot \theta_{ref}} \quad \rightarrow$$

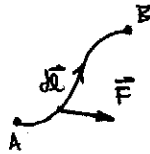
$$P.V = m \cdot K \theta$$

$\theta_{ref}$  se elige  $273,16 \equiv \theta_{ref}$  punto triple

**Trabajo & fuerzas**

Trabajo [definición]

$$W \equiv \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$



$$W = \Delta U_{cin} = \frac{1}{2} m (V_B^2 - V_A^2) \leftarrow \text{Esto vale siempre}$$

Si actúan fuerzas conservativas (derivan de un potencial)

$$W_c = \Delta U_{cin} = -\Delta U_{pot} \Rightarrow$$

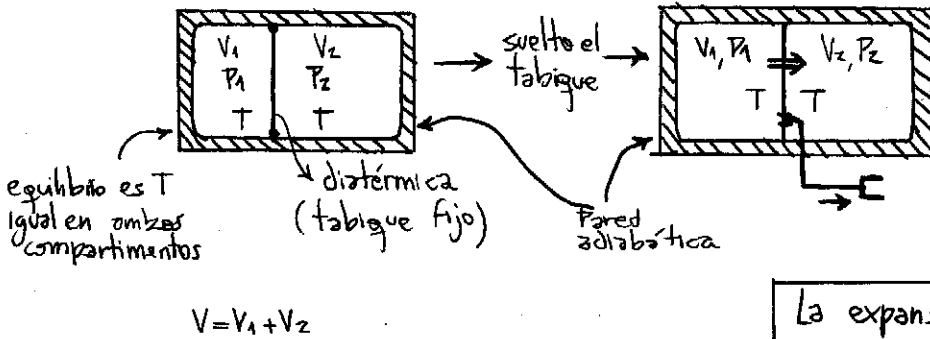
$$\Delta (U_{cin} + U_{pot}) = \Delta U = 0$$

Se conserva la energía U

Si actúan fuerzas no conservativas además,

$$W = W_c + W_{nc} = \Delta U_{cin} = -\Delta U_{pot} + W_{nc} \Rightarrow$$

$$\Delta (U_{cin} + U_{pot}) = W_{nc}$$



$$F_{nc} = (P_1 - P_2) \cdot A$$

con  $P_1 > P_2$

AL moverse el vínculo se puede realizar un trabajo con el cambio de estado

La expansión realizó un trabajo

\* Trabajo infinitesimal por cambio de Volumen, área o longitud [trabajo mecánico]

- $V \rightarrow V + dV$
- $A \rightarrow A + dA$
- $l \rightarrow l + dl$

|                              |
|------------------------------|
| $\delta W = P \cdot dV$      |
| $\delta W = \sigma \cdot dA$ |
| $\delta W = \tau \cdot dl$   |

con  $dF = P \cdot dA$   
 $dF = \sigma \cdot dl$   
 $dF = \tau$

$P \equiv$  presión  
 $\sigma \equiv$  tensión superficial  
 $\tau \equiv$  tensión lineal

- ▲ Trabajos mecánicos
- ▼ Trabajos no mecánicos

|                                     |
|-------------------------------------|
| $\delta W = H \cdot dM$             |
| $\delta W = \vec{E} \cdot d\vec{P}$ |
| $\delta W = \mu \cdot dN$           |

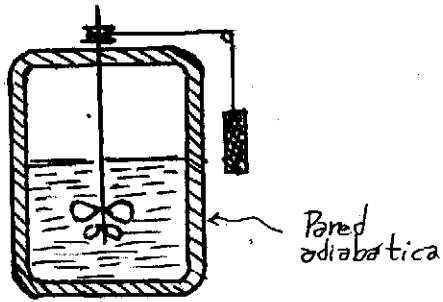
$M \equiv$  magnetización  
 $\vec{P} \equiv$  polarización  
 $N \equiv$  # de partículas

$$\delta W = \sum_i^N X_i \cdot dY_i$$

▲ forma general del trabajo

$X_i \equiv$  fuerzas generalizadas (intensivas)  
 $Y_i \equiv$  coordenadas generalizadas (extensivas)  
 No se suman las unidades para obtener el total

EL  $W$  depende en general del camino. EL  $W_{\text{ADIABÁTICO}}$  es el único que no depende del camino (es un  $W$  de fuerzas conservativas).



\* Experimento de Joule [1840]

Para una misma cantidad de  $W$  (que será adiabático por la manera en que está blindado el recipiente) hecho en el exterior se tiene un mismo cambio de estado del agua.

$$W_{\text{adiab}} = \Delta U = U_{\text{FINAL}} - U_{\text{INICIAL}}$$

Esto es la definición de energía interna de un sistema.

● Ecuación de Estado

Las variables TD se relacionan mediante una ecuación de estado.

$$f(\theta, X, Y) = 0$$

← Ecuación de estado (vincula las variables de estado termodinámicas)

temperatura ←

$\theta, X, Y$  son variables de estado  
 $\Rightarrow$  su diferencial es exacto

$\Rightarrow$  Podemos poner

$$d\theta = A.dX + B.dY, \quad dX = C.d\theta + D.dY, \quad dY = E.d\theta + F.dX$$

Hay seis derivadas parciales que merced a 4 relaciones dejan 2 g-L; que se suelen tomar aquellos que se miden en laboratorio

coeficiente de dilatación térmica

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

Compresibilidad isotérmica

$\alpha > 0$  siempre

■ Gas Ideal

Es un gas muy diluido, baja densidad, baja presión y temperatura  $\sim 27^\circ\text{C}$ . Experimentalmente se sabe que:

①  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{273^\circ\text{C} + \theta_2}{273^\circ\text{C} + \theta_1}$

②  $P.V = \text{cte.}$  si  $\theta = \text{cte.}$

$\Delta\theta = \Delta T$

$\Rightarrow 0 = P.dV + V.dP \Rightarrow P.dV = -V.dP \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}$

$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

$\Rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$

$\Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$

$d(\ln T) = d(\ln V) + d(\ln P) = d[\ln(P.V)] \Rightarrow$

$\ln T = \ln(P.V) + \text{cte.} \Rightarrow$

$P.V = (\text{cte.})T$

▲ Ecuación de estado del gas ideal

$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{k}{P} =$

$\alpha = -\frac{1}{V} \cdot \left(-\frac{kT}{P^2}\right) =$

Solo para gas ideal

$\beta = \frac{1}{T}$

$\alpha = \frac{1}{P}$

$dT = \frac{1}{P.V} dV + \frac{\alpha}{\beta} dP$

\* Reescritura de la ecuación de estado

La constante se ve experimentalmente que es  $n.R$

Ecuación de estado gas ideal

$P.V = N.k.T = n.R.T$

# moles

con

$R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg.mol} \cdot ^\circ\text{K}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$

$n = \frac{m}{M} = \frac{\text{masa total}}{\text{masa molecular}}$

$n.R = \frac{N}{N_A} \cdot R = N.k$

# de moléculas en n moles de una sustancia

$N = n.N_A$

# de Avogadro

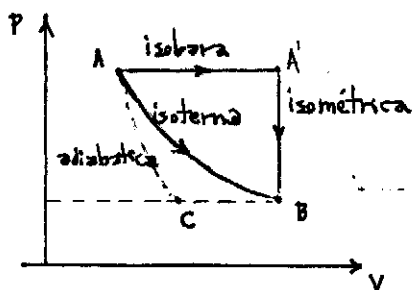
$k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{^\circ\text{K}}$

# ● Primera Ley de la Termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Gas ideal  $\Rightarrow$   $P \cdot V = nR \cdot T$



Calor es una forma de transferencia de energía a nivel macro. No tiene sentido el calor de una sola partícula.  
También W es una forma de transferencia de energía.

Paso de A  $\rightarrow$  B a  $T = (cte) \Rightarrow W_{AB}^{isotermico}$

$$W_{AB}^{isot.} = - \int_A^B nRT \cdot dV = -nRT \cdot \ln V \Big|_A^B = -nRT \cdot \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$W_{AB} = W_{AA'} + W_{A'B} = -P_A \cdot (V_B - V_A) + 0 = P_A \cdot (V_B - V_A)$$

EL W depende del camino

| Convención Egorsta*       |           |
|---------------------------|-----------|
| $Q > 0$ ← sistema recibe  | → $W > 0$ |
| $Q < 0$ ← sistema entrega | → $W < 0$ |

NOTA  
en algunos libros  
cuasiestático  $\equiv$  reversible  
cuasiestático  $\equiv$  reversible  
+  $\neq$  fuerzas disipativas

$$dU = \delta Q + \sum_i X_i \cdot dY_i$$

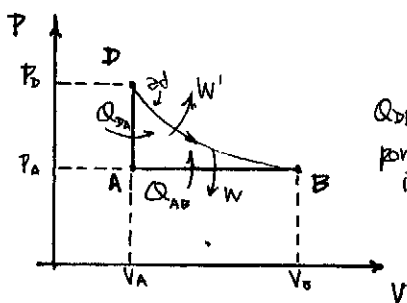
1<sup>ra</sup> Ley general

$$C_v = \left. \frac{\delta Q}{\delta \theta} \right|_v \quad C_v = \frac{1}{m} \left. \frac{\delta Q}{\delta \theta} \right|_v \quad ; \quad C_p = \frac{1}{m} \left. \frac{\delta Q}{\delta \theta} \right|_p$$

↑  $C_p = \left. \frac{\delta Q}{\delta \theta} \right|_p$  ↑  $\frac{1}{N}, \frac{1}{n}$

Capacidad calorífica      calor específicos

Móvil Perpetuo del 1er tipo  
Ciclo  $\Rightarrow \Delta U = 0 = Q + W$   
 $dQ = -dW$   
Es imposible construir una máquina que en un ciclo entregue más energía en forma de trabajo de la que absorbe en forma de calor.



Sea  $(V_B - V_A)$  tal que:  $\theta_B - \theta_A = 1^\circ C \Rightarrow$

$$Q_{AB} = \int_A^B \delta Q = \int_{\theta_A}^{\theta_B} C_p \cdot d\theta$$

$$Q_{BA} = \int_B^A \delta Q = \int_{\theta_B}^{\theta_A} C_v \cdot d\theta$$

$Q_{DB} \neq Q_{DA} + Q_{AB}$   
por ser dif. inexacto

Sea  $V = (cte) \Rightarrow dU = \delta Q = dQ \Rightarrow$

$$C_v = \left. \frac{\delta Q}{\delta \theta} \right|_v = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_v \Rightarrow dQ \text{ es exacto y es } dU$$

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_v$$

( $\theta, V$ )

Sistemas  $(P, V, \theta) \rightarrow$

$$\delta Q = dU + p \cdot dV$$

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_v \cdot d\theta + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{\theta} + p \right] \cdot dV \quad (\theta, V)$$

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_p \cdot d\theta + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_{\theta} \cdot dp + p \cdot \left[ \left. \frac{\partial V}{\partial \theta} \right|_p \cdot d\theta + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{\theta} \cdot dp \right] = \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_p + p \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial \theta} \right|_p \right] \cdot d\theta + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_{\theta} + p \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{\theta} \right] \cdot dp$$

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_v \cdot dp + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_p + p \right] \cdot dV \quad (P, V)$$

Sea  $P = (cte) \Rightarrow$  proceso isobárico

$$\delta Q = \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_p + p \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial \theta} \right|_p \right] \cdot d\theta$$

$$\frac{\delta Q}{\delta \theta} \Big|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_p + p \cdot V \cdot \beta$$

Sea  $V = (cte) \Rightarrow$  proceso isométrico

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_v \cdot d\theta$$

$$C_p - p \cdot V \cdot \beta = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_p$$

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_v$$

$$\frac{\delta Q}{\delta \theta} \Big|_v = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_v$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial V} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_\theta \cdot \left. \frac{\partial P}{\partial \theta} \right|_V = -1 \rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial \theta} \right|_V = \frac{-1}{\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial \theta} \right|_P} = \frac{-\beta \cdot V}{-\alpha \cdot V} = \boxed{\frac{\beta}{\alpha} = \left. \frac{\partial P}{\partial \theta} \right|_V}$$

$$\delta Q = C_v \cdot d\theta + \left[ P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_\theta \right] \cdot dV \longrightarrow \left. \frac{\delta Q}{\partial \theta} \right|_P = C_v \cdot \left. \frac{\partial \theta}{\partial \theta} \right|_P + \left[ P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_\theta \right] \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial \theta} \right|_P$$

$$\delta Q = \left[ C_p - P \cdot V \cdot \beta + P \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial \theta} \right|_P \right] \cdot d\theta + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_\theta - P \cdot V \cdot \alpha \right] \cdot dP \quad d\theta \cdot (C_p - C_v) = \left( P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_\theta \right) \cdot V \cdot \beta \cdot d\theta$$

$$\delta Q = C_p \cdot d\theta + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_\theta - P \cdot V \cdot \alpha \right] \cdot dP$$

$$\boxed{-P + \frac{C_p - C_v}{V \cdot \beta} = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_\theta}$$

$$\left. \frac{\delta Q}{\partial \theta} \right|_V = C_p \cdot 1 + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_\theta - P \cdot V \cdot \alpha \right) \cdot \left. \frac{\partial P}{\partial \theta} \right|_V$$

$$C_v = C_p + \frac{\beta}{\alpha} \cdot \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_\theta - P \cdot V \cdot \beta \cdot \frac{\alpha}{\alpha} \rightarrow$$

$$\boxed{[C_v - C_p] \cdot \frac{\alpha}{\beta} + P \cdot V \cdot \alpha = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_\theta}$$

$$\begin{aligned} dU(\theta, V) &= \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_V \cdot d\theta + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_\theta \cdot dV = C_v \cdot d\theta + \left[ \frac{C_p - C_v}{V \cdot \beta} - P \right] \cdot dV \\ dU(\theta, P) &= \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_P \cdot d\theta + \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_\theta \cdot dP = [C_p - P \cdot V \cdot \beta] \cdot d\theta + \left[ (C_v - C_p) \cdot \frac{\alpha}{\beta} + P \cdot V \cdot \alpha \right] \cdot dP \\ dU(P, V) &= \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_V \cdot dP + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_P \cdot dV = C_v \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot dP + \left[ \frac{C_p}{V \cdot \beta} - P \right] \cdot dV \end{aligned}$$

$$dU(P, V) = \delta Q - P \cdot dV$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_V \cdot dP + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_P + P \right) \cdot dV = \delta Q \rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_P + P = \left. \frac{\delta Q}{\partial V} \right|_P = \left. \frac{\delta Q}{\partial \theta} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial \theta}{\partial V} \right|_P = C_p \cdot \frac{1}{\beta \cdot V}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_V \cdot dP &= \delta Q \\ \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_V &= \left. \frac{\delta Q}{\partial P} \right|_V \cdot \left. \frac{\partial \theta}{\partial P} \right|_V = C_v \cdot \frac{\alpha}{\beta} \end{aligned}$$

Entonces podemos expresar  $dQ, dU$  en función de cantidades medibles, como lo son:  $\alpha, \beta, C_v, C_p, P, V$ .  $C_v, C_p$  se miden con calorímetros, balanzas;  $\beta, \alpha$  con termómetros, manómetros.

● Algunos Números

|                          |  |
|--------------------------|--|
| GAS Monatómico<br>~ 25°C | $C_p = \frac{5}{2} nR$<br>$C_v = \frac{3}{2} nR$ |
| GAS diatómico<br>~ 25°C  | $C_p = \frac{7}{2} nR$<br>$C_v = \frac{5}{2} nR$ |

$$\boxed{n \cdot R = N \cdot k} \rightarrow \frac{n \cdot R}{N_A} = \frac{N \cdot k}{N_A} = n \cdot k \rightarrow k = \frac{R}{N_A}$$

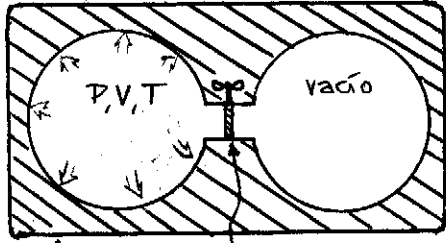
# de Avogadro

$$\begin{aligned} d\theta &= dT \\ \Delta\theta &= \Delta T \\ W &= - \int P \cdot dV \\ &\text{trabajo mecánico} \end{aligned}$$

**Importante**  
No es necesario una  $\Delta T$  para la variación del calor en un sistema. Basta con evaluar  $dQ$ .

# • Expansión Libre del Gas Ideal

Es un proceso irreversible en el cual no hay trabajo (si el sistema son ambos balones).



adiabático  
se abre para permitir la expansión

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

$$\begin{matrix} \parallel & \parallel \\ 0 & 0 \end{matrix}$$

la expansión es en el vacío

No hay  $\Delta T$  porque está blindado adiab.

AL expandirse se varía P, V del gas ideal, pero U no cambia  $\therefore U = U(T)$  para gas ideal

## ▲ Experimento de Joule

$$\frac{C_p - C_v}{V \cdot \beta} - P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{\theta}$$

"0"

Pues es  $\theta$  cte.  $\downarrow$

$$P = \frac{C_p - C_v}{V \cdot \beta} \Rightarrow$$

$$C_p - C_v = P \cdot V \cdot \frac{1}{T} = nR$$

$$C_p - C_v = n \cdot R \quad \leftarrow \text{Gas ideal}$$

### NOTA

Para gas ideal

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_P = -P + \frac{C_p}{V \cdot \beta} \neq 0 \\ \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_V = C_v \cdot \frac{T}{P} \neq 0 \end{array} \right.$$

Para un gas ideal  $C_v, C_p$  son constantes.

Estas derivadas no son nulas porque  $U = U(T)$   $\nabla$  significa que no depende de PV sino que al variar una de ellas la otra se compensa dicha variación  $\Rightarrow$  si una de ellas se mantiene fija la otra no es compensada.

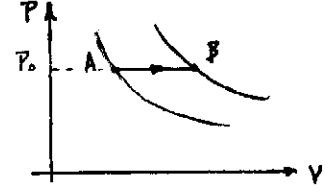
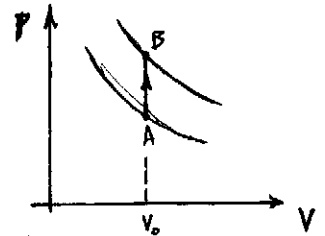
$$\Delta U = \int_A^B \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_V \cdot dP$$

$$\Delta U = \int_A^B \frac{C_v \cdot T}{P} \cdot dP = \int_A^B \frac{C_v \cdot V}{nR} \cdot dP$$

$$\Delta U = \int_A^B \left( \frac{C_p}{V \cdot \beta} - P \right) \cdot dV$$

$$\Delta U = \frac{C_v \cdot V}{nR} \cdot \Delta P \quad (V \text{ cte})$$

$$\Delta U = -P \cdot \Delta V \quad (P \text{ cte})$$



## • Adiabáticas de un gas ideal

$$dQ = 0 = dU - dW = C_v \cdot d\theta + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{\theta} + P \right] \cdot dV$$

$$0 = C_v \cdot d\theta + P \cdot dV$$

$$0 = \frac{3}{2} nR \cdot dT + \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$0 = \frac{3}{2} dT + \frac{T}{V} \cdot dV \rightarrow$$

Pero en gas ideal  $U = U(\theta)$   
 $\rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{\theta} = 0$   
 $C_v = \frac{3}{2} nR$   
 $C_p - C_v = nR$

Nota  
Adiabáticas es expresar un producto  $P \cdot V = \text{constante}$

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

$$\frac{3}{2} (\ln T - \ln T_0) = - (\ln V - \ln V_0)$$

$$\left( \frac{3}{2} \right) \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) = - \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$$

$$\ln \left( \frac{T}{T_0} \right) = - \frac{2}{3} \cdot \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$$

$$\frac{T}{T_0} = e^{(-2/3) \cdot \ln(V/V_0)}$$

$$T = T_0 \cdot \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3}$$

$$V^{2/3} \cdot T = C_0$$

$$V \cdot T^{3/2} = C_1$$

constantes

$$V \cdot \left( \frac{P \cdot V}{nR} \right)^{3/2} = \text{cte.}$$

$$V^{5/2} \cdot P^{3/2} = \text{cte.}$$

$$P \cdot V^{5/3} = \text{cte.}$$

$$V \cdot T^{3/2} = \text{cte.}$$

Gas ideal



$$C_p - C_v = nR$$

$$C_p = nR + \frac{3}{2}nR = \frac{5}{2}nR \rightarrow$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}nR}{\frac{3}{2}nR} = \frac{5}{3} = \gamma$$

adiabáticas del Gas ideal  
↓

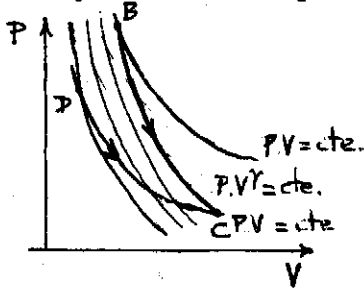
$$P \cdot V^\gamma = \text{cte.} \Rightarrow$$

$$P \cdot V^{\frac{C_p}{C_v}} = \text{cte.}$$

← Para el gas ideal

$$\begin{aligned} V^{\gamma-1} \cdot T &= \text{cte.} \\ V^\gamma \cdot P &= \text{cte.} \end{aligned}$$

● Trabajo isotérmico y trabajo adiabático



Por un dado punto pasa una única adiabática y una única isoterma.

B → C paso adiabáticamente cruzando isotermas  
D → C paso isotérmicamente cruzando adiabáticas

$$W_{DC}^{isot.} = -nRT_c \cdot \ln\left(\frac{V_c}{V_B}\right) < 0$$

$$W_{BC}^{ADIA.} = -P_B \cdot V_B^\gamma \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{-P_B \cdot V_B^\gamma}{-\gamma+1} \cdot V^{\gamma+1} \Big|_{V_B}^{V_C} = \frac{-1}{1-\gamma} \cdot P_B \cdot V_B^\gamma (V_c^{-\gamma+1} - V_B^{-\gamma+1})$$

Como B y C están sobre una adiabática será:  
↳  $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$

$$W_{BC}^{ADIA.} = \frac{-1}{(1-\gamma)} \cdot P_B \cdot V_B^\gamma \left( \frac{V_c}{V_B} - \frac{V_B}{V_c} \right) = \frac{-1}{(1-\gamma)} (P_c \cdot V_c - P_B \cdot V_B)$$

$$W_{BC}^{ADIA.} = \frac{-nR}{(1-\gamma)} (T_c - T_B)$$

$$W_{BC}^{ADIA.} = +C_v \cdot (T_c - T_B) < 0$$

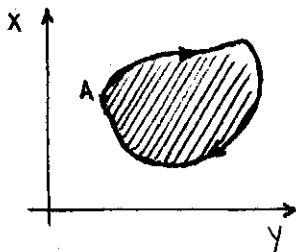
Cualquier trabajo adiabático puede calcularse así

$$1-\gamma = 1 - \frac{5}{3} = -\frac{2}{3}$$

$$1 - \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v - C_p}{C_v} = -\frac{nR}{C_v} = -\frac{2}{3}$$

● Ciclos & Máquinas Térmicas

Un ciclo es un proceso cerrado en el plano termodinámico



si F es función de estado ⇒  
$$\Delta F = \int_A^A dF = 0$$

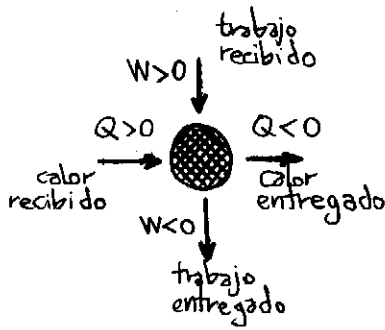
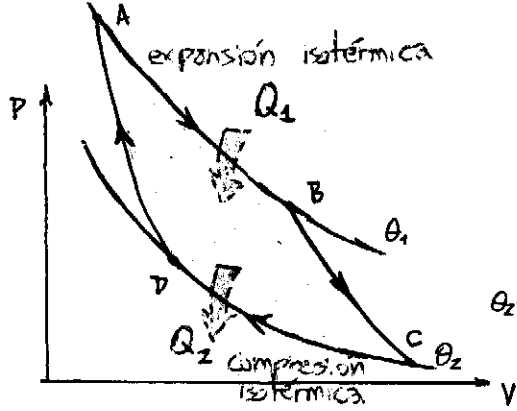
Primer Ley  $\Delta U = Q + W \rightarrow$

A → A  $\Delta U = 0 = Q + W \Rightarrow$   $W = -Q$

No se puede hacer W de la nada. Obtengo Q de la máquina al darle W  
" " " " " " " " " " Q

No existe móvil perpetuo de 1era especie: Máquina que operando en ciclos no haga otra cosa que dar  $W > -Q$

**Ciclo de Carnot**



El ciclo de Carnot es el más conocido. Es un ciclo reversible entre 2 isotermas y 2 adiabáticas.

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|}$$

$Q_1$ : calor absorbido  $Q_1 > 0$   
 $Q_2$ : calor entregado  $Q_2 > 0$

$Q_1$ : calor entregado  $Q_1 < 0$   
 $Q_2$ : calor absorbido  $Q_2 < 0$

$Q_1, Q_2$  son valores absolutos

Calor neto  $\rightarrow Q = Q_1 - Q_2$   
 si  $Q > 0 \Rightarrow Q_1 > Q_2$

si  $Q < 0 \Rightarrow Q_1 < Q_2$

\* Sea un gas ideal.

- $A \rightarrow B$   $\Delta U = 0 \rightarrow Q_{AB} = -W^{iso}; W = -nR\theta_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \rightarrow \begin{cases} Q_{AB} = -W > 0 \\ \text{absorbe calor} \end{cases}$
- $B \rightarrow C$   $Q_{BC} = 0$   $\Delta U = W_{BC} = C_v \cdot (T_B - T_C) = C_v (\theta_1 - \theta_2) > 0$
- $C \rightarrow D$   $\Delta U = 0 \rightarrow Q_{CD} = -W^{iso}; W = -nR\theta_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) > 0 \Rightarrow \begin{cases} Q_{CD} = -W < 0 \\ \text{entrega calor} \end{cases}$
- $D \rightarrow A$   $Q_{DA} = 0$   $\Delta U = W_{DA} = C_v (T_D - T_A) = C_v (\theta_2 - \theta_1) < 0$

$$W^{ADIBATICO} = W_{BC} + W_{DA} = C_v (\theta_1 - \theta_2) + C_v (\theta_2 - \theta_1) = 0$$

$$W^{ISOTERMICO} = -nR\theta_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nR\theta_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$W^{ISOTERMICO} = -nR \left[ \theta_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - \theta_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) \right] = -\frac{Q_{AB}}{>0} - \frac{Q_{CD}}{<0}$$

$$W^{iso} = -Q_1 + Q_2$$

$$W^{ADIBAS} = 0$$

$$W^{iso} = -(Q_1 - Q_2) = -\Delta Q$$

**NB**  
 En el ciclo de Carnot es el trabajo es isotérmico pues las adiabáticas no contribuyen  
 [Gas Ideal]

$$\frac{P_A \cdot V_A^\gamma}{P_D \cdot V_D^\gamma} = \frac{P_B \cdot V_B^\gamma}{P_C \cdot V_C^\gamma} = 1$$

$$\frac{P_A \cdot V_A}{P_B \cdot V_B} = \frac{P_C \cdot V_C}{P_D \cdot V_D} \Rightarrow$$

$$\frac{P_A \cdot V_A}{P_B \cdot V_B} = \frac{P_C \cdot V_C}{P_D \cdot V_D} = 1$$

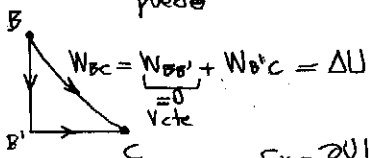
$$\left(\frac{V_C}{V_D}\right)^\gamma = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^\gamma \left(\frac{P_B \cdot P_D}{P_A \cdot P_C}\right)$$

$$\left(\frac{V_C}{V_D}\right)^\gamma = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^\gamma \cdot \left(\frac{V_A \cdot V_C}{V_B \cdot V_D}\right) \Rightarrow$$

$$\frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} = \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} \Rightarrow$$

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

de  $B \rightarrow C$  es  $dW$  exacto  $\Rightarrow$  puede



$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_V$$

$$W^{iso} = -nR (\theta_1 - \theta_2) \cdot \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

$$W^{iso} = nR (\theta_2 - \theta_1) \cdot \ln\left[\frac{V_C}{V_D}\right]$$

Observación

$\Delta W$  es un abuso de notación si  $\Delta W$  no es infinitesimal.  
 $W$  es una variación

se define la eficiencia del ciclo como

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$Q > 0$

$$\eta_{\text{CARNOT}} = 1 - \frac{(-Q_2)}{Q_1} < 1$$

$$\eta_{\text{CARNOT}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \equiv \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

con  $T_1 > T_2$

Esto sugiere la posibilidad de definir una escala de temperatura absoluta (No necesita termómetros) que usa máquinas de Carnot en ciclos

● Otros Ciclos Usuales

STIRLING

dos isotermas y dos isométricas



DIESEL

dos adiabáticas, una isobara y una isométrica



ERICSON

dos isotermas y dos isobaras



RANKINE

dos adiabáticas y dos isobaras



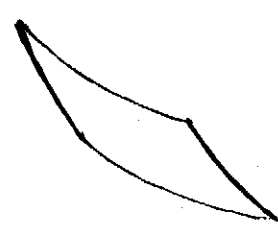
OTTO

dos adiabáticas y dos isométricas



CARNOT

dos isotermas y dos adiabáticas



Notación

con la convención

$$\Delta U = Q + W$$

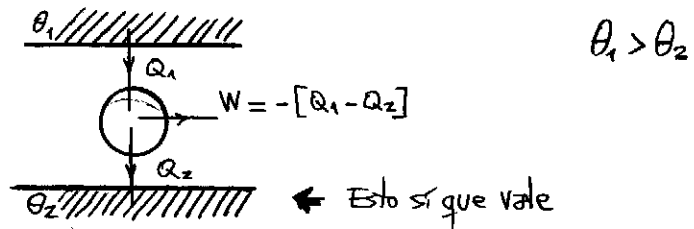
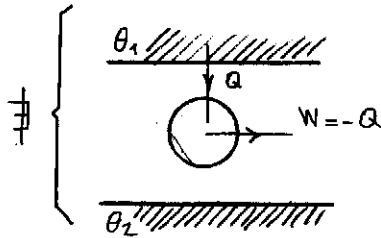
es  $W = -\int p \cdot dV$

● Segunda Ley de la Termodinámica

Es una ley que implica restricción, imposibilidad. Se la puede enunciar de varias formas equivalentes:

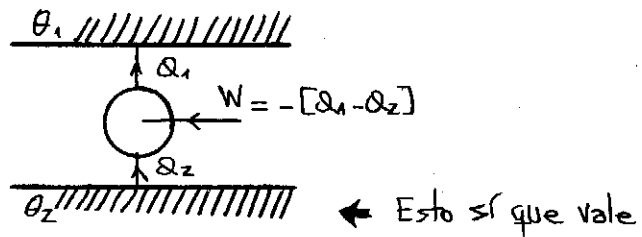
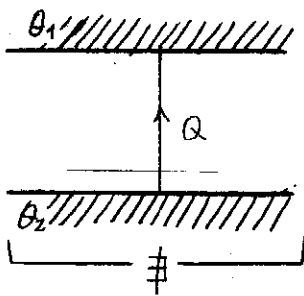
\* Postulado de Kelvin:

≠ proceso cíclico cuyo único resultado sea la extracción de calor y su conversión íntegra en trabajo.



\* Postulado de Clausius:

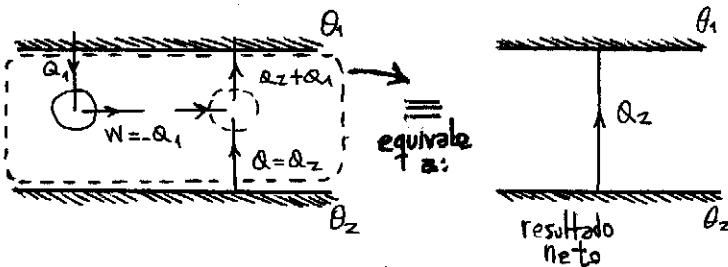
≠ proceso cíclico cuyo único resultado final sea transferir calor de una fuente fría a otra más caliente.



Estos dos postulados son equivalentes. Se puede probar que:

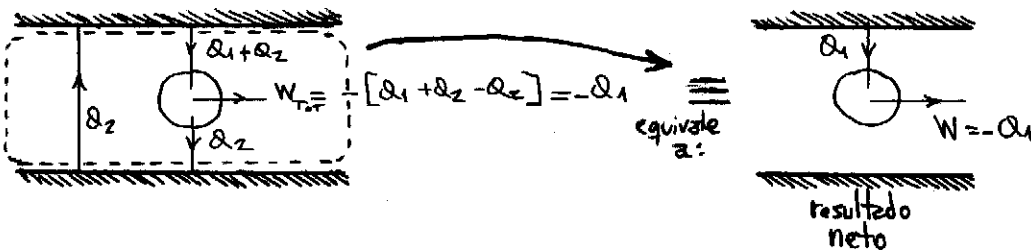
Kelvin  $\Leftrightarrow$  Clausius  
No Kelvin  $\Leftrightarrow$  No Clausius

No Kelvin  $\Rightarrow$  No Clausius



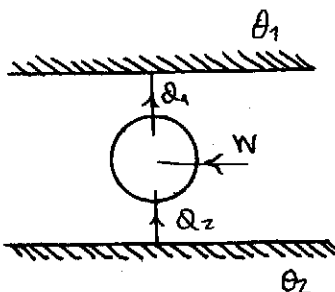
La máquina virtual transforma todo el W en calor (si es posible)

No Clausius  $\Rightarrow$  No Kelvin



● Refrigerador de Carnot

Hay que invertir las flechas de la máquina de Carnot. Saca calor de una fuente y lo arroja a otra con el consumo de trabajo.



$$E = -\frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

coefic. de performance del refrigerador

$$0 = (Q_2 - Q_1) - W$$

si es gas ideal

E puede ser mayor a 1

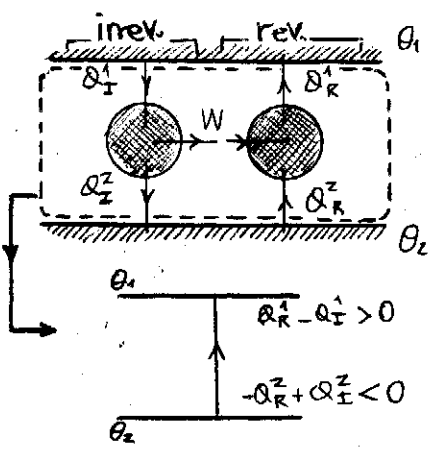
$$E = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

**Teorema de Eficiencia.**

Entre todas las máquinas térmicas operando entre dos fuentes, la reversible es la de mayor eficiencia.

$\eta_R = \frac{|W|}{|Q_R|}$        $\eta_I = \frac{|W|}{|Q_I|}$        $\rightarrow$  si vale esto  $\eta_R > \eta_I \Leftrightarrow Q_I > Q_R$   
 $|W| = Q_R^1 - Q_R^2 = Q_I^1 - Q_I^2$   
 $Q_I^2 - Q_R^2 = Q_I^1 - Q_R^1 > 0 \Rightarrow$  si  $Q_I^1 < Q_R^1$  suponemos

Máquinas que hacen el mismo W



sale de la I  $W = -(Q_I^1 - Q_I^2)$       entra en la R  $W = (Q_R^1 - Q_R^2) = (Q_I^1 - Q_I^2)$

De fuente  $\theta_1$  se tiene:  $0 < -Q_I^1 + Q_R^1$   
 De fuente  $\theta_2$  se tiene:  $0 > Q_I^2 - Q_R^2$

$\Rightarrow$   $\theta_2$  entregó calor  
 $\theta_1$  recibió calor  
 Calor pasó de una fuente más fría a una más caliente

violamos Clausius

**Corolario**

Todas las máquinas reversibles operando entre dos fuentes dadas, y que hacen el mismo trabajo W, tienen la misma eficiencia  $\eta_R$  [es la  $\eta_c$  de Carnot]

Esto posibilita la definición de la T absoluta. Al hacer la cuenta con gas ideal resulta:

$\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta_c$        $\left[ \eta_c = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{nR(\theta_2 - \theta_1) \ln(\frac{V_b}{V_a})}{nR\theta_1 \ln(\frac{V_b}{V_a})} \right]$

Ahora si  $\eta_c = \eta_r$  para cualquier gas no ideal  $\Rightarrow \frac{T_2}{T_1}$  es independiente del gas. Si  $T_2 = 0 \Rightarrow \eta_c = 1$ ; pero con  $T=0$  las transformaciones son adiabáticas.

La 3<sup>ra</sup> Ley impide salir de  $T=0 \rightarrow$  no se puede completar un ciclo pues no se puede remontar la isoterma de compresión

Esto se prueba igual que el teorema anterior pero situando Z más reversible, en lugar de una reversible y otra irreversible.

$\nexists \eta_c = 1$   
 $\eta_c = \eta_R < 1$

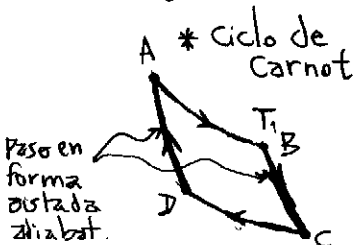
Es otra forma de la 2<sup>da</sup> Ley de la Termodinámica

Como vale lo mismo sin importar que sea gas ideal

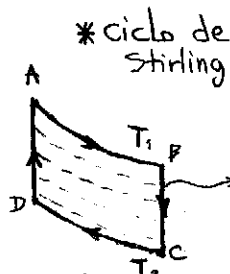
independientemente del fluido TD

$\eta_R = \eta_c$  (con gas ideal)

# ● Algunos detalles sobre los ciclos



↑ Hay 2 fuentes térmicas en contacto con el sistema



↑ Hay oo fuentes térmicas en contacto con el sistema

Haciendo la cuenta se ve que  $\eta_c = \eta_s$  lo cual confirma el corolario porque sale que el W realizado también es el mismo.

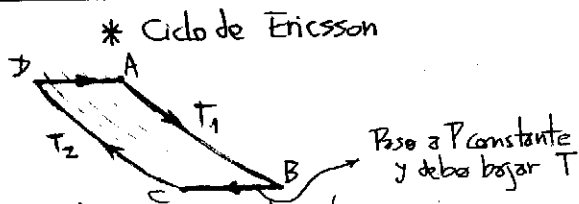
Por la cuenta del trabajo adiabático

$$Q^{ADIAS} = 0 \rightarrow \Delta U = W^{ADIAS} \Rightarrow W = C_v \cdot \Delta T$$

$$W^{ISOM} = 0 \rightarrow \Delta U = Q^{ISOM} \Rightarrow Q = C_v \cdot \Delta T$$

$\frac{\partial U}{\partial T}|_V = C_v$

⇒ los calores isométricos son trabajos adiabáticos y se compensan exactamente en los tramos B→C y D→A de los ciclos de Carnot y Stirling



↑ Hay oo fuentes térmicas en contacto con el sistema

| CARNOT                    | STIRLING                  | ERICSSON               |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| $Q^{ADIAS} = 0$           | $Q^{ISOM} = 0$            | $Q^{ISOB} = 0$         |
| $W^{ADIAS} = 0$           | $W^{ISOM} = 0$            | $W^{ISOB} = 0$         |
| $W_{TOT} = W^{ISOT}$      | $W_{TOT} = W^{ISOT}$      | $W_{TOT} = W^{ISOT}$   |
| dos adiabáticas de cierre | dos isométricas de cierre | dos isobaras de cierre |

**Definición**

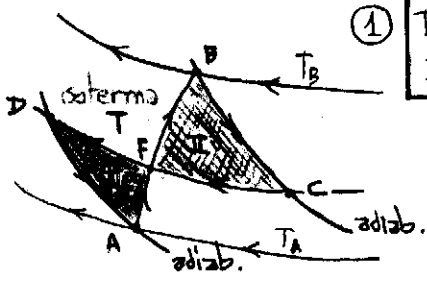
Máquina térmica entre dos fuentes. Aquella en la que:

$$0 = Q_{BC} + Q_{DA} = W_{BC} + W_{DA}$$

Las oo fuentes entre T1 y T2 están para asegurar el cuasiequilibrio de los caminos (en azul)

## ● Teoremas

① Dado A→B entre dos adiabáticas  $\exists$  isoterma T:  $W_I = -W_{II}$   
(asi con I recorrido CCW)  
 $0 = -W_I - W_{II}$



Las recorro CW

$$W_I = -nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - \int_F^A p \cdot dV + C_v(T - T_A)$$

$$W_{II} = -nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_C}\right) - \int_F^B p \cdot dV + C_v(T - T_B)$$

$$W_I - W_{II} = -nRT \left( \ln \frac{V_B}{V_A} - \ln \frac{V_B}{V_C} \right) + \int_F^B p \cdot dV - \int_F^A p \cdot dV + C_v(T_B - T_A)$$

$$= -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) - \int_B^A p \cdot dV + C_v(T_B - T_A)$$

$$W_I - W_{II} = -nRT \cdot \ln\left[\left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot \frac{V_B}{V_A}\right] - \int_B^A p \cdot dV + C_v(T_B - T_A)$$

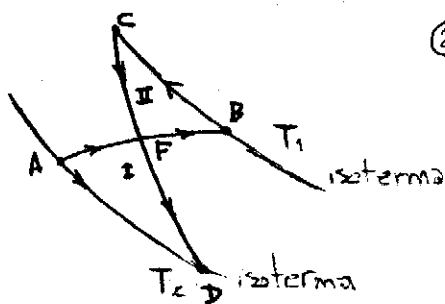
$$T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_D \cdot V_D^{\gamma-1} = T \cdot V_D^{\gamma-1}$$

$$T_B \cdot V_B^{\gamma-1} = T_C \cdot V_C^{\gamma-1} = T \cdot V_C^{\gamma-1}$$

$$T_B - T_A = T \cdot \left[ \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} \right]$$

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{T_B \cdot V_B^{\gamma-1}}{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot \frac{V_B}{V_A}$$

FALTA VER (15)



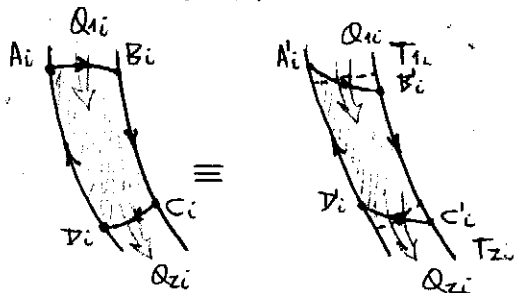
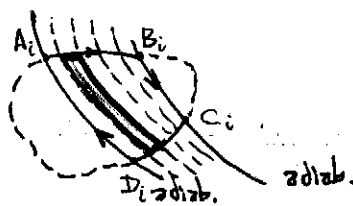
②

Dadas dos isotermas  $T_1, T_2$  y un  $A \rightarrow B$ , siempre  $\exists$  ! adiabática que cierra el ciclo con  $W=0$

● Teorema de Clausius

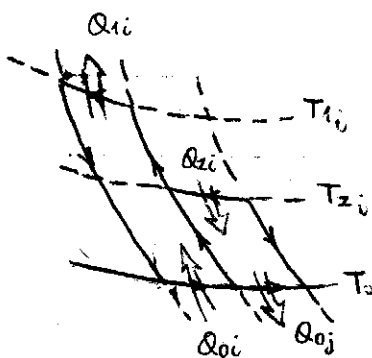
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Utilizando teorema 1 reemplazo arcos  $A \rightarrow B, C \rightarrow D$  por  $A' \rightarrow B', C' \rightarrow D'$  definiendo máquinas infinitesimales de Carnot  
 $W_{ciclo} = -\delta Q_i = -(Q_{A_i} - Q_{C_i})$



ciclo =  $\sum_i^N$  ciclos infinit. virtuales (con arcos reales)  $\equiv \sum_c^N$  ciclos infinit. de Carnot

Experimento mental



Agrego 2N máquinas de Carnot como refrigeradores  $T_0 < \text{mínimo } T \text{ del ciclo}$  (Así elimino  $Q_{A_i}, Q_{C_i}$ )

Tengo un macrociclo

$$Q_{tot} = Q_0 = \sum_{k=1}^{2N} Q_{0k} \Rightarrow Q_0 \leq 0$$

Pues sino estaríamos violando Clausius. Luego:

$$\frac{Q_{0k}}{Q_k} = \frac{T_0}{T_k} \rightarrow \text{si } T_0 < T_k$$

$$Q_{tot} = \sum_{k=1}^{2N} \frac{T_0 \cdot Q_k}{T_k} = T_0 \cdot \sum_{k=1}^{2N} \frac{Q_k}{T_k}$$

$\Rightarrow$  al continuo

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

Es una forma matemática de la 2da Ley

$$\eta_R \gg \eta_I \Leftrightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\eta_R \geq \eta_I \Leftrightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Kelvin  $\Leftrightarrow$  Clausius

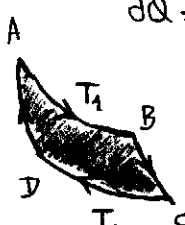
Si el ciclo es reversible pueden ser invertidos todos los cables y vale

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{\oint \frac{dQ}{T} = 0}$$

con procesos reversibles  
(vale el signo igual)

\* Caso: Máquina de Carnot




$$dQ = -dW = p \cdot dV = \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T_1} + \int_C^D \frac{dQ}{T_2} = nR \int_A^B \frac{dV}{V} + nR \int_C^D \frac{dV}{V} = nR \left[ \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \right] = 0$$

En ciclo de Carnot con gas ideal es  $\rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$  ya vimos que valía  $\leftarrow$

● Consecuencias del Teorema de Clausius

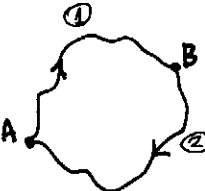
\* Ciclos Irreversibles



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B}^{irrev} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A}^{rev} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_{A \rightarrow B}^{irrev} \frac{dQ}{T} < \int_{A \rightarrow B}^{rev} \frac{dQ}{T}$$

\* Ciclos Reversibles



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B}^{rev. \textcircled{1}} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A}^{rev. \textcircled{2}} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{A \rightarrow B}^{rev} \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} \Rightarrow \frac{dQ}{T} \text{ es diferencial exacto}$$

$\int \frac{dQ}{T}$  es indepte. del camino

**NB**

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

si el sistema está aislado es nula la integral pese al ir reversible

∃ proceso en el cual la entropía de un sistema aislado disminuya

$$\begin{cases} \Delta S = 0 & \text{rev.} \\ \Delta S > 0 & \text{irrev.} \end{cases}$$

Esta definición es para procesos reversibles. La integral no es válida para proc. Irreversibles

● Entropía

esta integral no nos da información de la entropía

$$\frac{dQ_R}{T} = dS$$

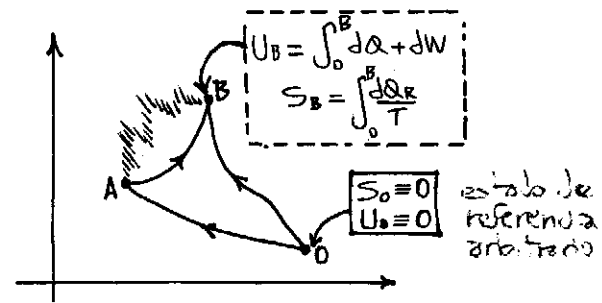
diferencial exacto

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = S(B) - S(A)$$

con  $S \equiv$  entropía es función de estado

Leyes TD

|       |           |                                 |
|-------|-----------|---------------------------------|
| Ley 0 | introduce | $\theta = \theta(x, y)$         |
| Ley 1 | introduce | $U$ desde $dU = dQ + dW$        |
| Ley 2 | introduce | $S$ desde $dS = \frac{dQ_R}{T}$ |

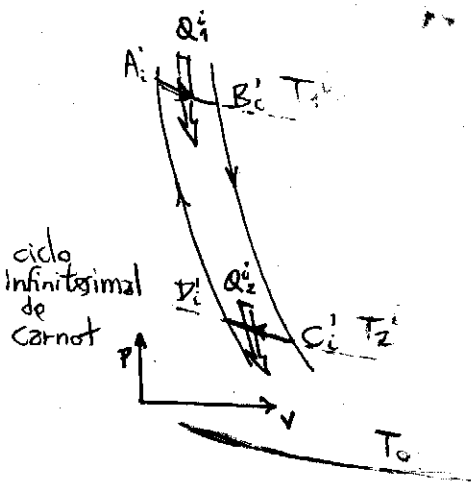


Como es función del estado para calcular  $\Delta S$  en un proceso irrev. sencillamente elija un camino reversible.

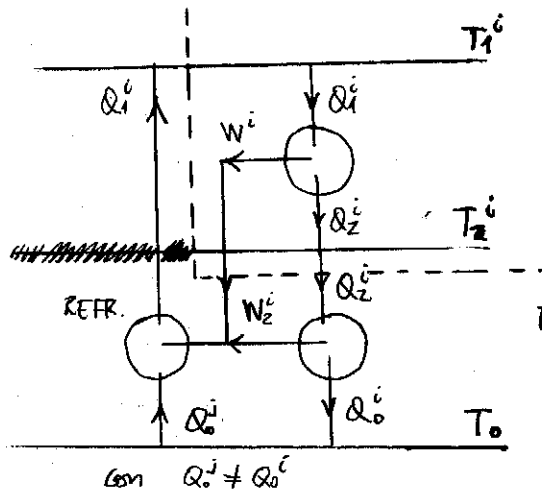
Elección de un estado de referencia  $\uparrow$



# Suplemento Demostración Desigualdad de Clausius



$$W^i = Q_i^i - Q_z^i$$



todo este montaje es mental pero practicable

$$W_z^i = Q_z^i - Q_0^i$$

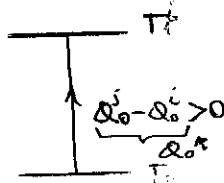
$$W^i = Q_1^i - Q_z^i$$

$$W_z^i + W^i = Q_1^i - Q_0^i$$

En el refrigerador zero:  $\Delta U = Q_{\text{neto}} - (-W)$

$$Q_0^j - Q_1^i + Q_1^j - Q_0^i = Q_0^j - Q_0^i$$

si  $Q_0^j - Q_0^i > 0 \rightarrow Q_0^j > Q_0^i \Rightarrow T_0$  está entregando calor a las fuentes  $T_1^i$



vale  $\frac{Q_0^k}{T_0} = \frac{Q_1^i}{T_1^i}$

$$Q_0^j - Q_0^i \leq 0$$

violamos Clausius



$$\sum_{i,j} Q_0^j - Q_0^i \leq 0$$

$$\sum_i T_0 \frac{Q_1^i}{T_1^i} \leq 0$$

$$\sum_i \frac{Q_1^i}{T_1^i} \leq 0$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\delta Q^i}{T^i} \leq 0$$

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

$$\int_A^B \frac{dQ_I}{T} \leq \int_A^B \frac{dQ_R}{T} = S(B) - S(A)$$

⇒ en un sistema aislado →  $\int_A^B \frac{dQ_I}{T} = 0 \leq S(B) - S(A) \Rightarrow$   
 $S(A) \leq S(B)$

A → B (irrev)  
 $S(A) \leq S(B)$

La entropía crece en un sistema aislado

sistema adiabático  
 $dQ = 0$

A → B (rev.)  
 $S(B) = S(A)$

A → B (irrev.)  
 $S(B) > S(A)$

sistema aislado

↳  $\Delta S > 0$ , irreversible, aunque  $\int \frac{dQ}{T} = 0$

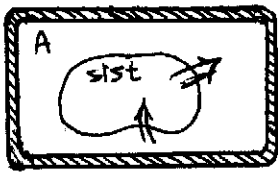
● Entropía del Universo

El Universo es un sistema aislado

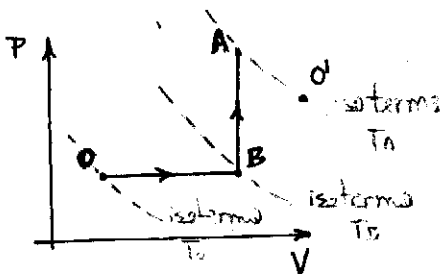
$U = \text{sist.} + A$

$\Delta S_U > 0$

$\Delta S_{\text{sist.}} + \Delta S_A > 0$



● Entropía del Gas Ideal



$$S_A = \int_0^B \frac{dQ_R}{T} + \int_B^A \frac{dQ_R}{T} = \int_0^B \frac{C_p dT}{T} + \int_B^A \frac{C_v dT}{T}$$

$$S_A = C_p \ln\left(\frac{T_B}{T_0}\right) + C_v \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right)$$

$C_p - C_v = nR$   
 $C_v = \frac{3}{2} nR$

$$S_A = nR \ln\left(\frac{T_B}{T_0}\right) + C_v \left\{ \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) + \ln\left(\frac{T_B}{T_0}\right) \right\}$$

$$= nR \ln\left(\frac{T_B}{T_0}\right) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T_A}{T_0}\right) = nR \left[ \ln\left(\frac{T_B}{T_0}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{T_A}{T_0}\right) \right]$$

$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} C_v dT|_v + \frac{1}{T} C_p dT|_p$

$$S_A = nR \ln\left(\frac{T_B}{T_0} \cdot \frac{T_A^{3/2}}{T_0^{3/2}}\right)$$

$$S_A = nR \ln\left(\frac{V_A}{V_0} \cdot \frac{T_A^{3/2}}{T_0^{3/2}}\right)$$

$\frac{T_B}{T_0} = \frac{P_B \cdot V_B}{P_0 \cdot V_0}$  pero  $P_0 = P_B$

$\frac{T_B}{T_0} = \frac{V_B}{V_0} \left( \approx \frac{V_A}{V_0} \right)$   
 isométrico B → A

$S_A = nR \ln(V_A \cdot T_A^{3/2}) + S_0$  [1]

Puedo elegir como origen 0 ⇒

$\Delta U = 0 \rightarrow dQ = -dW$

$$S_A = \int_{0'}^A \frac{dQ_R}{T} = \int_{0'}^A \frac{P \cdot dV}{T} = nR \int_{0'}^A \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_A}{V_{0'}}\right) = S_A \text{ con } T_A \text{ fija}$$

$S_A = nR \ln\left(\frac{V_A}{V_{0'}}\right)$

 [2]

[1] y [2] son equivalentes

• Consecuencias de 1<sup>ra</sup> y 2<sup>da</sup> Ley

$\Delta S \geq 0$  [en sistema aislado]

si S es máxima  $\Rightarrow$  el sistema ha llegado a su equilibrio [sistema aislado]

$dU = dQ + dW$   
 $dU = T \cdot dS + dW$

$dS = \frac{dQ_r}{T}$

$T \cdot dS = dU - \sum_i^N X_i \cdot dY_i$   
variables extensivas

$dU = T \cdot dS + \sum_i^N X_i \cdot dY_i$

$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{Y_i} ; X_i = \left. \frac{\partial U}{\partial Y_i} \right|_{S, Y_{j \neq i}}$

$T \cdot dS = dU + P \cdot dV - \mu \cdot dN$

$U(S, Y_1, \dots, Y_n) \rightarrow$   
 Homogénea de 1er grado

$\lambda \cdot U(S, Y_1, \dots, Y_n) = U(\lambda S, \lambda Y_1, \dots, \lambda Y_n)$

$\frac{\partial U(\lambda S, \lambda Y_1, \dots, \lambda Y_n)}{\partial \lambda} = S \cdot \frac{\partial U}{\partial S} + \sum_i^N Y_i \cdot \frac{\partial U}{\partial Y_i}$  y vale con  $\lambda=1$

$dU = T \cdot dS + \sum_i^N X_i \cdot dY_i$

$dU = S \cdot \frac{\partial U}{\partial S} + \sum_i^N Y_i \cdot \frac{\partial U}{\partial Y_i}$

$U = S \cdot T + \sum_i^N X_i \cdot Y_i$

$dU = S \cdot dT + T \cdot dS + \sum_i^N X_i \cdot dY_i + \sum_i^N Y_i \cdot dX_i$

$0 = S \cdot dT - V \cdot dP + N \cdot d\mu$   
 $d\mu = \frac{V}{N} \cdot dP - \frac{S}{N} \cdot dT$

← sistema abierto

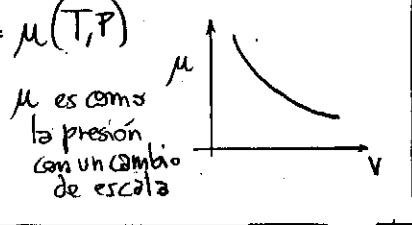
$0 = S \cdot dT + \sum Y_i \cdot dX_i$

▲ Relación de Gibbs-Duhem

• Formas de T \cdot dS en sistemas cerrados

$T \cdot dS = dU - dW = dU + P \cdot dV$

$\mu =$  potencial químico  
 $\mu = \mu(T, P)$



\* T, V

$T \cdot \left[ \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \right] = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) \cdot dV$

$V \equiv cte.$

$T \equiv cte.$

$T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT$

$T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV = \left( P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right) \cdot dV$

$T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$

$T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$

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

$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{C_P - C_V}{T \cdot V \cdot \beta}$

$T \cdot dS = C_V \cdot dT + \frac{[C_P - C_V] \cdot dV}{V \cdot \beta}$

← Para sistemas (P, V, T)

■ Para el gas ideal

$T \cdot dS = \frac{3}{2} nR \cdot dT + nR \cdot \frac{1}{V} \cdot dV$

$dS = \frac{3}{2} nR \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V}$

$\int dS = \frac{3}{2} nR \cdot \ln T + nR \cdot \ln V = nR \cdot (\ln T^{3/2} + \ln V) = nR \left\{ \ln (T^{3/2} \cdot V) \right\}$

para gases ideales

$S = nR \ln (T^{3/2} \cdot V) + S_0$

\* IP

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P dT + \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T dP \right) = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_P dT + \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T dP + P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P dT + P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T dP$$

P = cte.

T = cte.

$$T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P dT = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_P + P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right) dT$$

$$T \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T dP = \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T + P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T dP$$

$$T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_P + P \cdot V \cdot \beta$$

$$T \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T - P \cdot V \cdot \alpha$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{T} \cdot C_p$$

$$\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T = \frac{[C_p - C_v]}{T \cdot \beta} \cdot \alpha$$

$$T \cdot dS = C_p \cdot dT + \frac{\alpha}{\beta} [C_p - C_v] \cdot dP$$

■ Para el Gas Ideal

$$T \cdot dS = \frac{5}{2} nR \cdot dT + (-nR) \frac{T}{P} \cdot dP$$

$$\int dS = \int \frac{5}{2} nR \frac{dT}{T} - \int nR \cdot \frac{dP}{P} = nR \cdot \left( \ln T^{5/2} - \ln P \right)$$

$$\frac{1}{P} = \frac{V}{nRT}$$

$$\int dS = nR \cdot \ln \left( \frac{T^{5/2}}{P} \right) = nR \cdot \ln \left( \frac{T^{7/2} \cdot V}{nR} \right)$$

$$S = nR \cdot \ln \left( \frac{T^{7/2} \cdot V}{nR} \right) - S_0$$

## ● Relaciones de Helmholtz

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

Por ser dS exacta vale: las derivadas cruzadas resultan iguales

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \Big|_{T,V} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \Big|_{T,V}$$

← Relaciones de Helmholtz

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_v}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{C_p - C_v}{T \cdot V \cdot \beta} \right)$$

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \right)$$

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V + P \cdot \frac{1}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \cdot \frac{-1}{T^2}$$

$$0 = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - \frac{P}{T^2} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P$$

Pero usando 1<sup>ra</sup> Ley era →

$$\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = \frac{[C_p - C_v]}{V \cdot \beta} - P$$

# ● Energía Libre de Helmholtz

$$T.dS + \delta W = dU$$

$$T.dS = dU - \sum_i^N X_i \cdot dy_i$$

Permite cambiar dependencias entre variables

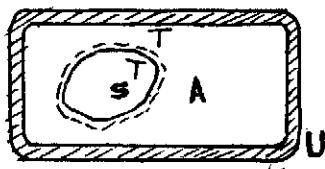
$$d(T.S) - S.dT = dU - \sum_i^N X_i \cdot dy_i$$

$$d(U - T.S) = -S.dT + \sum_i^N X_i \cdot dy_i$$

$$d(T.S) = T.dS + S.dT \leftarrow \text{transformación de Legendre}$$

$$U - T.S \equiv F \leftarrow \text{Energía Libre de Helmholtz}$$

$$dF = -S.dT - p.dV$$



sistema a T constante

Sea un proceso isotérmico  $\Rightarrow d(T.S) = T.dS = dU + p.dV - |W|$

$$T.\Delta S = \Delta U + P.\Delta V - |W|$$

**importante**  
el sistema como un todo tiene paredes rígidas y permanece a T constante, pero puede intercambiar calor

universe [aislado]  $\Delta S_U > 0$   
 $\Delta S_{AIR} + \Delta S_{SIST} > 0$

$$T.\Delta S_A + T.\Delta S_S > 0$$

" $\Delta S$  (el sistema)"

$$\Delta U_U = 0 = \Delta U_A + \Delta U_S$$

$$\Delta V_U = 0 = \Delta V_A + \Delta V_S$$

$$T.\Delta S_A > -T.\Delta S_S$$

Work no de volumen

$$\Delta U_A + P.\Delta V_A - |W| > -T.\Delta S_S$$

no de volumen

$$-\Delta U - P.\Delta V - |W| \geq -T.\Delta S$$

$$-|W| \geq \Delta U - T.\Delta S$$

$$-|W| \geq \Delta F|_T \Rightarrow -|W| \geq \Delta F \Rightarrow |W| \leq -\Delta F$$

si el |W| es nulo (para lo cual haceritarse  $\Delta V=0$  y alguna cosa más)  $\Rightarrow 0 \leq -\Delta F \Rightarrow 0 \geq \Delta F \Rightarrow$

$$F_1 \geq F_2 \quad \text{con } Z > 1 \text{ en el tiempo}$$

**Helmholtz disminuye en un proceso isotérmico y con W nulo.**

Para un sistema P,V,T con T,V constantes F disminuye.

En el equilibrio es F mínimo.

$$F = U - T.S$$

$$dF = -S.dT - p.dV + \mu.dN$$

$$dU = T.dS - p.dV + \mu.dN$$

$$dV.P = T.dS - dU$$

$$P = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N}$$

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}$$

$$-P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}$$

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

paredes flexibles y adiabáticas

# ● Entalpía

$$dU + p.dV = T.dS + \mu.dN$$

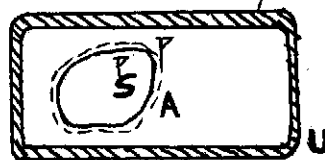
$$dU + d(P.V) - V.dP = T.dS + \mu.dN$$

$$d(U + P.V) = T.dS + V.dP + \mu.dN$$

$$H \equiv U + P.V$$

Entalpía

H expresa el trabajo que puede hacer el sistema en forma isentrópica y P=cte.



sistema a P constante

no por adiabáticas

$$\Delta U_A = T.\Delta S_A - P.\Delta V_A + |W|$$

$$-\Delta U = P.\Delta V + |W|$$

$$-\Delta U - P.\Delta V = +|W|$$

$$-\Delta H = +|W|$$

• Gran Potencial

$$d(T.S) = T.dS + S.dT$$

$$d(\mu.N) = \mu.dN + N.d\mu$$

$$dU = d(T.S) - S.dT - P.dV + d(\mu.N) - N.d\mu$$

$$d[U - T.S - \mu.N] = -S.dT - P.dV - N.d\mu$$

$$\boxed{\Omega \equiv U - T.S - \mu.N}$$

$$d\Omega = -P.dV \quad \text{a } T, \mu = \text{cte.}$$

• Gibbs

$$d(P.V) = P.dV + V.dP$$

$$dU = d(T.S) - S.dT + V.dP - d(P.V) + \mu.dN$$

$$d(U - T.S + P.V) = -S.dT + V.dP + \mu.dN$$

$$\boxed{G \equiv U - T.S + P.V}$$

Partimos de Helmholtz  $\rightarrow$

$$W \leq -\Delta F$$

$$dG = \mu.dN \quad \text{a } T, P = \text{cte.}$$

$$W_{nv} + P.\Delta V \leq -(\Delta U - T.\Delta S)$$

$$W_{nv} \leq -(\Delta U - T.\Delta S + P.\Delta V)$$

$$\boxed{W_{nv} \leq -\Delta G}$$

con  $P, T, N = \text{constantes}$

$$\Delta U = T.\Delta S - P.\Delta V + |W| + \mu.\Delta N$$

a  $V, T, \mu = \text{cte} \rightarrow$

$$\Delta U_A = T.\Delta S_A + |W| + \mu.\Delta N_A$$

$$T.\Delta S_A \gg -T.\Delta S$$

$$\Delta U_A - |W| - \mu.\Delta N_A \gg -T.\Delta S$$

$$-\Delta U_A + |W| + \mu.\Delta N_A \leq T.\Delta S$$

$$|W| \leq -\Delta U + \mu.\Delta N + T.\Delta S = -\Delta \Omega$$

$$\boxed{|W| \leq -\Delta \Omega}$$

● Resumen Potenciales Termodinámicos

$$\begin{aligned} dF &= -S.dT - P.dV + \mu.dN \\ dH &= T.dS + V.dP + \mu.dN \\ dG &= -S.dT + V.dP + \mu.dN \\ d\Omega &= -S.dT - P.dV - N.d\mu \end{aligned}$$

$$dU = T.dS - P.dV + \mu.dN$$

$$U = T.S - P.V + \mu.N$$

$$F = U - T.S = -P.V + \mu.N$$

$$H = U + P.V = T.S + \mu.N$$

$$G = U - T.S + P.V = \mu.N$$

$$\Omega = U - T.S - \mu.N = -P.V$$

$$W \geq -\Delta F \leftarrow \text{(sistemas cerrados)}$$

$$W_{nv} \geq -\Delta G \leftarrow \text{(sistemas abiertos)}$$

$$W_{\text{corr}} \geq -\Delta \Omega$$

\* Relaciones de Maxwell  
(entre derivadas primeras)

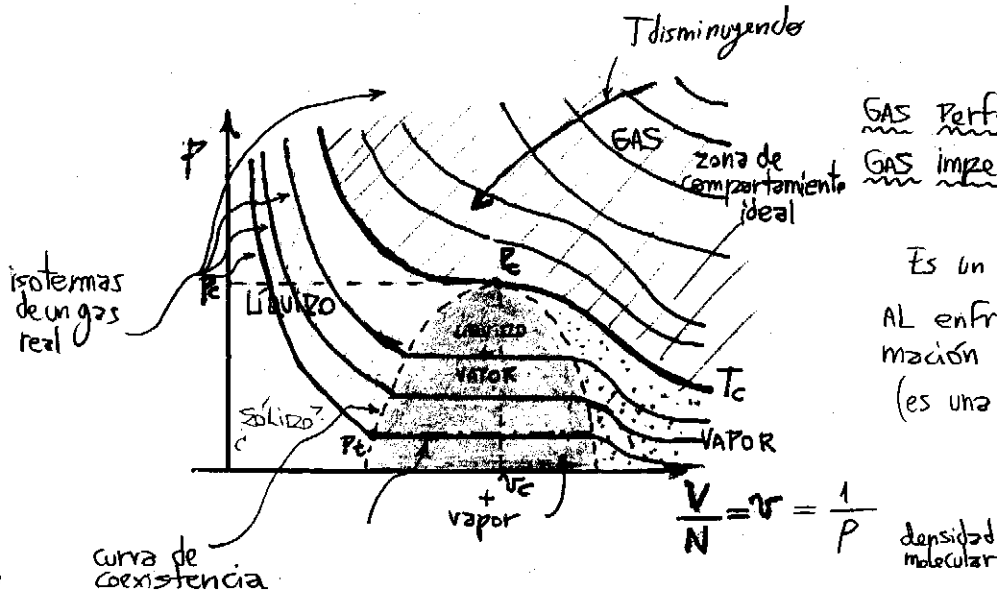
$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{T,N} = T$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{T,N} = -S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V,\mu}$$

etc.

$$-P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}$$

● Gases reales

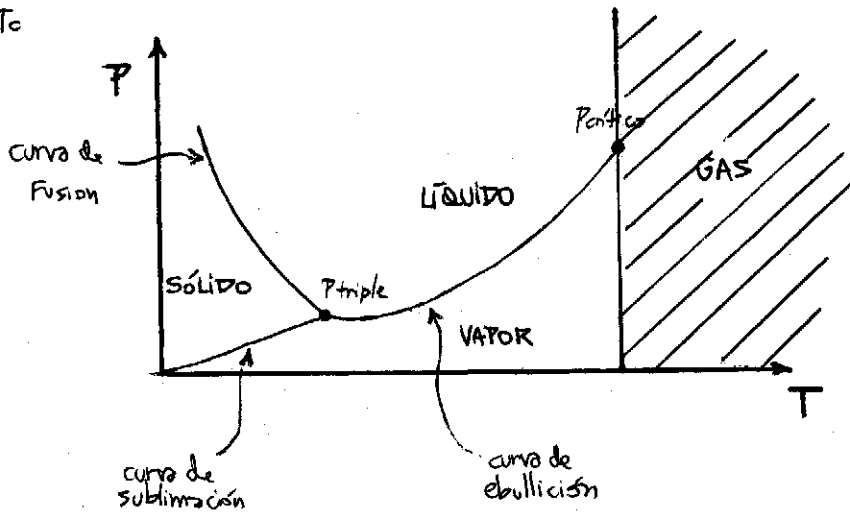


GAS Perfecto  $\rightarrow$  ideal  $P \cdot V = NkT$   
 GAS imperfecto  $\rightarrow$  (gas real)  $P \cdot V \neq NkT$

Es un gas muy frío, y/o muy denso  
 AL enfriar un gas, se ve una deformación de las isothermas.  
 (es una curva experimental)

En la región de coexistencia a  $P, T$  constantes coexisten las fases líquida y vapor (sólida)

Vapor  $\equiv$  gas por debajo de la isoterma  $T_c$



\* diagrama de fases

\* Punto Crítico [inflexión]

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T = 0$$

Agua

$$T_t = 273,16^\circ K = 0,01^\circ C$$

$$T_c \approx 373^\circ K = 100^\circ C$$



# ● Gases Reales (Ecuaciones de Estado)

Van der Waals  $\rightarrow (P + \frac{n^2 a}{V^2}) \cdot (V - nb) = nRT$   $nR = Nk$

$(P + \frac{N^2 a}{V^2}) \cdot (V - Nb) = NkT$

$(P + \frac{a}{v^2}) \cdot (v - b) = kT$

coeficientes viriales

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

virial a orden 0  $\rightarrow$  gas ideal  $P = \frac{kT}{v}$

virial a orden 1  $\rightarrow$  Van der Waals  $P = \frac{kT}{v} \left[ 1 + \frac{B(T)}{v} \right] = P^{(0)} - \frac{a}{v^2} \rightarrow \left( P + \frac{a}{v^2} \right) = P^{(0)}$

Van der Waals  $\rightarrow$  Gas ideal  
 $v \gg a, b$

$P \approx P^{(0)} \cdot \left( 1 + \frac{B(T)}{v} \right) \approx \frac{P^{(0)}}{(1 - b/v)}$

$\frac{(v-b)P}{v} = \frac{kT}{v}$

$\rightarrow \left( P + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = kT$

b: Corrije el volumen al tener en cuenta el volumen ocupado por las moléculas

a: Corrije la presión por la atracción de las otras moléculas

$P \cdot v + \frac{a}{v} - P \cdot b - \frac{b \cdot a}{v^2} = kT$

$P \cdot v^3 + a \cdot v - P \cdot b \cdot v^2 - b \cdot a = kT \cdot v^2$

$P \cdot v^3 - (P \cdot b + kT) \cdot v^2 + a \cdot v - b \cdot a = 0$

$v^3 - \left[ \frac{b + kT}{P} \right] v^2 + \frac{a \cdot v}{P} - \frac{b \cdot a}{P} = 0$

1 raíz IR, 2 raíces C

3 raíces IR

1 raíz IR triple ( $v_c \equiv$  el correspondiente al crítico)

$\frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T = \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \Big|_T = 0$

$b = \frac{1}{3} v_c$

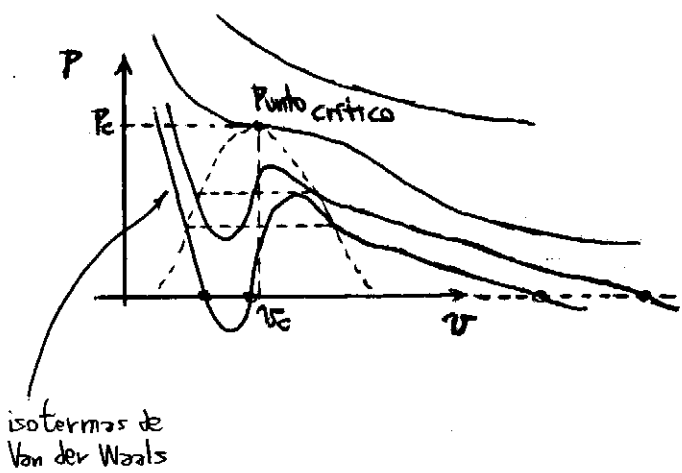
$a = \frac{9}{8} kT_c v_c$

$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{9 kT_c v_c}{27 \cdot \frac{1}{9} v_c^2} = \frac{3}{8} kT_c \frac{v_c}{v_c^2}$

$P_c = \frac{3}{8} \frac{kT_c}{v_c}$

$\frac{P_c \cdot v_c}{k \cdot T_c} = \frac{3}{8}$

Sin embargo este cociente varía según el gas entre: 0,23 y 0,37



isotermas de Van der Waals

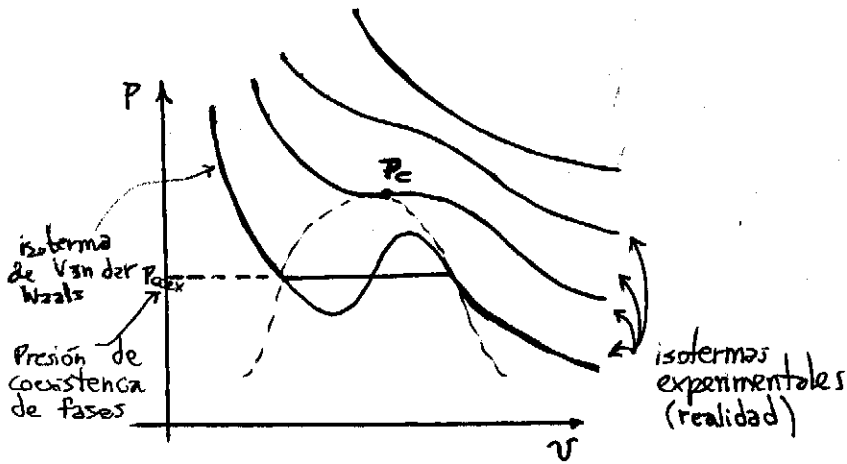
Definiendo

$\tilde{P} = \frac{P}{P_c}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c}$

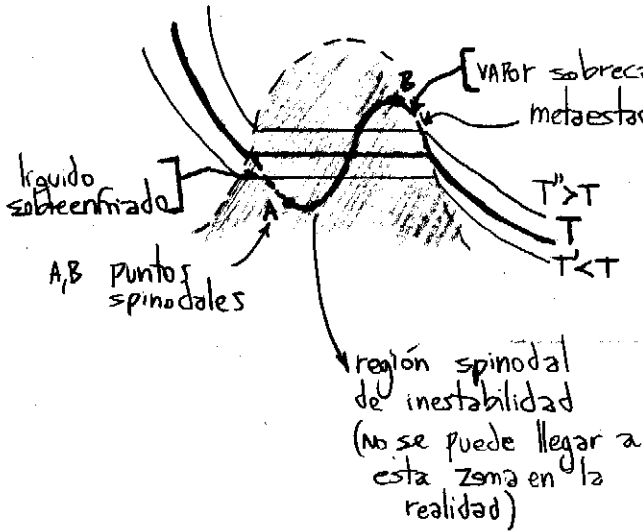
se llega a:

$\left( \tilde{P} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) \cdot (3\tilde{v} - 1) = 8 \cdot \tilde{T}$  ← Ley de estados correspondientes

Se ha desparametrizado Van der Waals de los parámetros a, b. Experimentalmente se ve que los gases "fittean" bastante bien a esta ecuación "universal"



En la experiencia el "bulo" de la ecuación de Van der Waals no se da. Esto es debido a que la ecuación de Van der Waals es una aproximación y no encaja perfectamente.



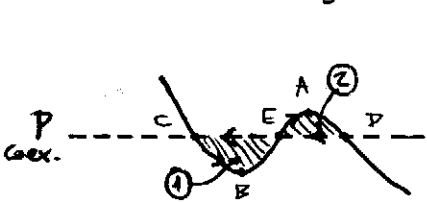
$$\frac{\partial P}{\partial v} > 0 \rightarrow \alpha = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_T < 0$$

$\frac{\partial P}{\partial v} < 0$        $\frac{\partial P}{\partial v} > 0$

red

Vander Waals curva spinodal implica  
 Pero No existen sistemas con  $\alpha_T$  negativa  
 → Vander Waals falla ahí

Como Van der Waals no informa de la presión de coexistencia, se puede utilizar el siguiente truco termodinámico debido a Maxwell:



constante

$$\oint T \cdot dS = \oint dU + P \cdot dV$$

ADECEA      ADECEA

funciones de estado  $\rightarrow 0 = 0 + \oint P \cdot dV$

ADECEA

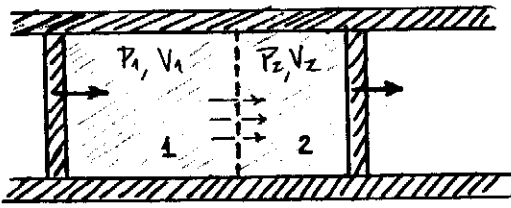
Las áreas 1, 2 tienen igual valor absoluto

$$\int_{v_{liq}}^{v_{vap}} P \cdot dV = - \int_{v_{vap}}^{v_{liq}} P_{coex} \cdot dV = + P_{coex} \cdot (v_c - v_l)$$

$$\frac{1}{(v_c - v_l)} \int_{v_c}^{v_l} \left[ \frac{k \cdot T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right] \cdot dV = P_{coex}$$

## ● El experimento de la Pared Porosa [Joule-Kelvin]

Se hace pasar un gas a través de una pared porosa a presión constante.



$$T \cdot \Delta S = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Se vacía el compartimento 1 a P constante y se llena el 2 a P constante  $\Rightarrow$

$$0 = U_2 - U_1 + P_1 \int_{V_1}^0 dV + P_2 \int_0^{V_2} dV$$

$$0 = U_2 - U_1 - P_1 \cdot V_1 + P_2 \cdot V_2$$

$$U_1 + P_1 \cdot V_1 = U_2 + P_2 \cdot V_2$$

se conserva la entalpía  $\rightarrow$   $H_1 = H_2$

En un diagrama T,P se ven las curvas isoentálpicas

$$H_{\text{gas ideal}} = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT \quad (\text{constante a } \frac{1}{T_{\text{inv}}})$$

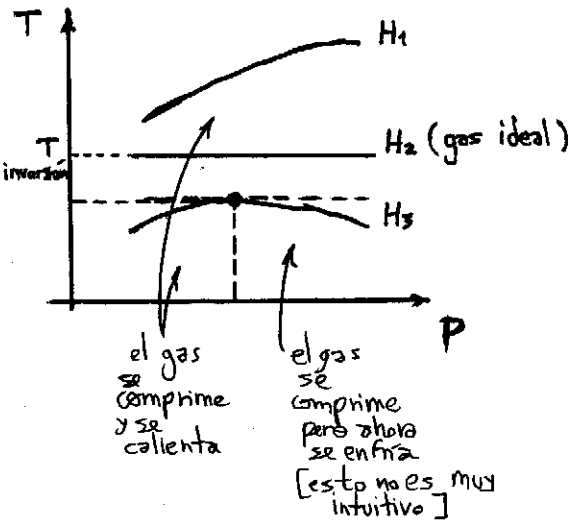
\* T<sub>inversión</sub>

Para un gas real hay T<sub>inv.</sub> a la cual  $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = 0$

$$\mu_{JK} \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H \quad \leftarrow \text{coeficiente de Joule-Kelvin}$$

Es una expansión controlada de cualquier gas (no necesariamente ideal)

[expansión isoentálpica]



$\mu_{JK}$  se puede calcular siempre como:

$$dH = C_p \cdot dT + \left[ V - T \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right] \cdot dP$$

$\downarrow H = \text{cte.} \rightarrow$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{T \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P - V}{C_p} = \mu_{JK}$$

$$\Rightarrow T_{\text{inv}} = V \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_P = \frac{1}{\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P} = \frac{1}{\beta} = T_{\text{inv}}$$

Gas ideal  $\Rightarrow \mu_{JK} = 0 \quad T_{\text{inv.}} = T$

Van der Waals  $\Rightarrow T_{\text{inv.}} = \frac{2a}{k \cdot b} \cdot \left[ \frac{v-b}{v} \right]^2 \neq T$

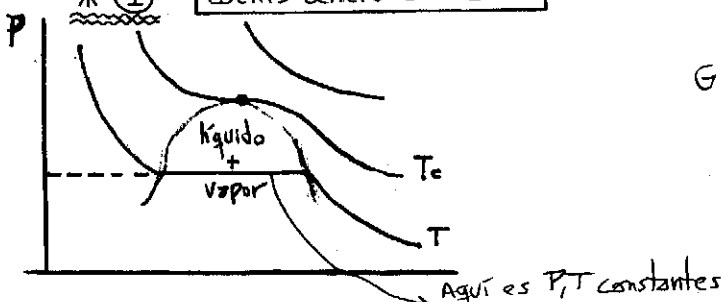
Para un gas ideal, toda T es T de inversión.

$\mu_{JK}$  es la pendiente de las curvas isoentálpicas en los diagramas T-P

## ● Termodinámica de Sistemas Abiertos

componente = clase de átomos o partículas  
fase cada parte homogénea

\* ① Coexistencia de fases



① gas-líquido coexistiendo

1 componente  
2 fases

② solución

1 fase  
2 componentes

Es mínimo  $\delta G = 0$

$$dG = \mu_i \cdot dN_i = 0$$

$$dG = 0$$

mínimo de Gibbs y además

$$N = N_e + N_g$$

N = # de partículas

N es constante  $\Rightarrow$

$$-dN = 0 = dN_e + dN_g$$

Relación de Gibbs-Duhem para sistemas abiertos

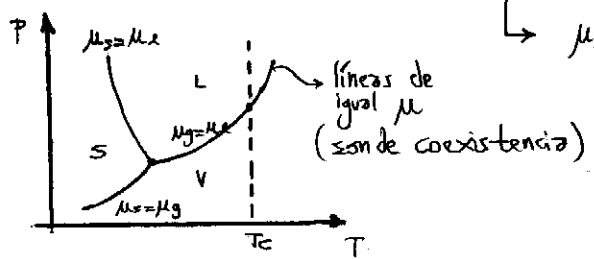
$$0 = \mu_e \cdot dN_e + \mu_g \cdot dN_g \Rightarrow \mu_e \cdot dN_e = -\mu_g \cdot dN_g \quad \text{pero}$$

$$d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dP \Rightarrow \mu = \mu(T, P)$$

$$\mu_e = \mu_g$$

$$dN_e = -dN_g$$

$$\mu_e(T, P) = \mu_g(T, P)$$



En las regiones de coexistencia de fases i, j  
 $\mu_i = \mu_j$   
 Los potenciales químicos son iguales

\* ②

Sean r especies o componentes  $N_1, N_2, \dots, N_r$

$$U(N_1, \dots, N_r) = \sum_j \frac{\partial U}{\partial N_j} \cdot N_j$$

$$\frac{\partial U}{\partial N_j} = \mu_j$$

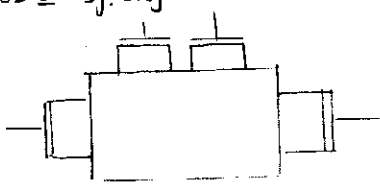
Volumen y potenciales son extensivos de las partículas

$$V(N_1, \dots, N_r) = \sum_j \frac{\partial V}{\partial N_j} \cdot N_j$$

$$\frac{\partial V}{\partial N_j} = v_j$$

$$S = \sum_j \frac{\partial S}{\partial N_j} \cdot N_j$$

$$dS = s_j \cdot dN_j$$



$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu_j \cdot dN_j = \mu_j \cdot dN_j - P \cdot v_j \cdot dN_j + T \cdot dS$$

pero:  $T \cdot dS = T \cdot s_j \cdot dN_j$

$$T \cdot dS = \sum_j s_j \cdot dN_j + dQ_R$$

la  $\Delta S$  tiene dos fuentes: el intercambio de calor y la  $v$

$$dU = dQ_R + \sum_j \mu_j \cdot dN_j$$

$$dU = dQ_R - \sum_j dN_j (+\mu_j - P \cdot v_j + T \cdot s_j)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial N_j} \right|_{s_j, N_i \neq N_j} = \mu_j$$

$$\mu_j = \mu_j + P \cdot v_j - T \cdot s_j$$

↑ Potencial químico      ↑ energía por partícula

● Análisis de Gibbs

$$G = U - T \cdot S + P \cdot V = \mu \cdot N$$

$$dG = dU - T \cdot dS - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP$$

$$dG = T \cdot dS - P \cdot dV - T \cdot dS + P \cdot dV - S \cdot dT + V \cdot dP + \mu \cdot dN$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \mu \cdot dN$$

o T, P constantes

$$dG = \mu \cdot dN \Rightarrow \sum_j \frac{\partial G}{\partial N_j} = \mu_j$$

o T, P no constantes

$$dG = \mu \cdot dN + N \cdot d\mu = -S \cdot dT + V \cdot dP + \mu \cdot dN$$

$$\sum_j N_j \cdot d\mu_j = -S \cdot dT + V \cdot dP$$

◀ Gibbs-Duhem sistemas abiertos

si  $j=1 \Rightarrow d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$

$d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dP$

\*1: sistema aislado,  $j=2$ , en equilibrio,  $S = S_1 + S_2$  es máxima.

$dU = dU_1 + dU_2 = 0$   
 $dV = dV_1 + dV_2 = 0$   
 $dN = dN_1 + dN_2 = 0$   
 $dS = dS_1 + dS_2 = 0$

$dS = dS_1 + dS_2 = \left. \frac{dU + P \cdot dV - \mu \cdot dN}{T} \right|_1 + \left. \frac{dU + P \cdot dV - \mu \cdot dN}{T} \right|_2$   
 $dS = 0 = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) + dN_1 \left( -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right)$

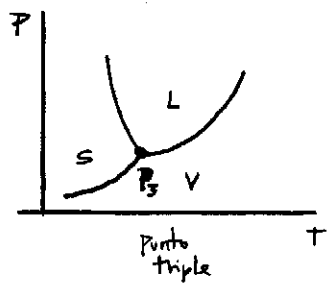
Las variables intensivas serán iguales en el equilibrio

$\Rightarrow T_1 = T_2, P_1 = P_2; \mu_1 = \mu_2$

\*2:  $r$  componentes } serán iguales  
 $r$  fases de un componente } dos a dos  $\mu_i = \mu_j \forall i, j$

En el equilibrio  $\Rightarrow \begin{cases} \mu_i = \mu_j \\ P_i = P_j \\ T_i = T_j \end{cases} \Rightarrow \mu_i(P, T) = \mu_j(P, T) \rightarrow$  REGLA de las FASES

\* Ejemplo: 2 fases:  $\mu_g(P, T) = \mu_l(P, T) \Rightarrow P = P(T)$  curva de coexistencia

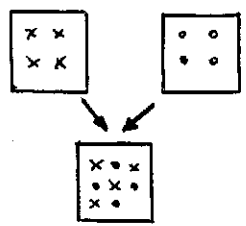


$\mu_g = \mu_s$   
 $\mu_g = \mu_l$  } Punto triple (equilibrio)

Solución  $\equiv$  mezcla homogénea de  $r$  componentes

Leyes empíricas:

① volumen de mezclado nulo (las partículas se apretan más)



$\Delta V = 0 = \sum_j (v_j - v_j^{(0)}) \cdot N_j$

$v_j = \frac{\partial V}{\partial N_j}$

② calor de mezclado nulo

$\Delta H = 0 = \sum_j (h_j - h_j^{(0)}) \cdot N_j$

③

¿Algun resultado de mecánica estadística?

$\Delta S = -k \cdot \sum_j \ln(x_j) \cdot N_j$

$x_j = \frac{N_j}{\sum_j N_j}$

fracción de partículas

$G = U - TS + P \cdot V = H - T \cdot S$

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S - S \cdot \Delta T$   
 $\Delta G = -T \cdot \Delta S \rightarrow \Delta T = 0$

$G = \sum_j \frac{\partial G}{\partial N_j} \cdot N_j = \sum_j \mu_j \cdot N_j$

$\Delta G = \sum_j (\mu_j - \mu_j^{(0)}) \cdot N_j = kT \sum_j \ln(x_j) \cdot N_j$

$\mu_j - \mu_j^{(0)} = kT \cdot \ln(x_j)$

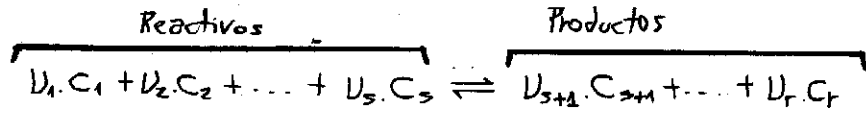
$\Delta S > 0$  pues  $x_j < 1$

● Sistemas Abiertos & Equilibrio Químico.

cuando hay reacciones químicas un componente puede transformarse en otro  
 ⇒  $dN_1, dN_2, \dots, dN_N$  no son independientes

$$g_L = (N-r) + Z - p$$

↓ reacciones posibles      ↓ fases



$U_j > 0$  reactivo  $j \leq s$   
 $U_j < 0$  producto  $j > s+1$

Consideramos  
 reacción balanceada

$$\sum_{j=1}^m \nu_j = 0$$

↓ moles que desaparecen

$$\frac{dN_j}{\nu_j} = C \cdot t_j$$

proceso de la reacción

Sea reacción a  $P, T, N = \sum_j N_j$  constantes ⇒

$$\text{en el equilibrio} \rightarrow dG = 0 = \sum_{j=1}^m \mu_j \cdot dN_j$$

$$dN = \sum_{j=1}^m dN_j = 0 = \sum_{j=1}^m C \cdot \nu_j = 0$$

las partículas no varían en #

afinidad química

$$0 = \sum \mu_j \cdot dN_j = \sum C \cdot \mu_j \cdot \nu_j \rightarrow$$

$$\sum_{j=1}^m \mu_j \cdot \nu_j = 0$$

usa que →

$$\mu_j - \mu_j^{\circ} = k \cdot T \cdot \ln(x_j)$$

$$\sum_j \mu_j \nu_j = 0 = + \sum_j \mu_j^{\circ} \cdot \nu_j + \sum_j k \cdot T \cdot \nu_j \cdot \ln(x_j)$$

$$\begin{aligned}
 - \sum_j \frac{\mu_j^{\circ} \cdot \nu_j}{kT} &= \sum_j \ln(x_j)^{\nu_j} \\
 &= \ln \left( \prod_{j=1}^m (x_j)^{\nu_j} \right) \rightarrow
 \end{aligned}$$

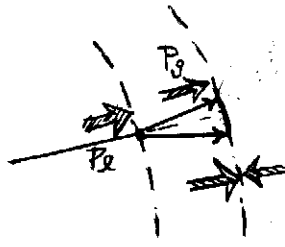
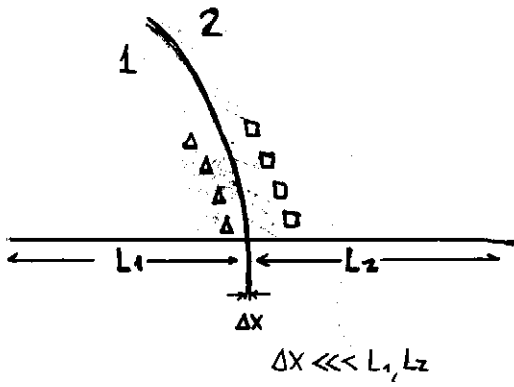
$$\prod_{j=1}^m (x_j)^{\nu_j} = e^{- \sum_{j=1}^m \frac{\mu_j^{\circ} \nu_j}{kT}} = K(T, P)$$

↓ constante de T, P

Ley de acción de masas →

$$K(P, T) = \frac{X_1^{\nu_1} \cdot X_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot X_s^{\nu_s}}{X_{s+1}^{\nu_{s+1}} \cdot \dots \cdot X_r^{\nu_r}}$$

# ● Presión en Interfases no planas

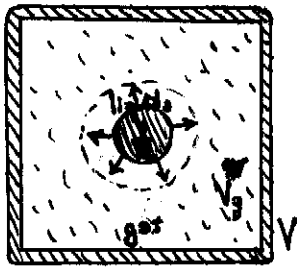


$P_1, P_2$  no son iguales dada la curvatura  
 $P_2 > P_1$  porque se estira la superficie

la interfaz se estira. tensión superficial

$$\delta W = \sigma \cdot \delta A > 0$$

↑ trabajo de estiramiento



$$V = cte$$

$$V_g = V_e$$

$$V = V_g + V_e$$

$$dV = 0 = dV_g + dV_e$$

→ gota se expande →

$$\delta W_{total} = -P_e \cdot dV_e - P_g \cdot dV_g + \sigma \cdot \delta A$$

$$0 = -P_e \cdot dV_e + P_g \cdot dV_e + \sigma \cdot \delta A$$

Pero  $\Delta S = 0$  } por sistema }  
 $\Delta U = 0$  } estado } ⇒

$$(P_e - P_g) = \sigma \cdot \frac{dA}{dV_e}$$

$$\left. \begin{aligned} A &= 4\pi R^2 \\ V &= \frac{4}{3}\pi R^3 \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{dA}{dV} = \frac{4\pi \cdot 2R \cdot dR}{\frac{4\pi}{3} \cdot 3R^2 \cdot dR} = \frac{2}{R} \Rightarrow$$

$$P_e - P_g = \frac{\sigma \cdot 2}{R}$$

$$P_{Laplace} = \frac{2 \cdot \sigma}{R}$$

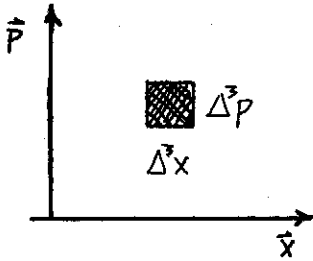
Presión de curvatura

Si la curvatura fuese cero ⇒  $P_e = P_g$  ∩ interfaz plana

● Teoría Cinética

Intenta determinar a partir de consideraciones microscópicas, el comportamiento macroscópico. El carácter micro/macro lo determina la cantidad de partículas. En un micrómetro cúbico hay  $10^{23}$  partículas (si es gas ideal).

Se trabaja en un espacio de fases. Donde cada punto es una partícula (usualmente molécula)



$d^6N$   
volumen en fase

$$d^6N = F(\vec{x}, \vec{v}) = d^3p \cdot d^3x$$

$$f(\vec{x}, \vec{v}) = \frac{d^6N}{d^3x \cdot d^3p} \leftarrow \text{densidad de partículas en fase}$$

Pediremos \*  $f \geq 0$   
\*  $\int d^6N = N$

En general se trabaja con  $\rightarrow f(\vec{x}, \vec{v}) = \frac{f(\vec{x}, \vec{v})}{m^3}$   
(en base a velocidad y posición)

La teoría cinética trata de determinar la función de distribución. Hay dos vertientes en la llamada «estadística clásica»

2 enfoques (Maxwell  $\rightarrow$   $f$  en equilibrio  
Boltzmann  $\rightarrow$   $f$  aprox. al equilibrio)

Ambos llegan al mismo resultado, por ello  $f$  se llama distribución de Maxwell-Boltzmann estado del gas  $x, y, z, v_x, v_y, v_z$  [1] de cada molécula

Tenemos un espacio de fases de 6 dimensiones. Se discretiza el espacio de fases en  $K$  celdas. Determinar  $f(\vec{x}, \vec{v})$  pasa a ser un problema de determinar de que forma se pueden distribuir  $N$  partículas en  $K$  celdas sujeto a dos vínculos.

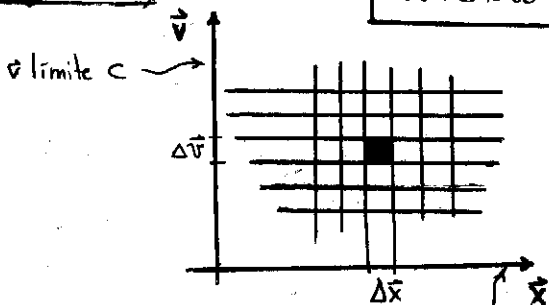
$$\textcircled{1} \sum_{j=1}^K N_j = N \quad \textcircled{2} \sum_{j=1}^K N_j \cdot \epsilon_j = \frac{3}{2} NkT$$

$$d^3x \cdot d^3v = \omega = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

$\omega$  es un diferencial en  $\mathbb{R}^6$  es el volumen de una caja infinitesimal en  $\mathbb{R}^6$

$\epsilon_j \equiv$  energía representativa de todas las part. de la celda  $j$  (energía x molécula)

microestado = que moléculas están en cada celda [partículas distinguibles]  
macroestado = cuántas moléculas hay en cada celda



$K$  celdas  
 $N_1, N_2, \dots, N_j, \dots, N_K$  # de partículas en cada celda

Ó equivalentemente es conocer [1] para cada molécula

$$f_j = \frac{N_j}{\omega}$$

función de distribución

densidad de part. en las celdas  
[queremos conocer la forma de esta función]

$\vec{x}$  límite longitudes del contenedor real

saber [1] para cada molécula es tan innecesario como imposible



\* Ejemplo  $K=2, N=5$

Queremos saber cuantos microestados corresponden a un dado macroestado. El macroestado para el cual haya mayor cantidad de microestados será el más probable.

$K=2$   
 $N=5$   
6 macroestados

| ① | ② | # microest. |
|---|---|-------------|
| 0 | 5 | 5           |
| 1 | 4 | 5           |
| 2 | 3 | 10          |
| 3 | 2 | 10          |
| 4 | 1 | 5           |
| 5 | 0 | 5           |

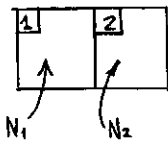
- microestados de (2,3)
- 1 a b c d e
  - 11 a c b d e
  - 3 a d b c e
  - 4 a e b c d
  - 5 b c
  - 6 b d
  - 7 b e
  - 8 c d
  - 9 c e
  - 10 d e

- microestados de (1,4)
- 1 a b c d e
  - 2 b a c d e
  - 3 c a b d e
  - 4 d a b c e
  - 5 e a b c d

\* Ejemplo  $K=2, N$

Sean  $N$  partículas (o puntos del espacio de fases)

Cada celda tiene  $N$  lugares disponibles para ocupar



$K=2$  (2 celdas)  
 $N$  partículas  $N = N_1 + N_2$

celda 1

$$N(N-1)(N-2)\dots(N-N_1+1) = N(N-1)(N-2)\dots(N_2+1) = \frac{N!}{N_2!}$$

celda 2

$$N(N-1)(N-2)\dots(N-N_2+1) = \frac{N!}{N_1!} \rightarrow \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

Como no valen permutaciones en una misma celda. [Es decir las permutaciones]

$$\frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$\Omega(N_1, N_2) = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

La #1 tiene  $N$  lugares, la #2 tiene  $(N-1), \dots$ . La # $N_1$  tiene  $N_2+1$

$$\therefore \Omega(\{N_j\}) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!}$$

Maxwell tiene como hipótesis que todos los microestados son igualmente probables que el macroestado más probable es el que maximiza  $\Omega$ .

$N_j \equiv$  vector de ocupación  $N_j = (N_1, N_2, \dots, N_k)$

$\Omega \equiv$  # de microestados correspondientes a un macroestado dado por  $N_j$

$$N! \cong N^N \cdot e^{-N} \quad \text{si } N \gg 10 \rightarrow$$

$$\ln(N!) \cong \ln(N^N \cdot e^{-N}) = N \cdot \ln(N) - N \cdot \ln(e) = N \cdot \ln(N) - N \quad \leftarrow \text{Aproximación STIRLING}$$

$$\ln(\Omega) = \ln\left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!}\right) \cong N \cdot \ln(N) - N - \ln(N_1! N_2! \dots N_k!)$$

$$\ln(\Omega) = N \cdot \ln(N) - N - \sum_{j=1}^k \ln(N_j!)$$

$$\ln(\Omega) = N \cdot \ln(N) - N - \sum_{j=1}^k N_j \cdot \ln(N_j) - N_j$$

$$\ln(\Omega) = N \cdot \ln(N) - \sum_{j=1}^k N_j \cdot \ln(N_j)$$

Queremos buscar extremo de  $\ln(\Omega)$ . Entonces pediremos que la variación  $\delta \ln(\Omega)$  sea nula

logaritmo plancha el crecimiento y algebra exponenciales

$$\delta \ln(\Omega_0) = - \sum_{j=1}^k \delta N_j \cdot \ln(N_j) - \sum_{j=1}^k N_j \cdot \delta \ln(N_j)$$

$$\sum_{j=1}^k \delta N_j \cdot \ln(N_j) = \sum_{j=1}^k N_j \cdot \delta \ln(N_j) = \sum_{j=1}^k N_j \cdot \frac{1}{N_j} \delta N_j = \delta N = 0$$

$$\sum_{j=1}^k \ln(N_j) \cdot \delta N_j = 0$$

Pero existen dos vínculos  $\therefore$  los  $\delta N_j$  no son independientes

Vínculos

$$\textcircled{1} \sum_{j=1}^k \delta N_j = \delta N = 0$$

$$\textcircled{2} \sum_{j=1}^k \delta N_j \cdot \epsilon_j = \sum_{j=1}^k \delta N \cdot kT = \delta U = 0$$

uso multiplicadores de Lagrange para independizar los  $\delta$   $\therefore$

① el # total de partículas es constante

② la  $U_{total}$  se conserva

$$\sum_{j=1}^k \ln(N_j) \cdot \delta N_j + \alpha \cdot \delta N_j + \beta \cdot \delta N_j \cdot \epsilon_j = 0$$

$$\sum_{j=1}^k [\ln(N_j) + \alpha + \beta \cdot \epsilon_j] \cdot \delta N_j = 0$$

$\Rightarrow$  ahora los coeficientes son independientes

$$\ln(N_j) + \alpha + \beta \cdot \epsilon_j = 0$$

$$\Rightarrow N_j = e^{-\alpha - \beta \cdot \epsilon_j}$$

$\leftarrow$  # de ocupación de Boltzmann

Corresponde al Macroestado de mayor # de microestados (el más probable)

$$f_j = \frac{N_j}{\omega} = \frac{e^{-\alpha}}{\omega} \cdot e^{-\beta \cdot \epsilon_j} \Rightarrow \text{defino constante } A = \frac{e^{-\alpha}}{\omega}$$

$$\sum_{j=1}^k N_j \cdot \epsilon_j = \sum_{j=1}^k N kT$$

$$\sum_{j=1}^k N_j = N = \sum_{j=1}^k e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot \epsilon_j}$$

$$f_{MB}(\vec{v}, \vec{x}) = A \cdot e^{-\beta \cdot [\frac{1}{2} m v^2 + V_{ext}(\vec{x})]}$$

$$\int_{\vec{v}, \vec{x}} f_{MB} \cdot d^3x \cdot d^3v = N = V A \int e^{-\frac{\beta \cdot m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

abuso de notación increíble

de tablas  $\blacktriangledown$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-a \cdot x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\frac{d}{d \frac{\beta m}{2}} \left[ e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} \right] = - e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} \cdot v^2$$

$$\int \frac{d}{d \left( \frac{\beta m}{2} \right)} \left[ e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} \right] \cdot dv^2 = \int e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} \cdot v^2 \cdot dv^2$$

$$N = V \cdot A \cdot \int e^{-\frac{\beta \cdot m}{2} v_x^2} \cdot e^{-\frac{\beta \cdot m}{2} v_y^2} \cdot e^{-\frac{\beta \cdot m}{2} v_z^2} \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

$$N = V \cdot A \cdot \left( \frac{\pi \cdot 2}{\beta \cdot m} \right)^{3/2} = V \cdot A \cdot \left( \frac{2 \pi}{\beta m} \right)^{3/2}$$

$$A = \frac{N m^{3/2}}{V \cdot 2^{3/2} \cdot \pi^{3/2}}$$

$$\int_{\vec{x}, \vec{v}} f_{MB} \cdot d^3x \cdot d^3v \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} = \sum_{j=1}^k N kT$$

$$A \cdot V \int e^{-\frac{\beta \cdot m}{2} v^2} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot d^3v = -A \cdot V \cdot \frac{m}{2} \int e^{-\frac{\beta \cdot m}{2} v^2} \cdot v^2 \cdot d^3v = -A \cdot V \cdot \frac{m}{2} \frac{d}{d \left( \frac{\beta m}{2} \right)} \left[ \left( \frac{2 \pi}{\beta m} \right)^{3/2} \right]$$

$$= \frac{A V m}{2} \cdot \frac{3}{2} \left( \frac{2 \pi}{\beta m} \right)^{3/2} \cdot \frac{\pi}{\beta m}$$

$$\frac{3}{2} N k T = \frac{A \cdot V \cdot m}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{2\pi^2}{\beta^2 \cdot m^2} \cdot \frac{\pi}{\beta \cdot m^2}$$

~~$$\frac{3}{2} N k T = \frac{A \cdot V \cdot m}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{2\pi^2}{\beta^2 \cdot m^2} \cdot \frac{\pi}{\beta \cdot m^2}$$~~

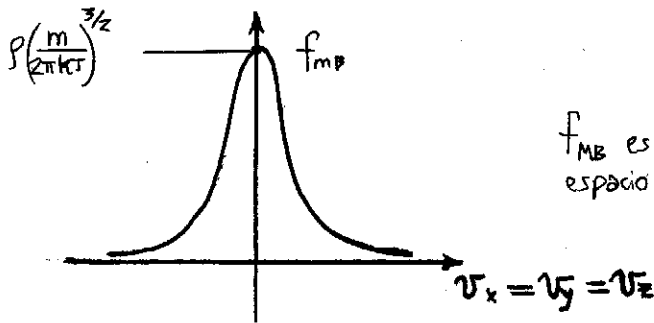
$$\frac{3}{2} N k T = \left(\frac{m \beta}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{m}{2} \cdot \frac{4\pi}{(\beta m)^2}$$

$$kT = \frac{m \beta}{2\pi} \cdot \frac{m}{2} \cdot \frac{4\pi}{m^2 \beta^2} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

$$f_{MB} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} v^2}$$

$$\frac{m\beta}{2\pi} = \frac{m}{2\pi kT}$$

con  $V_{ext}(\vec{x}) = 0$



$f_{MB}$  es isótropo en el espacio de velocidades

$$\frac{N}{V} \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{P \cdot \beta}{2m}}$$

### \* Algunos resultados estadísticos

$$\langle \vec{v} \rangle = 0$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{2}{m} \langle \frac{m}{2} v^2 \rangle = \frac{2}{m} \cdot \frac{U}{N} = \frac{2}{m} \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3 kT}{m} = 3 \langle v_i^2 \rangle$$

$$\rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3 kT}{m} \quad \leftarrow \text{velocidad cuadrática media}$$

$$\langle v \rangle \equiv \langle |\vec{v}| \rangle = \frac{1}{N} \int f_{MB} v \cdot d^3x \cdot d^3v = \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int v \cdot e^{-\frac{m}{2kT} v^2} d^3v$$

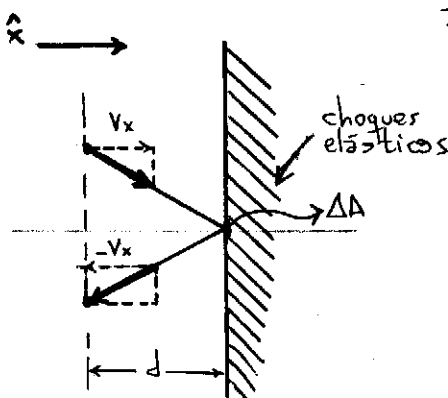
Aclaración  $\rightarrow$  usando una tabla es:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{kT}{\pi \cdot m}\right)^{1/2}$$

$$\bar{v}_{típica} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Esto vale para gases muy diluidos, donde se desprecian las interacciones. La única energía que consideramos es la cinética.

### ● Enfoque Cinético de la Presión



$$P = \frac{\Delta F}{\Delta A}$$

$$\rightarrow \Delta F = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} \quad \leftarrow \text{variación del impulso de las partículas que pegan en } \Delta A \text{ durante } \Delta t$$

$$\Delta P_x = P^F - P^i = -m \cdot v_x - m \cdot v_x = -2m v_x$$

La pared recibe un impulso  $2m v_x$

Las partículas que golpean contra la pared en  $\Delta t$  serán las que se hallan en un elemento  $\Delta V$  con cierta velocidad:  $\frac{d}{\Delta t} = v_x \Rightarrow$

Presión es  $\rightarrow P = \frac{\Delta P_x}{\Delta A \cdot \Delta t}$

$\Delta A \cdot v_x \cdot \Delta t = \Delta V \equiv \Delta^3 x$  elemento de Volumen

$P_{\text{PRESIÓN}} = \int \frac{f_{MB} \cdot \Delta^3 v \cdot \Delta^3 x \cdot \cancel{\Delta P_x} \cdot \frac{1}{\Delta A \cdot \Delta t}}{\cancel{\Delta^3 x}}$

$3v_x^2 = v^2$

$P = \int f_{MB} \cdot \frac{\Delta A \cdot v_x \cdot \Delta t}{\Delta A \cdot \Delta t} \cdot m \cdot v_x \cdot d^3 v = m \int f_{MB} \cdot \frac{v^2}{3} \cdot d^3 v = \frac{m}{3} \cdot \frac{3}{m} \cdot \frac{N}{V} kT$

$\int f_{MB} \cdot v^2 \cdot d^3 v = \frac{3}{m} \cdot \frac{N}{V} kT$

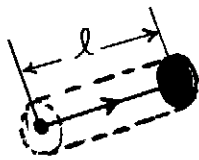
Ecuación de estado del gas ideal

$P = \frac{N}{V} kT \Rightarrow$

$P \cdot V = N \cdot k \cdot T$

Es coherente pensar que lo descrito por  $f_{MB}$  es un gas ideal.

• Validez de la Teoría Cinética



al moverse la partícula barre un volumen  $SV$  dado por el cilindro y choca a otra partícula en la distancia  $l$ .

$SV = \pi \cdot r_0^2 \cdot l = \sigma \cdot l$

largo de interacción  $\sigma$  sección eficaz

# part.  $\rightarrow \frac{N}{V} = \rho$  densidad del gas  $\rightarrow \frac{1}{SV} = \rho$

si hay un choque en todos  $SV$  es  $N=1$

$l$  es la distancia promedio recorrida entre dos choques consecutivos.

$l = \frac{V}{N \cdot \pi \cdot r_0^2} = \frac{1}{\rho \cdot \pi \cdot r_0^2}$

exacto  $\frac{1}{\rho} = \pi \cdot r_0^2 \cdot l$   
aprox.  $\frac{1}{\rho \cdot r_0^2} \approx l$

La teoría cinética como la hemos presentado vale cuando podemos despreciar las interacciones.  $l \gg d \gg r_0 \Rightarrow l \gg r_0$

$\frac{1}{\rho \sqrt{3}} d$   
 $(SV)^{1/3} = d$   
 $\frac{d^3}{r_0^2} \sim l \rightarrow l \sim \left(\frac{d}{r_0}\right)^2 d$

$l$  es la escala de longitud que nos permite evaluar si las aproximaciones usadas son consistentes



dimensión típica de la separación entre partículas

si  $d \gg r_0 \Rightarrow l \gg d \gg r_0$   
Los choques son poco frecuentes: es un gas ideal

obs.  $r_0$  podría ser  $2r$   $2r \uparrow \downarrow r$