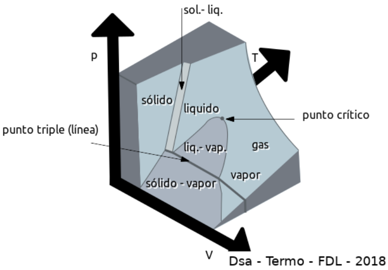
# Resumen de Termodinámica, 5 v0.1




Video de apoyo al libro

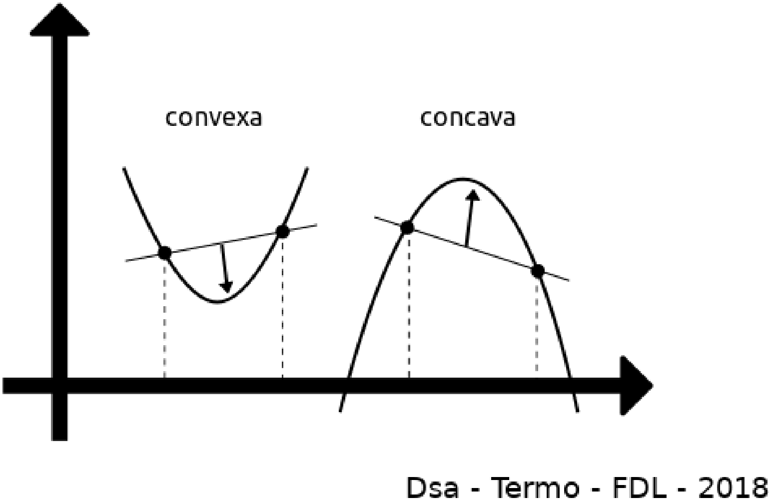
`http://termo.red/libro/`

© Diego Saravia

`mailto:dsa@ututo.org`

# 5.2.- Cóncavo, convexo

- Una función es convexa si el segmento que une dos puntos cualesquiera de la gráfica de la función, siempre queda por arriba de la función.
- Es cóncava si queda por debajo.




# Convexa y Cóncava

# 5.4.- Sistemas simples

# 5.5.- $S_U()$, crece

- $\hookrightarrow$ Dado $\Delta S_g \geq 0$, entonces en un sistema aislado $\Delta S \geq 0$.
- $\hookrightarrow$ Restringimos nuestra termodinámica a casos de $T > 0$, nuestros métodos de cálculo siempre la dan como positiva.
- $\hookrightarrow$ Por lo tanto, dado que $\Delta U = T\Delta S$, $S_U()$ es creciente.

# 5.6.- Conc. de $S_{UV}()$ y est.

Sería extraño un mundo donde:

- Al comprimir un sistema elemental en forma adiabática, éste disminuya la presión.
- O donde al ingresarle calor, a volumen constante, su temperatura baje.

**conc.**= concavidad; **est.**= estabilidad.

# 5.7.- Conc. de $S_{UV}()$ y est.

$\hookrightarrow$ La extrañeza es la inestabilidad, porque si a un cuerpo se le trasmite calor y baja su temperatura, acelerará la trasmisión del calor aumentando la diferencia de $S$.

$\hookrightarrow$ Estaríamos en un proceso con realimentación positiva, que se acelera cada vez más y que no tiende a un equilibrio.

# 5.8.- Conc. de $S_{UV}()$ y est.

- $\hookrightarrow$ La concavidad de $S_{UV}$ refleja la estabilidad.
- $\hookrightarrow$ Trabajaremos con $S_{UV}()$ en dos dimensiones y a veces nos limitamos a variar $U$, $S_U()$. $V$ se fija arbitrariamente en cualquier valor. $M$ no cambia en este curso por ahora, caso contrario debiéramos trabajar con $S_{UVM}()$.

# 5.9.- Conc. de $S_{UV}()$ y est.

- $\hookrightarrow$ En sistemas simples, hay un único punto de equilibrio. Definidos los valores de las variables $U$ y $V_i$, tenemos un sólo estado posible.
- $\hookrightarrow$ Es de equilibrio estable, no hay otro estado a donde pueda ir.

# 5.10.- Conc. de $S_{UV}()$ y est.

Imaginando fluctuaciones virtuales, $S$:

- No puede **aumentar** ni **mantenerse**. Hay un único equilibrio estable. Es un único punto de $S$ máximo. Una función $S_U()$ donde eso suceda, es inválida, o no se partió de un equilibrio.

# 5.11.- Conc. de $S_{UV}()$ y est.

- Si **disminuye**, por la $2^{da}$ ley se inicia un proceso, con variables de equilibrio distintas, que lo impulsan a **retornar**.

# 5.12.- Conc. de $S_U()$

$\hookrightarrow$ Tenemos dos subsistemas idénticos en equilibrio, cada uno con la misma relación $S_U()$.

# 5.13.- Conc. de $S_U()$

- $\hookrightarrow$ En un sistema aislado $\Delta S_g \geq 0 \implies \Delta S \geq 0$.
- $\hookrightarrow$ En en el equilibrio la entropía del sistema total es $S_{Tot,U}() = 2S_U()$ y la energía total es $2U$.

# 5.14.- Conc. de $S_U()$

- $\hookrightarrow$ Perturbamos el sistema, transfiriendo una cantidad de energía $\Delta U$, de un subsistema a otro (la energía total por lo tanto no cambia).
- $\hookrightarrow$ La entropía total va a cambiar de valores iniciales “0” a los de desequilibrio $d$.

# 5.15.- Conc. de $S_U()$

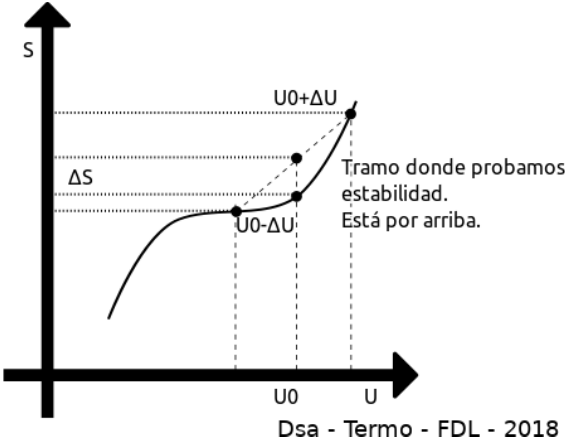
$\hookrightarrow$ Así:

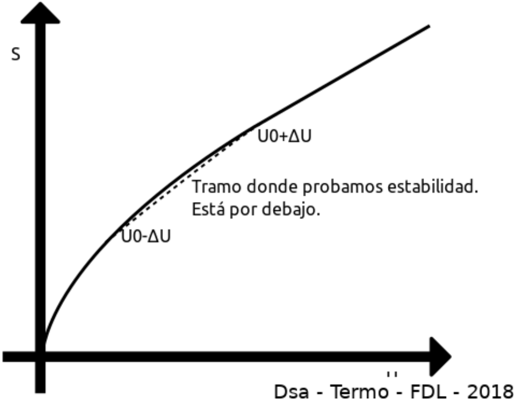
$$S_{Tot,0} = 2S_U(U_0)$$

$$a \quad S_{Tot,d} = S_U(U_0 + \Delta U)$$

$$+S_U(U_0 - \Delta U)$$

$\hookrightarrow$ Veremos qué implica para cada forma imaginable de $S_U()$ (no todas posibles).




En los gráficos de $S_U()$, tenemos:
curva con zona convexa, y otra cóncava.
Si $S_U()$ en el intervalo de interes fuera:

# 5.17.- Conc. de $S_U()$

**Convexa, hueco: .**

- $\hookrightarrow$ El sistema se divide en dos. Apareceran fases, dado que aumentaría $S$.
- $\hookrightarrow$ $S$ en el perturbado es mayor que en el inicial. Se consolida la división.
- $\hookrightarrow$ Nunca hubo equilibrio estable en el interior de esa zona. Sería hueca. Virtualmente una línea.

# 5.18.- Conc. de $S_U()$

**Lineal:** .

- $\hookrightarrow$ $S$ sería la misma para un estado intermedio, que en una división en “fases” con una proporción dada de cada una. Todas son posibles.
- $\hookrightarrow$ Estaría en equilibrio indiferente.
- $\hookrightarrow$ El equilibrio es estable y único, no indiferente. No puede ser realmente lineal. Nunca estuvo en esa zona.

# 5.19.- Conc. de $S_U()$

**Cóncava:** .

- $\hookrightarrow$ Un sistema que en una parte aumente $U$ y en otra la baje, disminuiría $S$.
- $\hookrightarrow$ Si hay una fluctuación de éste tipo, retornará de inmediato (ley 2). El equilibrio único es estable ante la perturbación.
- $\hookrightarrow$ No tiene fases.

# 5.20.- Fluctuaciones

- $S$ **¡puede fluctuar!**. No es que $S$ nunca disminuye, es que si disminuye el equilibrio se restituye aumentando de nuevo. $S$ siempre aumenta en sistemas aislados entre **estados de equilibrio**. **Las fluctuaciones no lo son.**
- Podemos calcular $S$ en algunos estados de no equilibrio con las fluctuaciones.

# 5.21.- $S_U()$ con fases

Como vimos los sistemas simples $S_U()$ pueden tener dos tipos de regiones:

- **Cóncava:** es un sistema elemental
- **Huecos:** se separa en fases, quedando esa región como recta virtual.

# 5.22.- $S_U()$ con fases

- $\hookrightarrow$ Toda porción convexa de la curva $S_U()$ es inexistente en la realidad.
- $\hookrightarrow$ Cada fase está en una proporción. $S_U()$ es una línea recta.

# 5.23.- $S_U()$ con fases

- La región faltante suele responder a una curva teóricamente convexa. Al llegar al intervalo hueco el sistema se divide en dos. Cada fase es representada por un extremo del intervalo inexistente.
- Sistemas con algún impedimento (pared virtual) podrían no dividirse. A veces, catalizadores hacen avanzar el proceso.

# 5.24.- $S_U()$ con fases

$\hookrightarrow$ El estado "global" es un promedio ponderado de las características de los extremos. No hay sustancia alguna representada en ese punto.

# 5.25.- $S_U()$ con fases

- $\hookrightarrow$ Es la explicación de la existencia de las fases.
- $\hookrightarrow$ Un sistema con fases tiene más entropía que uno sin fases, en las mismas condiciones.

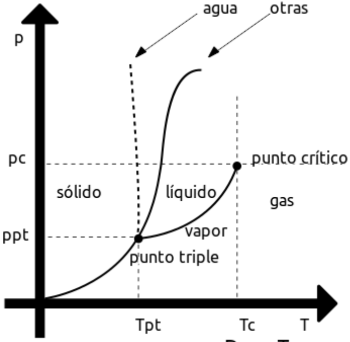
# 5.26.- $S_U()$ con fases

- $\hookrightarrow$ El sistema dividido es estable.
- $\hookrightarrow$ $S_U()$ de cada fase es cóncava para su lado y no hay nada para el otro.
- $\hookrightarrow$ $S_U()$ del conjunto es lineal.
- $\hookrightarrow$ No hay inestabilidad, hay una sola configuración real posible.
- $\hookrightarrow$ Las propiedades de cada fase las da cada extremo, y su proporción las condiciones de configuración del sistema.

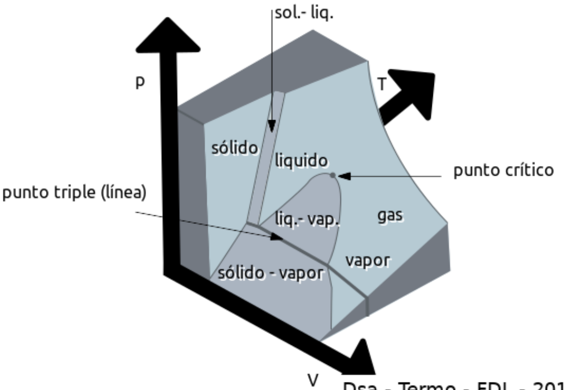
# 5.27.- $S_U()$ con fases

En las figuras:

- Estados y fases, $p - T$. Los "huecos" son líneas frontera en $p$–$T$.
- Y son áreas de combinación lineales en $p$–$V$–$T$,




Dsa - Termo - FDL - 2018




Dsa - Termo - FDL - 2018

# 5.29.- Conc. de $S_{UV}()$

- $\hookrightarrow$ Podemos tener un espacio de estados de equilibrio de $r+2$ dimensiones $(S, U, V_i)$, con $i \leq r$. Con 3 dimensiones, pensamos en una superficie $S(U, V)$.
- $\hookrightarrow$ La condición de estabilidad global es que la superficie $S$ este toda debajo de sus planos tangentes (definición de concavidad).

# 5.30.- Conc. de $S_{UV}()$

- $\hookrightarrow$ De predecirse zonas convexas, el sistema se dividirá allí en fases.
- $\hookrightarrow$ En las zonas cóncavas tenemos un sistema elemental.

# 5.31.- Sistemas compuestos

# 5.32.- $S()$

- $\hookrightarrow$ $S_{Total}()$ es la suma de las $S()$ de los subsistemas simples que los componen. Así definimos la entropía.
- $\hookrightarrow$ $S()$ ya no tendrá los $U$ y $V$ de un sistema simple, sino que incorporará las variables de todos los subsistemas simples que integran el sistema.

# 5.33.- $S()$

$\hookrightarrow$ Según las paredes existentes, algunas de las $U$ y $V$, de un subsistema simple incluído, tendrán relaciones vinculantes con las de otro subsistema.

# 5.34.- $S()$

Por ejemplo con una pared diaterma entre dos sistemas aislados, las ganancias de $U$ de un sistema serán las pérdidas de otro.

# 5.35.- $S()$ en sis. ais. compuestos

$\hookrightarrow$ En la función $S()$ de un sistema compuesto, conviene reemplazar algunas de las variables por sus relaciones, y tomar nota de lo que queda constante.

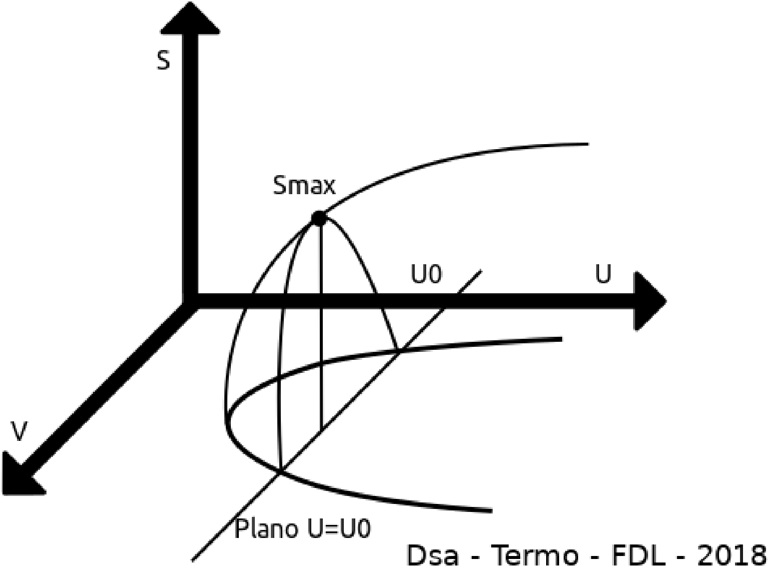
$\hookrightarrow$ Podemos escribir $S()$ como una función de lo que realmente pueda cambiar.

# 5.36.- $S()$ en sis. ais. compuestos

- $\hookrightarrow$ $S(X_1 \ldots X_i \ldots X_n)$, donde las $X$ son algunas de las $U$ o las $V$ de los componentes.
- $\hookrightarrow$ En sistemas compuestos aislados la $U$ total es constante, junto con las $U$ que queden en la expresión.

# 5.37.- $S()$ en sis. ais. compuestos

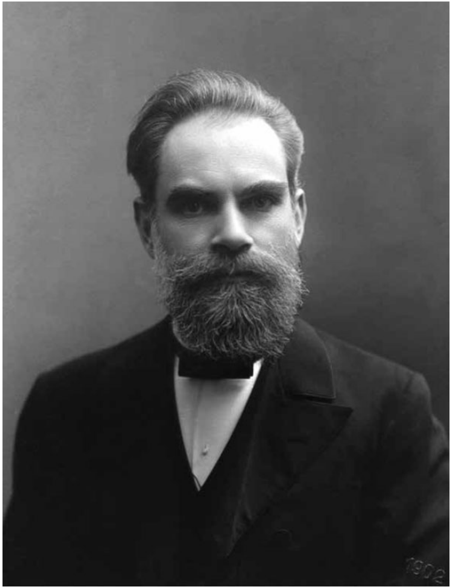
- $\hookrightarrow$ Así $S$ tiene máximo, o región máxima, donde está el o los estados de equilibrio estable, con la entropía máxima.
- $\hookrightarrow$ Por cada pared libre queda una variable a maximizar.




En la figura, una sóla variable libre $V$, fijando $U_0$ en un sistema aislado.

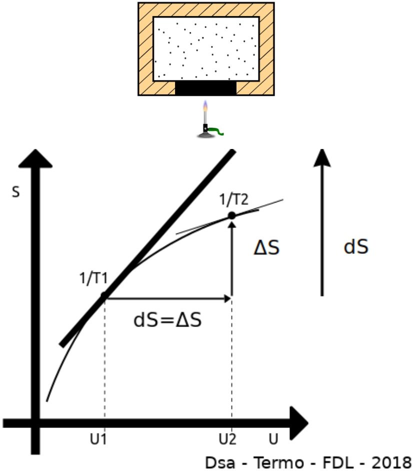
# 5.39.- $S()$ en sis. ais. compuestos

- $\hookrightarrow$ La función $-S()$, en sistemas aislados compuestos, puede reemplazar a la altura de los sistemas mecánicos, en las metáforas sobre estabilidad.
- $\hookrightarrow$ Sirve como candidata a función de Liapunov (teoría de estabilidad de sistemas dinámicos). Para muchos sistemas se demuestra que lo es. Sin contraejemplos.




Aleksandr Liapunov

# 5.41.- $T_{UV}()$ crece en $U$ a $V$ cte.




Pendiente: $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}$

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

$$T > 0, \;\; dV = 0$$

Por la concavidad:

$$\begin{array}{cccccc} \uparrow & dS & = & \frac{1}{T_1} & dU & \uparrow \\ \uparrow & \Delta S & & & \Delta U & \uparrow \end{array}$$

$$\frac{\Delta S}{\Delta U} < \frac{dS}{dU} = \frac{1}{T_1}$$

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \implies T_2 > T_1$$

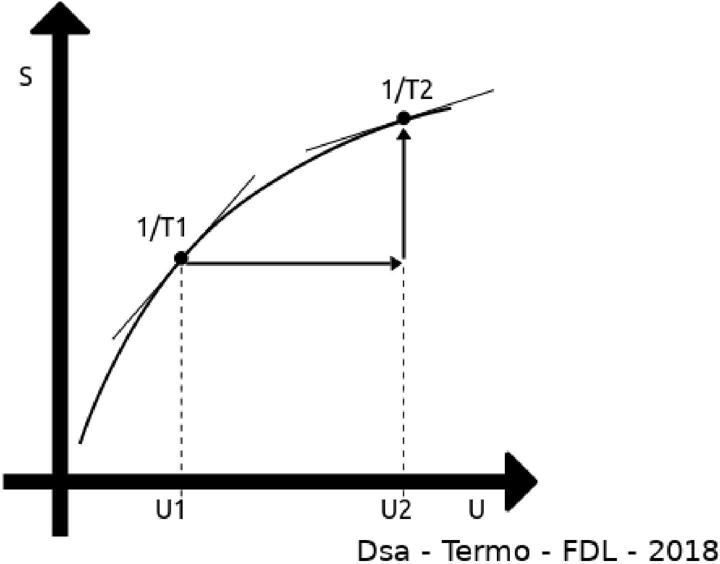
# 5.42.- $T_{UV}()$ crece en $U$ a $V$ cte.

$\hookrightarrow$ Mantenemos constante $V$, o sea $dV = 0$ y aumentamos $U$, o sea $dU > 0$. En estas condiciones ingresa calor $dU > 0$ y no entra ni sale trabajo, $dV = 0$.

$\hookrightarrow$ Como $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ $S$ aumenta con $U$ y siempre $T > 0$.

# 5.43.- $T_{UV}()$ crece en $U$ a $V$ cte.

- $\hookrightarrow$ Por la concavidad, y usando $\Delta$ y no $d$ para las variables que cambian, $S$ debe aumentar menos que la recta tangente, con $\Delta U$ creciente.
- $\hookrightarrow$ Entonces $\frac{1}{T}$ debe decrecer con $U$, y como $T > 0$, $T$ debe crecer con a $U$ a $V$ constante.
- $\hookrightarrow$ Si ingresa $Q$, sin otra acción, $T$ aumenta.




Una $S_U()$ posible. Líneas tangentes en dos puntos.
Pendiente: $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}$, $T_2 > T_1$

# 5.45.- $p_{VS}()$ decrece en $V$ a $S$ cte.

$\hookrightarrow$ En el plano tangente a $S_{UV}()$ si mantenemos constante $S$, con $dS = 0$, y aumentamos $V$, $dV > 0$, egresa trabajo y no entra ni sale calor.

$\hookrightarrow$ Como $dU = TdS - pdV$, al ser $dS$ cero, $dU = -pdV$.

# 5.46.- $p_{VS}()$ decrece en $V$ a $S$ cte.

- $\hookrightarrow$ Por la concavidad y usando $\Delta$ y no $d$ para las variables; $\Delta U + p\Delta V$ debe decrecer, dado que la relación no es una recta, es cóncava.
- $\hookrightarrow$ Manteniendo los valores de $\Delta U$ y $\Delta V$, en la misma relación que los diferenciales $dU$ y $dV$. $p$ debe decrecer al aumentar el volumen. Sentido común.

# 5.47.- $p_{VS}()$ decrece en $V$ a $S$ cte.

- $\hookrightarrow$ Fijamos $U = 1$, $V = 1$ y $p = 1$.
- $\hookrightarrow$ Cambiamos $V$ en $dV = 0{,}1$. Para que $dS = 0$, en la línea recta tangente a $S_{UV}()$, representada por $TdS = 0 = dU + pdV$ cambiamos $U$ en $dU = -pdV = -0{,}1$.
- $\hookrightarrow$ Ahora, si cambiamos $V$ en un valor mayor de $\Delta V = 0{,}5$, para que $\Delta S = 0$, sobre la recta, debemos cambiar $U$ en $\Delta U = -0{,}5$.

# 5.48.- $p_{VS}()$ decrece en $V$ a $S$ cte.

$\hookrightarrow$ Pero sabemos que no es una recta, porque la función $S$ es cóncava.

$\hookrightarrow$ Entonces en realidad la suma debe ser menor, por ejemplo, supongamos que disminuye a $-0{,}2$.

$\hookrightarrow$ La única forma de que esto pase es que $p$ cambie.

# 5.49.- $p_{VS}()$ decrece en $V$ a $S$ cte.

- $\hookrightarrow$ Entonces si $\Delta V = 0{,}5$, y $\Delta U = -0{,}5$ y la suma cae en 0,2;
  $-0{,}2 = -0{,}5 + 0{,}5\,p$
  $p = \frac{0{,}3}{0{,}5} = \frac{3}{5}$
- $\hookrightarrow$ $p$ pasa de 1 a $\frac{3}{5}$.
- $\hookrightarrow$ Es decir $p$ se achica con $V$ a $S$ constante.

# 5.50.- Principio de Le Chatelier

$\hookrightarrow$ Los dos últimos desarrollos son parte del “Principio de Le Chatelier”, y están vinculados con la estabilidad de los sistemas y la concavidad de $S_{UV}()$. Luego completaremos la idea.

Henry Louis Le Chatelier.