



Mecànica

Estadística

2019

... unless thorough
d. M. L. Barker. 1408 Chap-
de.

MEN WANTED
for hazardous journey, small wages,
bitter cold, long months of complete
darkness, constant danger, safe re-
turn doubtful, honor and recognition
in case of success.
Ernest Shackleton 4 Burlington st.

MEN—Neat-appearing young men of
pleasing personality. between ages of
21 and 40 to work

«Se buscan hombres para viaje arriesgado. Bajo salario, frio glacial, largas horas de oscuridad total. Regreso a salvo y éxito dudoso. Honor y reconocimiento en caso de éxito».
Texto insertado en un periódico de la época en demanda de tripulación para la expedición *Discovery* encabezada por Ernest Shackleton

Bibliografía

- **Probabilidad y estadística aplicada a la ingeniería.**
D. Montgomery y G. Ruger. Limusa Wiley. 2008.
- **Probabilidad y estadística (serie Schaum).**
M. Spiegel. Mc Graw Hill. 2005.
- **Statistical Mechanics.**
R. K. Pathria , Paul D. Beale. Academic Press. 2011.
- **Statistical Mechanics.**
R. Kubo, H. Ichimura, T. Usui , y N. Hashitsume . North Holland. 1986.
- **Problems on Statistical Mechanics.**
D.A.R Dalvit, J Frastai y Ian Lawrie . CRC Press.1999.
- **Thermodynamics and Statistical Mechanics.**
W. Greiner, L. Neise , H. Stöcker y D. Rischke . Springer. 2000.
- **An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics.**
R. H. Swendsen. Oxford University Press. 2012.
- **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics.**
F. Reif . Waveland Pr Inc. 2008.
- **Física estadística.**
F. Reif . Editorial Reverté. 2010.



Guía 1

Repaso de Termodinámica





Primer principio

Si un sistema es obligado a pasar de un estado inicial a otro final, utilizando solamente transformaciones adiabáticas, el trabajo realizado es el mismo para todas las trayectorias adiabáticas que unen los dos estados.

Del primer principio de la termodinámica se deduce, por consiguiente, que existe una función de las coordenadas de un sistema termodinámico cuyo valor en el estado final menos su valor en el estado inicial es igual al trabajo adiabático que se realiza al pasar de un estado a otro. Esta función se denomina energía interna. Representando por U la función energía interna, se tiene:

$$W_{i \rightarrow f}(\text{adiabático}) = U_f - U_i$$

Cuando un sistema cuyo entorno se encuentra a distinta temperatura y sobre el cual puede realizarse trabajo experimenta un proceso, se denomina calor a la energía transferida por medios no mecánicos, y es igual a la diferencia entre la variación de energía interna y el trabajo realizado. Designando esta diferencia por Q , tenemos:

$$Q = U_f - U_i - W$$

$$U_f - U_i = Q + W$$

Que representa la formulación matemática del primer principio, en forma diferencial:

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

Problema 1.1

Considerando que la energía interna de un sistema hidrostático es función de la temperatura θ y de la presión P , deducir las ecuaciones:

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



- $\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV$
- $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V \kappa}{\beta}$
- $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P$

Ejemplo 1.1

A partir de la expresión de la energía interna de un gas ideal,

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

donde N es el número de partículas, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Determine el calor específico de un gas ideal.

Solución:

Consideremos un recipiente con un gas ideal a volumen constante, inmerso en un baño térmico a una temperatura T .

Utilizando la expresión del primer principio, tenemos

$$dU = \delta U + \delta Q$$

De la condición de volumen constante tenemos

$$\delta W = -pdV = 0$$

Por lo tanto

$$dU = C_V(T)dT$$

Para gases diluidos, el calor específico es independiente de la temperatura, por lo tanto

$$U(T) - U_0(T_0) = C_V(T - T_0)$$

Utilizando la expresión de la energía interna de un gas ideal, obtenemos

$$c_V = \frac{3}{2} \kappa$$

$$C_V = \frac{3}{2} N\kappa$$



Problema 1.2

Obtener la expresión $PV^\gamma = cte$

para un proceso adiabático de un gas ideal, donde $\gamma = c_p/c_v$

Segundo principio

- (Kelvin-Plank)

No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y la conversión de este calor en trabajo.

- (Clausius)

No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro más caliente

Problema 1.3

Demostrar la equivalencia de ambos enunciados

Entropía

La entropía de un sistema S es una función de las coordenadas Termodinámicas, cuyo cambio es igual a la integral de $\frac{\delta Q_R}{T}$, entre los estados extremos, calculada a lo largo de cualquier trayectoria reversible que una ambos estados.

$$S_f - S_i = \int_{R,i}^f \frac{\delta Q}{T}$$

Para un ciclo reversible, se tiene

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Ecuación conocida con el nombre de Teorema de Clausius.

De manera abreviada podemos expresar el segundo principio utilizando el concepto de entropía:

Para sistemas aislados tenemos

$$dS = 0, S = S_{max}$$

Para un proceso irreversible

$$dS > 0$$



Problema 1.4

Calcule la entropía de un gas ideal.

Problema 1.5

De acuerdo con la ley de Debye, la capacidad calorífica molar del diamante a volumen constante varía con la temperatura según la fórmula

$$c_V = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

Cual es el cambio de entropía, en unidades de R , de un diamante de masa iguala 1,2 gramos., cuando se calienta a volumen constante desde 10 a 350K? El peso atómico del carbón es 12 y $\Theta = 2230K$.

Problema 1.6

Utilice la expresión de la entropía de un gas ideal obtenida en el problema, 1.4 para resolver el siguiente proceso:

Imagine una caja dividida por un tabique en dos compartimientos iguales de volumen V , conteniendo cada uno 1 mol del mismo gas a la presión P y temperatura T .

- Calcule la entropía de las dos porciones de gas separadas por el tabique.
- Calcule la entropía cuando se ha eliminado el tabique divisor.
- ¿Que proceso ha tenido lugar? Si existe proceso, ¿es reversible o irreversible?.
- ¿Ha tenido lugar alguna variación de entropía? Si no hay variación, ¿por qué?.

Entalpía

Definimos una función termodinámica denominada entalpía H , mediante la expresión

$$H = U + PV$$

Problema 1.7

Calcule la entalpía de un gas ideal.



Función de Helmholtz

De manera similar definimos la función de Helmholtz F (llamada también energía libre de Helmholtz).

$$F = U - TS$$

Problema 1.8

Calcule la energía libre de Helmholtz de un gas ideal.

Función de Gibbs

La función de Gibbs o energía libre de Gibbs se define como:

$$G = H - TS$$

Problema 1.9

Calcule la energía libre de Gibbs de un gas ideal.

Relaciones de Maxwell

$$dU = TdS - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$dH = TdS + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$dF = -SdT - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$dG = -SdT + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



Las relaciones de Maxwell son muy útiles, por cuanto suministran relaciones entre magnitudes medibles y aquellas que no pueden medirse o lo son con mucha dificultad.

Problema 1.10

las propiedades de una sustancia quedan convenientemente representadas en términos de estas cuatro funciones:

Energía interna U .

Entalpía $H = U + PV$

Función de Helmholtz $F = U - TS$

Función de Gibbs $G = H - TS$.

A partir de dichas expresiones obtenga las relaciones de Maxwell.

Ejemplo 1.2

Calcule con la ayuda de la relación de Gibbs-Duhem, el potencial químico de un gas ideal.

Solución:

La relación Gibbs-Duhem implica

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu$$

O

$$d\mu(p, T) = -\frac{S(p, T)}{N}dT + \frac{V(p, T)}{N}dp$$

De acuerdo a la expresión de la entropía para un gas ideal, y a la ecuación de estado para un gas ideal, obtenemos:

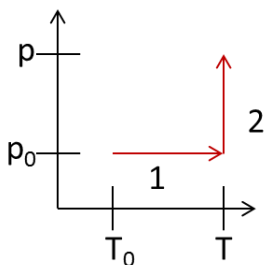
$$d\mu(p, T) = -\left(s_0k + k\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}\right)dT + kT\frac{dp}{p}$$

Podemos integrar a través de un camino arbitrario (¿por qué?), en este caso elegimos el camino que se ilustra en la figura, así

$$\mu(p, T) - \mu_0(p_0, T_0) = -\int_{T_0}^T \left(s_0k + \frac{5}{2}k\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right)dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}$$

Donde $p = p_0$ y $dp = 0$ en la parte 1 y $dT = 0$ en la parte 2.

Evaluando la integral, obtenemos:



$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu(p_0, T_0) - s_0k(T - T_0) - \frac{5}{2}kT\ln\frac{T}{T_0} \\ &\quad + \frac{5}{2}k(T - T_0) + kT\ln\frac{p}{p_0} \\ &= \mu(p_0, T_0) - kT\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p}{p_0}\right)\right\} + \left(\frac{5}{2} - s_0\right)k(T - T_0) \end{aligned}$$



Problema 1.11

Utilice la expresión de la entropía de un gas ideal

$$S(N, T, p) = Nk \left[s_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right]$$

para calcular el potencial químico de un gas ideal

Ejemplo 1.3

Calcule la energía interna de un gas de van der Waals en función de la temperatura T , el volumen V y un número constante de partículas N .

Solución:

La ecuación de estado de un gas de van der Waals es

$$\left(p + \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \right) (V - Nb) = NkT$$

Evaluamos la expresión $T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p$, para ello calculamos

$$p(N, V, T) = \frac{NkT}{V - Nb} - \left(\frac{N}{V} \right)^2 a$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{Nk}{V - Nb}$$

$$T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p = \left(\frac{N}{V} \right)^2 a$$

Utilizando el resultado anterior en la expresión

$$dU = C_v(V, T) dT + \left(T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p \right) dV$$

Obtenemos

$$dU = C_v(T) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 a dV$$

Note que el C_v es solo función de la temperatura ¿por qué?.

Integrando desde un estado inicial (T_0, p_0, U_0) , obtenemos

$$U(V, T) = U_0(V_0, T_0) + C_v(T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

En el cálculo anterior se consideró al C_v constante, ¿por qué?.



Note que el C_v es solo función de la temperatura ¿por qué?.
Integrando desde un estado inicial (T_0, p_0, U_0) , obtenemos

$$U(V, T) = U_0(V_0, T_0) + C_v(T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

En el cálculo anterior se consideró al C_v constante, ¿por qué?.

Problema 1.12

Calcule la entropía de un gas s de van der Waals .

Schrödinger

y la termodinámica de la vida



El desarrollo de la biología molecular se basa casi en su totalidad en las ideas que aportó la mecánica cuántica a la química. En mi opinión, se justifica decir que con su formulación de la ecuación ondulatoria Schrödinger es básicamente responsable del desarrollo de la biología moderna.

Linus Pauling

A medida que las experiencias con las transformaciones energéticas se fueron condensando en las leyes fundamentales de la termodinámica, una visión apocalíptica del Universo se presentaba a los ojos de la ciencia. La entropía funcionaba como una suerte de cuenta regresiva. Dado que todos los procesos llevan inevitablemente a la disipación de gradientes, tarde o temprano éstos desaparecerían. Entonces, cuando ya no hubiera desniveles ni gradientes ni heterogeneidades, ni ocurriera ningún proceso neto, el sistema alcanzaría un equilibrio. La uniformidad reemplazaría a las formas. Toda la energía útil se habría disipado. La entropía habría alcanzado un máximo y entonces el tiempo se habría detenido, ya que en el estado de equilibrio, y sin variaciones en la entropía, el tiempo dejaría de fluir. En el tiempo en el que los físicos concebían un Universo en el que todos los sistemas estaban envejeciendo, los biólogos mostraban que la evolución de la materia viva podría interpretarse por una flecha que parecía desplazarse en el sentido inverso. Los biólogos presentaron la historia de la vida proponiendo que la materia se había ido autoorganizando espontánea y progresivamente, primero formando células simples, luego organismos pluricelulares en los que más tarde las células se especializaron y formaron organismos más sofisticados y complejos.

Para los físicos de la época quedaba claramente establecida la controversia. La probabilidad de que moléculas de mayor o menor complejidad se hayan asociado en forma espontánea para formar estructuras tan complejas como una célula, además de la cuantiosa y paulatina ganancia de información por parte de los sistemas vivos, estaba en franca discrepancia con los principios establecidos por la termodinámica. Fue así que los físicos de la época restringieron la aplicación de las leyes de la termodinámica al comportamiento de los sistemas materiales inanimados. Sin embargo, a mediados del siglo XX, Erwin Schrödinger (1887-1961), una figura capital de la ciencia de esa época, aportó la solución a este problema que parecía insalvable. En un pequeño libro titulado ¿Qué es la vida?, publicado en 1944, Schrödinger intentó agrupar conceptos fundamentales de la física, la química y la biología. Hizo notar que en los organismos vivos conviven dos procesos esenciales: la generación de orden a partir de orden y la generación de orden a partir de desorden. Con “orden a partir de orden” Schrödinger intenta explicar la capacidad de los organismos de producir réplicas de sí mismos e incluso de generar variaciones heredables. Schrödinger creía que el gran orden que reina en la materia viva estaba regido por información almacenada en un **código**. Suponía que algún tipo de **crystal aperiódico** era el sustrato físico que permitía almacenar esa información y sobre el que podían tallarse las pequeñas variaciones que posteriormente resultarían heredables

Una década más tarde, Watson y Crick describieron la estructura del DNA, una macromolécula que reúne muchas de las condiciones anticipadas por Schrödinger, necesarias para almacenar la información genética. La otra idea de Schrödinger, “orden a partir de desorden”, aunque igualmente anticipadora, no fue bien comprendida. Schrödinger se basó en la observación para entonces irrefutable de que los sistemas vivos están alejados del equilibrio. Schrödinger reconoció que los sistemas vivos son constantemente atravesados por flujos de materia y energía. Por lo tanto, concluyó que para comprender los balances energéticos que existen en estos sistemas abiertos se debe considerar un sistema más amplio: el sistema biológico debe considerarse junto con su entorno. Un sistema biológico se mantiene vivo en su estado organizado tomando energía del ambiente y procesándola a través de su eficiente maquinaria química. Ésta acopla las sucesivas transformaciones energéticas a la producción de trabajo útil, lo que le permite ejercer las diferentes funciones celulares y así mantener su organización interna. Durante estos procesos, las células devuelven a su entorno energía disipada que consiste en calor y otras formas que rápidamente se distribuyen en el ambiente aumentando su desorden y entropía. Así, los organismos vivos ganan orden interno a expensas de generar desorden en su ambiente. La nueva perspectiva del no equilibrio propuesta por Schrödinger reconcilió en parte la autoorganización biológica con la termodinámica. Quienes intentaban estudiar los organismos vivos desde un punto de vista fisicoquímico adecuaron los modelos biológicos a modelos de sistemas en estado estacionario. Mientras que un sistema en equilibrio mantiene su constancia por la ausencia de procesos, un sistema estacionario se mantiene porque existen procesos balanceados. Los conceptos formulados sirven para explicar cómo un sistema ordenado, dotado de información, se sostiene en el tiempo, pero no dicen mucho acerca de cómo estas estructuras pudieron aparecer por primera vez y evolucionar. Las intuiciones iniciales de Schrödinger que llevaron a buscar respuesta a los problemas biológicos en sistemas alejados de los equilibrios una vez más resultaron correctas.

Bibliografía:

E. Schrödinger. ¿Qué es la vida?. Barcelona 1983.

D. Lerié y J. Wasgenberg. Termodinámica de la evolución biológica. Investigación y Ciencia 30, 102 (1979).



THERMODYNAMICS
II: the heat goes out!!!

Close the windows
you're
Letting the cold
i...