

TERMODINAMICA

tareas: <http://www.fisica.uhain.mx/personales/bayer/>
(o Google "dennis bayer")

temario y referencias

Parte 1: Conceptos básicos

I) Introducción; Propósito:

Propósito de la termodinámica: descripción de sistemas de muchas partículas (10^{23} , típicamente)
Gases, líquidos, cristales, estrellas, universo... sistemas macroscópicos

Y en particular, estudiar los procesos de transferencia de energía (calor, trabajo, calor) entre cuerpos macroscópicos.

Más adelante en progreso: Física estadística
(base microscópica)

Enfoque Este curso

termo. clásica de equilibrio
macroscópica

a) Definir cantidades físicas, "cantidades de estado" o "variables de estado" que caracterizan un sistema macroscópico

V, T, N, U, \dots

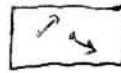
Ventaja: pocas (3-5...)

b) Relacionar estas cantidades entre sí:

válidas para cualquier sistema en equilibrio

desventajas específicas (gases, líq., cristales...)

- por leyes axiomáticas de la termo (básicas)
 - ley de la energía
 - ley de la entropía...
 - (pero no es suficiente, intuitivamente meca y eléctrico)
- por ecuaciones de estado:
 - con fenomenológicas, empíricas, experimentales en la mayoría de los casos.



$\{x_i, p_i\}$

variables microscópica (para cada partículas)

muchos

postulados fundamentales (axiomas)



Ecuaciones de estado

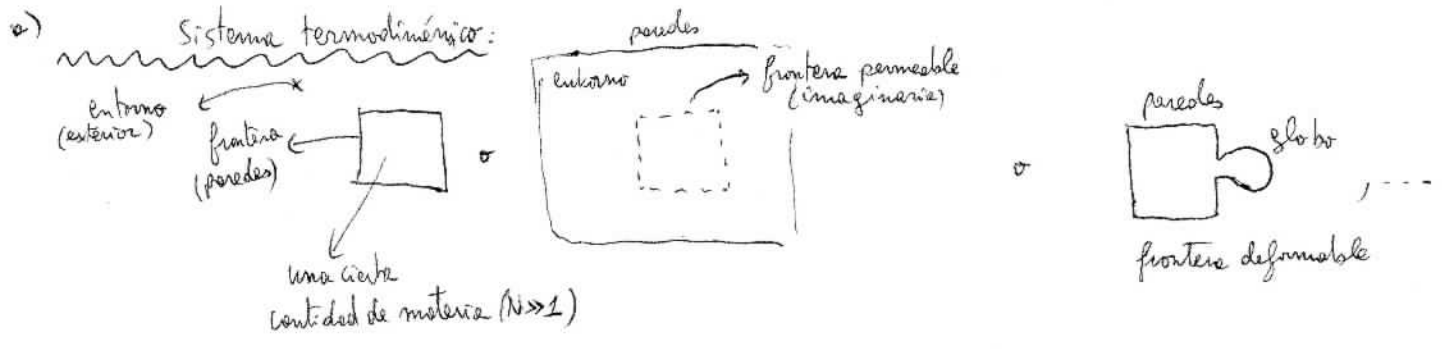
power explicativo y predictivo ^{sobre} de las propiedades macroscópica de la materia, partiendo de una descripción microscópica.

La termodinámica clásica macroscópica no puede explicar porqué una ec. de estado describe un sistema particular.



TCE, no ve el mundo microscópico

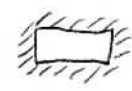
II) Sistemas termodinámicos y cantidades de estado



b) Tipos de sistemas: (depende de la frontera)

• Sistemas aislados: no intercambian energía y materia con el exterior

$E = \text{cst}$
 $N = \text{cst}$
 $V = \text{cst}$



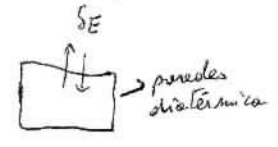
paredes adiabáticas → no puede intercambiar calor (sin interacción con el exterior) (termodinámico)

rigidos → no puede intercambiar trabajo

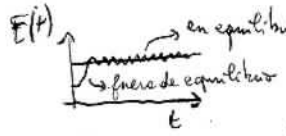
• Sistemas cerrados:

$N = \text{cst}$
 $(V = \text{cst} \text{ o } V \neq \text{cst})$
 $E \neq \text{cst}$

fluctúa alrededor de $\langle E \rangle$ en equilibrio
 Caracterización de estas fluctuaciones: no es el propósito del curso sino de "Física Estadística"



ejemplo:



• Sistemas abiertos:

fluctuaciones poro fácil de entender en este caso, quizás.

$E \neq \text{cst}$
 $N \neq \text{cst}$
 $(V = \text{cst} \text{ o } \neq \text{cst})$



$\delta N : N = \langle N \rangle + \delta N(t) \rightarrow$ muy pequeñas poro sistemas $N \gg 1$
 (comparado con $\langle N \rangle$) pero propiedades macroscópicas de los sistemas termodinámicos.

si $N(t) \neq \text{cst}$ pero $\langle \delta N(t) \rangle = 0$: no hay flujo neto equilibrio
 si $N(t) \neq \text{cst}$ y $\langle \delta N(t) \rangle \neq 0$: flujo neto (inflar un globo)

c) Cantidades de estado
 σ : (Variables de estado)

cualquier cantidad macroscópica que describa el sistema -
 E, V, N, T, P, S, \dots (viscosidad, μ , χ (compresión primitiva) ...)
 no $\{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \}$ → partículas i

x cantidades de estado extensivas: aditivas ($\propto N$) o \propto Masa.
 ex: V, E, S



$V = V_{\text{liq}} + V_{\text{aire}} + V_{\text{vapor}}$

x cantidades de estado intensivas: independiente de N o M .
 densidad, índice de refracción, P, T

Se pueden definir localmente, pueden variar en el espacio
 - P en la atmósfera
 - P en el océano

aquí: mayoritariamente, cst en el espacio.

III) Equilibrio y temperatura (ley cero de la termodinámica):

a) Estado de un sistema:

Se define por un conjunto particular de valores de sus variables termodinámicas.

N.B. 1) como cada variable describe el sistema como un todo (microscópico), en general son constantes en el espacio.

2) Las variables pueden variar (lentamente en el tiempo). Ej: pongo una botella a tiempo en el refrigerador: se va a enfriar poco a poco.

Estado de
b) Equilibrio:


Cada variable tiene un único valor.

Este valor no cambia en el tiempo.

c) Procesos casi-estáticos y no casi-estáticos: un proceso \equiv un cambio de estado

proceso no casi-estático: Ejemplo 1) expansión muy rápida de un gas:

Est. term. eq. $\leftarrow E_1$  P_1, V_1

No es un estado termodinámico \leftarrow 

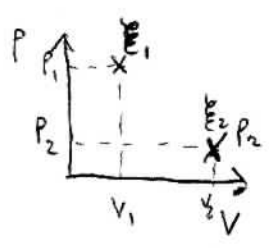
Est. term. eq. $\leftarrow E_2$  P_2, V_2

no casi-estático \Rightarrow irreversible

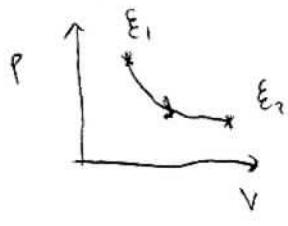
\rightarrow no hay un único valor

$E \neq \text{const}$; $P \neq \text{const}$ ($P(\vec{r}) \Rightarrow$ teoría hidrodinámica necesaria) además $\partial_t P(\vec{r}) \neq 0$

Terminología \neq según libros. Algunos, "reversible" = "casi-estático". Atm, hacemos una distinción



binca de E_1 o E_2 sin pasar por otros estados termodinámicos.




para de E_1 o E_2 por una os de otros estados $V_2 < V < V_1$.

proceso casi-estático: Ejemplo 2) expansión muy lenta de un gas con el piston

(SV tan pequeña que se comprime que el gas se acomoda inmediatamente al cambio de volumen)

3) Llenado lento de un recipiente vacío:

 SN muy lento casi-estático (per. irreversible)

proceso que pasa por estados de equilibrio es una aproximación: otras palabras "casi-estático" / "casi-reversible"

c) Temperatura y ley cero:

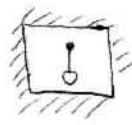
T: descomoda en mecánica y electrodinámica, es una cantidad de variable estado especial para la termodinámica.

origen conceptual: ¿que hacer en mecánica con $\vec{F} \neq -\vec{\nabla}V$? Ejemplo: fricción

pendulo aislado



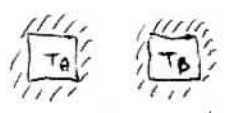
pendulo $E_0 = K_0 + E_p^{(0)}$ ($t=0$)



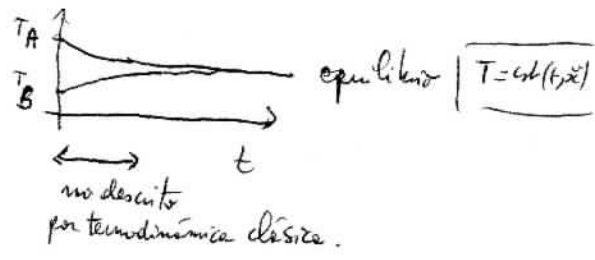
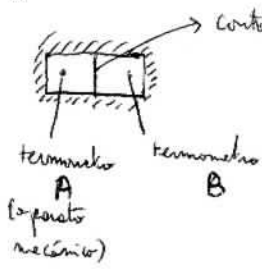
($t \rightarrow \infty$) $E_{pendulo} = 0$ Desde que E_0 ?

Em calor: simula a calentur la barrita.

clásicamente
 T se define mediante un proceso (\neq definición matemática precisa de la física estadística microscópica)



2 estados E_1, E_2 distintos



Los 2 sistemas pueden ser cerrados en vez de aislados.

La ley cero es una definición de la temperatura:

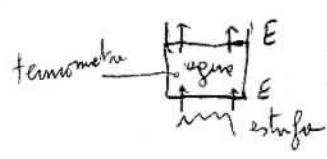
Definición de la temperatura: Variable intensiva que es igual en 2 sistemas en contacto, en equilibrio, sin importar la forma y ubicación de este contacto

Otra definición de la ley 0:

"Cuando el contacto térmico entre A y B provoca que B se caliente ($T \uparrow$) y A se enfríe ($T \downarrow$), sin importar donde esté este contacto, entonces no hay proceso que pueda calentar A y enfriar B que no involucre un trabajo".

⚠ "Estado equilibrio" $\not\leftrightarrow$ "Estado estacionario"

\Rightarrow si
 $\not\Leftarrow$ No: hay estados estacionarios que no son de equilibrio.



neto
 flujo de calor (recibe y radia calor).
 \hookrightarrow no está en equilibrio.



\hookrightarrow propiamente $T = T(\vec{r}, t)$

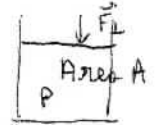
IV) Presión; Ecuación de estado:

$$N_A = 6.02 \dots 10^{23} = \frac{1g}{1u} \rightarrow (\approx \text{masa de un protón o neutrón})$$

$$1u = \text{unidad de masa atómica} = \frac{\text{masa de 1 átomo de } ^{12}\text{C}}{12}$$

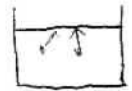
a) Presión:

en términos mecánicos: $p = \frac{F_{\perp}}{A}$ $[P] = \text{N m}^{-2} = \text{Pa}$



\rightarrow fuerza que un átomo i ejerce sobre A.

en términos microscópicos:



$$\sum \vec{f}_i = \vec{F}_i = -\vec{F}_{\perp}$$

\hookrightarrow fuerza que el sistema ejerce sobre A

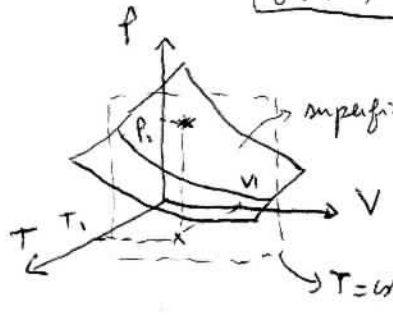
b) Ecuación de estado:

relación entre variables independientes y la temperatura:

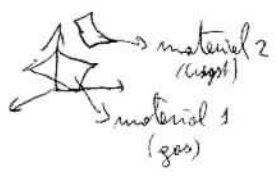
$$f(x, y, T) = 0$$

Por ejemplo: P, V (Masa fija, o N fijo)

$$f(P, V, T) = 0$$



empírico. Usualmente se encuentra por los experimentos.
 • no forma analítica simple en general.
 • aplica solamente a los estados de equilibrio.



f(x, y, z) depende de las interacciones mutuas entre ellos

c) Ejemplos:

gas ideal: (distinto)

$$pV = nRT$$

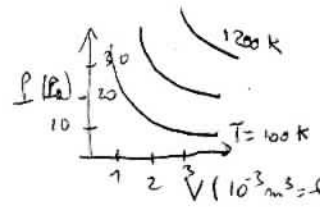
↳ # de mol de un gas

$$R = 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$pV = N k_B T$$

↳ # átomos:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$



Isotermas: (pV = const)

Isobar: (P = const) $\frac{V}{T} = \text{const}$ o $V = T \cdot \text{const}$

gas reales: * Expansión de Taylor (polinomial) en alguna cantidad.

expansión en la presión

$$pV = N k_B T + B(T) p + C(T) p^2 + \dots$$

expansión del Virial

↓
primer coeficiente del virial

expansión en la densidad $\frac{N}{V}$:

$$pV = N k_B T + B'(T) \frac{N}{V} + C'(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots$$

también expansión del Virial.

* Ec. de Van der Waals:

(i) GI: $T \rightarrow 0 \Rightarrow V \rightarrow 0$: imposible porque hay el volumen de las partículas.

$$V \Rightarrow V - Nb$$

(ii) Interacciones entre partículas: esencialmente atractivas.



$$p_{GR} < p_{GI}$$

$$p_{GI} = p_{GR} + p_0$$

$$p_0 = F_A = \frac{V}{\sigma_0} \epsilon \rho^2 = \frac{V}{\sigma_0} \rho^2 \beta \epsilon_0$$

$$\beta = \frac{N}{V} = \frac{1}{\sigma_0^3}$$

empíricamente; se supone $p_0 = a \left(\frac{N}{V}\right)^2$

$$P_{GI} V_{GI} = n k_B T$$

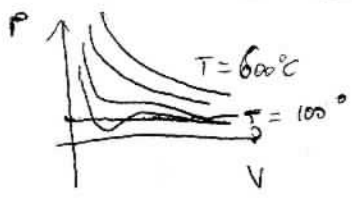
$$\Rightarrow \left(P + \frac{n^2 a}{V} \right) (V - Nb) = n k_B T$$

Ec. Van der Waals (aprox.)

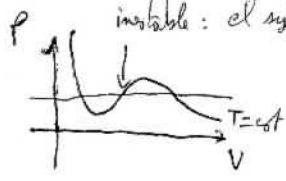
despejando P:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

$$\Rightarrow \text{imposibilidad: } K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$$



instable: el sistema se comprime a volúmenes menores.



hay un error:

- 1) a T (y N) est. un gas no puede tener 3 volúmenes de equilibrio!
- 2) Aun mas: P puede ser < 0 si T demasiado chico! (presión interna demasiado alta: hay que tomar en cuenta otras potencias de g)

esta ecuación es mucho mejor que la que parece.

Indicador de un cambio de fase (transición liq/gas).

$T \rightarrow \infty$
 $\frac{N}{V} \rightarrow 0$ } recuperamos el gas ideal.

c) Diferenciales exactos (e inexactos):

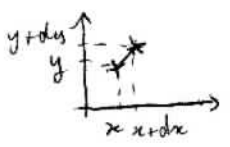
suponemos una ec. de estado:

$$z = f(x, y)$$

ejemplo: $P = f(V, T)$ (N fijo).

* diferenciación:

$$dz = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$



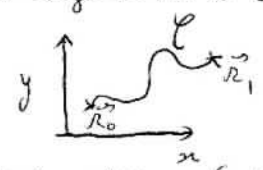
Notación:

$$\vec{r} \equiv \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$\vec{\nabla} f = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \end{pmatrix}$$

$$df(\vec{r}) = \vec{\nabla} f(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

* integración a lo largo de una curva arbitraria:



$$f(\vec{r}_1) - f(\vec{r}_0) = \int_C df = \int_C \vec{\nabla} f(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

si parametrización $\vec{r}(t), t \in [0, 1], \vec{r}(t=0) = \vec{r}_0, \vec{r}(t=1) = \vec{r}_1$

$$f(\vec{r}_1) - f(\vec{r}_0) = \int_0^1 dt \vec{\nabla} f(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{r}}{dt}$$

* diferencial total: Si y solo si

$\int dz$ no depende del contorno (suma de los extremos)

def general: $dz = \vec{F} \cdot d\vec{r}$ (forma dif.)

x [?] Cuando una diferencial es exacta?

Analogía con la mecánica:

$$dz = \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

\uparrow trabajo \downarrow fuerza \swarrow posición (espacial) del punto de aplicación de \vec{F}

independiente del camino si $\vec{F}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \phi(\vec{r})$ $[\phi(\vec{r}) = -V(\vec{r})]$

↳ no muy práctica (tenemos que integrar)

$\exists \phi / \vec{F} = \vec{\nabla} \phi$ si y solo si $\vec{\nabla} \times \vec{F} = 0$

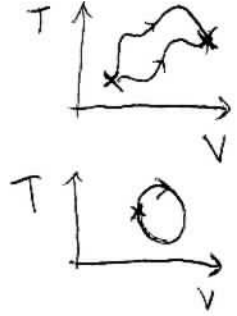
en 2 dimensiones: $\vec{\nabla} \times \vec{F} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \end{pmatrix}$

$\Rightarrow \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial F_x}{\partial y}$

regresando a nuestro problema $\vec{F} = \vec{\nabla} \phi$

$\Rightarrow \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial x}$: la diferencial es exacta si ϕ es totalmente diferenciable.
derecho de intercambio de derivadas (ver después: relaciones de Maxwell)

implicación en termodinámica: transformación reversible (que pasan por estados de equilibrio)



EE de estado \rightarrow el valor de los variables de estado (P, por ejemplo) es independiente del proceso que seguimos para llegar a este estado.

$\oint dP = 0$
 $\oint dz = 0$
 \downarrow
 cualquier variable de estado.
 \rightarrow vale sólo para cualquier variable de estado: dP, dU, dS, dT, \dots
 Sin diferenciales totales (pero no dW, dQ)