

# Clase 1: Repaso de Termodinámica según Física General II

El desarrollo de la termodinámica estuvo íntimamente relacionado con el desarrollo de máquinas térmicas en la revolución industrial, es por eso por lo que, en muchos libros se presenta un enfoque plagado de comentarios y leyes basadas en las mismas.

Numerosos conceptos, como por ejemplo el calor, han ido evolucionando y sin embargo las diferentes ideas aun conviven en nuestro cotidiano.

En esta materia integraremos los conocimientos previos, ya sea los trabajados en Física General II como los intuitivos y cotidianos en busca de deconstruirlos e integrarlos a un formalismo que nos permita estudiar sistemas con creciente grado de complejidad desde el punto de vista macroscópico. Posteriormente utilizando la mecánica Estadística daremos un fundamento microscópico a la termodinámica. Centraremos la atención en primera instancia en las propiedades de equilibrio para luego extendernos a sistemas fuera del equilibrio y los fenómenos de transporte.

Comenzando desde la visión macroscópica, la Termodinámica es una de las teorías de la Física de mayor simplicidad que abarca una gran variedad de fenómenos naturales, y en la centraremos la atención en las siguientes clases. Su formulación, a diferencia de Física General II, será en base a postulados que fueron propuestos por Callen. Esta nos permitirá dar respuesta a problemas con una creciente complejidad mediante un número reducido de grados de libertad.

## Definiciones

Muchas veces nos encontramos con la siguiente definición:

“La Termodinámica es el área de la Física que estudia la relación entre el calor, el trabajo y la energía”

Otra opción: “La Termodinámica es la teoría que abarca aspectos del comportamiento macroscópico no cubiertos por la mecánica o la electrodinámica”

En este curso preferimos comenzar planteando: “El problema central de la termodinámica es predecir **el estado** al que evoluciona un **sistema físico compuesto** cuando se remueve una **ligadura interior**”

Esta propuesta nos obliga a pensar a que nos referimos con:

**Sistema** es la porción particular del universo en la cual estamos interesados. De esta forma, llamaremos **ambiente o entorno** a lo que se encuentra en el universo fuera de las fronteras de nuestro sistema. Estas fronteras pueden ser reales o ideales.

### “Sistema físico compuesto”

Un **sistema simple**: es un sistema macroscópicamente homogéneo, isotrópico, con composición química definida y suficientemente grande como para poder desprestigiar efectos de superficie. Adicionalmente, dado que en primera instancia centraremos la atención en procesos relacionados al calor y a trabajo mecánico, supondremos que no actúan sobre él los campos gravitatorio ni electromagnético. En base a esta definición, un **sistema Compuesto** será constituido por dos o más sistemas simples separados por ligaduras. De esta forma, siempre podemos pensar a un sistema y su entorno como un sistema compuesto.

### “Ligaduras o fronteras”

Son las fronteras de nuestro sistema compuesto o de los subsistemas, a las que asignemos propiedades restrictivas a una o más variables termodinámicas. Estas caracterizan la naturaleza de las interacciones entre el sistema y el entorno o entre los subsistemas que constituyen el sistema compuesto si son internas.

¿Qué tipos ligaduras conocemos?

-Mecánicas: paredes rígidas o móviles como por ejemplo un pistón.

-Térmicas: paredes adiabáticas o diatérmicas.

-Intercambio de materia: paredes permeables/impermeables a una/varias o todas las componentes (tipos de átomos o moléculas).

En base a cada tipo de ligadura podemos tener diferentes procesos en relación con la restricción que imponen ¿cuáles?

-Proceso adiabático no permite intercambio de energía por medio de calor, eso implica que tampoco se puede intercambiar materia.

-Proceso isotérmico: no permite el cambio de temperatura y en muchos casos eso estará relacionado con una pared diatérmica que permitirá el intercambio de calor con el entorno.

-Proceso isócaro: a volumen constante no permite trabajo.

-Proceso que no permite intercambio de materia.

Y así los subsistemas simples de nuestro sistema compuesto y el propio sistema compuesto pueden clasificarse en:

-Aislados: no intercambian calor, ni trabajo ni materia, es decir, no interactúa con el entorno.

-Cerrados: no intercambian materia, pero si pueden intercambiar calor y trabajo, es decir solo intercambia energía.

-Abiertos: intercambian materia, y por lo tanto pueden intercambiar calor y trabajo.

### “el estado al que evoluciona el sistema”

**Estado del sistema:** Cuando se han especificado las variables necesarias para describirlo.

**Estado de equilibrio:** estado estacionario en el cual las propiedades de nuestro sistema son definidas por variables intrínsecas y no por los procesos involucrados en la remoción de ligaduras. De esta forma, la especificación del estado de equilibrio no da información de los procesos por los cuales el sistema fue llevado a este.

*“El estado de equilibrio no depende de la historia del sistema”*

Nos podemos preguntar ahora:

¿Quiénes son las **variables intrínsecas o de estado**?

Energía, entropía, temperatura, presión, volumen, potencial químico, cantidad de materia.

¿Cómo se clasifican?

**Intensivas:** no dependen de la cantidad de materia, temperatura, presión y potencial químico.

**Extensivas:** dependen de la cantidad de materia, entropía, energía y número de partículas de cada componente.

### Entonces, con un ejemplo ¿Cuál es problema de la termodinámica?

Consideremos un cilindro rígido, adiabático y cerrado, dividido en dos compartimentos en los cuales hay un gas con distintas variables intrínsecas. Supongamos que la pared interna es también rígida, adiabática e impermeable.

¿Tenemos un sistema simple o compuesto?

¿Cómo clasificamos el sistema? ¿Está en equilibrio?

¿Qué ocurre si eliminamos el revestimiento adiabático de la pared interna?

Nuestro sistema compuesto, aislado y en equilibrio evolucionará a un nuevo estado de equilibrio en donde los subsistemas tendrán la misma temperatura, es decir, alcanzarán el “**Equilibrio Térmico**”. En el equilibrio térmico la energía y la entropía están completamente especificadas por  $T$ ,  $V$  y  $N_i$ , mediante ecuaciones de estado:  $U(T, V, N_i)$  o  $S(T, V, N_i)$ .

El problema se traduce a encontrar los valores de las variables intrínsecas que definen el estado de equilibrio del sistema. Volviendo a nuestro ejemplo:

$$\begin{aligned}
\text{Cilindro r\u00edgido} &\Rightarrow V = V_c = V_1 + V_2, \\
\text{cerrado} &\Rightarrow N = N_1 + N_2, \\
\text{adiabatico} &\Rightarrow U = U_0 = U_{1f} + U_{2f} \\
&T_{f1} = T_{f2}
\end{aligned}$$

Para poder seguir un poco m\u00e1s deber\u00edamos conocer las **ecuaciones de estado** que caracterizan el comportamiento de mi gas \u00bfRecuerdan alguna?

### Ejemplos de ecuaciones de estado:

Gas ideal:

$$PV = NRT$$

$$U = \frac{3}{2}NRT \text{ (monoat\u00f3mico)} \text{ o } U = \frac{5}{2}NRT \text{ (diat\u00f3mico)},$$

donde  $R = 8,3245 \frac{J}{K \text{ mol}}$ .

En funci\u00f3n del n\u00famero de part\u00edculas  $n_p$ ,

$$PV = n_p k_B T \text{ y } U = n_p k_B T \text{ con } k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}.$$

Gas de Van der Waals:

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

En la ecuaci\u00f3n de estado de Van der Waals, el termino  $P_0 = a \frac{N^2}{V^2}$ , que denominaremos presi\u00f3n interna, est\u00e1 relacionado con una menor presi\u00f3n  $P$  debido a la atracci\u00f3n entre part\u00edculas y  $Nb$  considera el volumen que ocupan las mol\u00e9culas que constituyen el gas. Cabe destacar que numerosos gases siguen esta ecuaci\u00f3n con valores dados de sus constantes  $a$  y  $b$ .

\u00bfCu\u00e1ndo dir\u00edan que son v\u00e1lidas cada una?

**Expansi\u00f3n del Virial** para bajas densidades  $\frac{N}{V} \approx 0$

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

Donde  $B(T)$ ,  $C(T)$ , ... son los coeficientes del Virial que dependen solo de  $T$ . Para muy bajas densidades podemos despreciar los t\u00e9rminos de primer orden en adelante, obteniendo la ecuaci\u00f3n de un gas ideal.

Otra forma de la expansi\u00f3n, para bajas presiones  $P \approx 0$ :  $PV = NRT + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$

Supongamos que la densidad es cercana a la de un gas ideal  $\frac{N}{V} \approx \frac{P}{RT}$ , reemplazando en la ecuaci\u00f3n de Van der Waals:

$$\left( P + \frac{aP^2}{(RT)^2} \right) (V - Nb) = NRT$$

$$PV \left( 1 + \frac{aP}{(RT)^2} \right) = NbP \left( 1 + \frac{aP}{(RT)^2} \right) + NRT$$

$$PV = NbP + \frac{NRT}{\left( 1 + \frac{aP}{(RT)^2} \right)}$$

considerando bajas P y altas T, hacemos un desarrollo en serie alrededor de  $x = \frac{aP}{(RT)^2} \approx 0$ :

$$(1 + x)^{-1} \approx 1 - x$$
$$PV \approx NbP + NRT \left(1 - \frac{aP}{(RT)^2}\right) = NRT + N \left(b - \frac{a}{RT}\right) P$$

La última expresión corresponde a la expansión del Virial con  $B(T) = \left(b - \frac{a}{RT}\right)$ . De esta forma, podemos ver que la expansión del Virial nos permite obtener las ecuaciones de estado de un gas ideal y un gas de Van der Waals.

### Expansión libre de un gas ideal

Otro ejemplo para considerar es una expansión libre, en este caso el cilindro de volumen  $V_c$  solo tiene gas en uno de los compartimientos de volumen  $V_0 < V_c$ , y se remueve la condición de impermeable o se permite mover a la pared interna.

Tenemos entonces para las variables intrínsecas del sistema compuesto:

*Cilindro rígido*  $\Rightarrow V = V_c = V_f$ , donde  $V_f$  es el volumen final que ocupa el gas.

*cerrado*  $\Rightarrow N = N_0$ , donde  $N_0$  es el número de moles de gas.

*Adiabático*  $\Rightarrow dQ = 0$ ,

Esto nos lleva a que:  $dU = 0$  o bien  $U_f = U_0$

Las ecuaciones de estado correspondientes al gas ideal permiten determinar las variables de estado. Vemos por ejemplo si la temperatura inicial es  $T_0$ , y es un gas ideal monoatómico:

$$\frac{3}{2} N_0 R T_0 = \frac{3}{2} N_0 R T_f \quad T_0 = T_f$$

El resultado nos dice que en la expansión libre el gas ideal este no cambia su temperatura.

De la misma forma, podemos encontrar una relación entre las presiones inicial  $P_0$  y final  $P_f$

$$P_f V_c = N_0 R T$$

$$P_0 V_0 = N_0 R T$$

$$P_f V_c = P_0 V_0$$

La expansión libre es un proceso irreversible, que tomaremos como ejemplo a lo largo del curso.

### Leyes de la termodinámica:

Volvamos al equilibrio térmico ¿Por qué la noción de frío y caliente a través del tacto no es correcta? O de otra manera, ¿por qué sentimos fríos a los metales y no tanto a una madera sin ambos están en equilibrio térmico?

La respuesta a esto se relaciona con que la noción de frío o caliente esta relacionada no solo a la diferencia de temperatura sino también con la conductividad térmica de los objetos en contacto. Es por eso que necesitamos una mayor precisión para determinar la temperatura.

**Ley cero:** Si un sistema A esta en equilibrio térmico con B, y B con C entonces A esta en equilibrio térmico con C: conclusión en equilibrio térmico la temperatura de todas las sustancias en la misma.

¿Cuáles son las consecuencias de esta ley?

La posibilidad de definir una escala para la temperatura y la distinción entre paredes diatérmicas y adiabáticas.

En este punto tenemos definido sistema, estado, variables y dado que centramos la atención en estados de equilibrio nos faltan las leyes de conservación. Antes de continuar revisaremos el concepto de calor.

¿Cómo definirían calor?

Aunque en nuestro lenguaje sigue persistiendo la idea original de que el calor es una especie de sustancia indestructible que se transmite desde un cuerpo a otro, el calor es un proceso que permite la transformación entre tipos de energía, en analogía con el trabajo. Tanto el calor como el trabajo dependen del proceso específico en el cual se produjo el intercambio de energía.

### Primera ley termodinámica:

En un sistema cerrado el cambio de energía  $dU = dQ + dW$  es independiente de los procesos involucrados, esto es, el primer miembro de la ecuación solo depende de los estados inicial y final, mientras que las cantidades  $dQ$  y  $dW$  no son independientes entre sí.

Por su parte en un sistema cerrado el  $dW = -PdV$

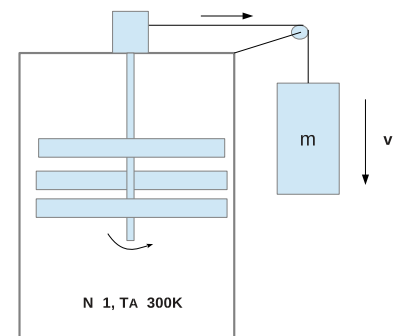
Otro enunciado: En un sistema que evoluciona en un proceso cíclico se cumple:  $\oint dU = 0$

Diremos que U, las otras variables de estado, son funciones de estado ya que solo dependen de los estados inicial y final. En el caso de las cantidades  $dQ$  y  $dW$  no son diferenciales exactos.

En la evolución al equilibrio el sistema realiza procesos fuera de equilibrio que en principio no pueden ser estudiados mediante las variables termodinámicas, ya que estas se definen en equilibrio. De esta forma, cobran importancia las funciones de estado como herramienta para determinar los estados de equilibrio. En muchas ocasiones se recurre a un proceso idealizado en el cual el sistema evoluciona infinitamente lento de modo que podemos pensar la evolución como una sucesión de estados de equilibrio, permitiendo el uso del formalismo termodinámico. Este proceso se denomina cuasiestático.

### El experimento Joule o equivalente mecánico del calor:

Este experimento permitió demostrar que el calor no es más que una forma de energía que puede obtenerse a partir de la energía mecánica. Un gas se encierra dentro de un cilindro rígido, impermeable y adiabático. Se conecta una masa  $m$  a un dispositivo que permite agitar una paleta instalada dentro del sistema, como se muestra en la figura. La masa cae a una velocidad constante. Joule demostró que para subir 1° una masa de agua de 1kg, es decir, 1000cal se requirió una variación de energía potencial 4180J. Así 1000cal equivalen a 4180J.



Este proceso nos permite hacernos algunas preguntas:

¿Cuál es el sistema y cuál el entorno?

El sistema es el gas en el cilindro.

¿Qué tipo de ligaduras están presentes?

Térmicas: el cilindro es adiabático.

Mecánicas: el cilindro es rígido y el gas no puede cambiar su volumen.

Al paso de materia: el cilindro es impermeable.

¿El proceso descrito es de equilibrio?

No, es un proceso adiabático e isocoro en el que ocurre intercambio de energía por la agitación producida en el gas que corresponde a un proceso fuera de equilibrio.

¿Podemos representarlo en el plano de variables termodinámicas?

Sí, pero a través de puntos que correspondan al estado de equilibrio inicial (antes de que comience a caer la masa) y final (después de haber tocado el piso).