

TERMODINÁMICA

FI-2004

Otoño 2016

Guillermo Blanc

Auxiliares: ??????

Bibliografía:

- “Thermodynamics and Statistical Mechanics” by Griner, Neise, Stöcket
- “The Second Law” by P.W. Atkins

TERMODINÁMICA

FI-2004

Otoño 2016

Guillermo Blanc

Auxiliares: ??????

Bibliografía:

- “Thermodynamics and Statistical Mechanics” by Griner, Neise, Stöcket
- “The Second Law” by P.W. Atkins

Horario y Fechas Importantes

- Cátedra: Martes y Jueves 12:00 - 13:30
 - Sala F20, Edificio de Física
- Auxiliares y Ejercicios: Lunes 19:30 - 21:00
 - Sala G301, Edificio de Geología
- Fechas de Controles: Jueves 18:00 - 21:00
 - Control 1 - 14 de Abril
 - Control 2 - 12 de Mayo
 - Control 3 - 16 de Junio
- Fecha Exámen: ????

Evaluación

- 3 Controles: **C1, C2, C3**
- ~ 8 Ejercicios que se promedian: **C4**
- Nota de presentación: se elimina la peor nota

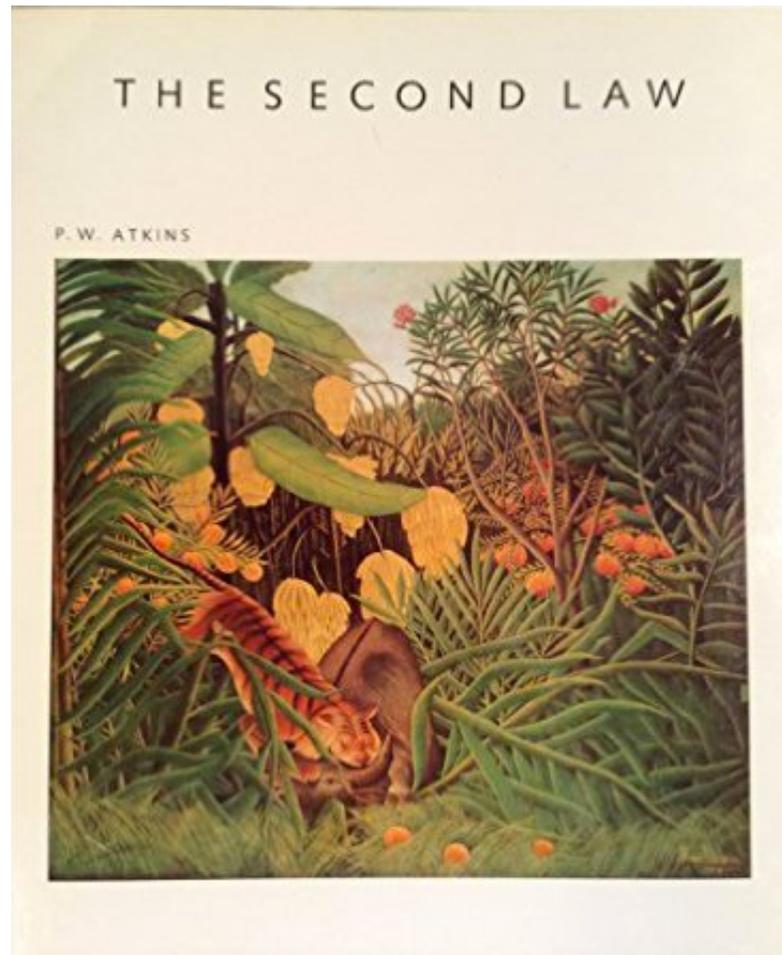
$$\mathbf{NP=(C1+C2+C3+C4-\min\{C1,C2,C3,C4\})/3}$$

- Exámen: **NE**
- Nota final: 60% nota de presentación y 40% exámen

$$\mathbf{NF=0.6*NP+0.4*NE}$$

- Eximisión: **NP >= 5.5**
- Se espera integridad académica y profesional durante todo el curso. La sanción por copia es nota 1.0 y apertura de un expediente sumario de acuerdo a las reglas de la FCFM.

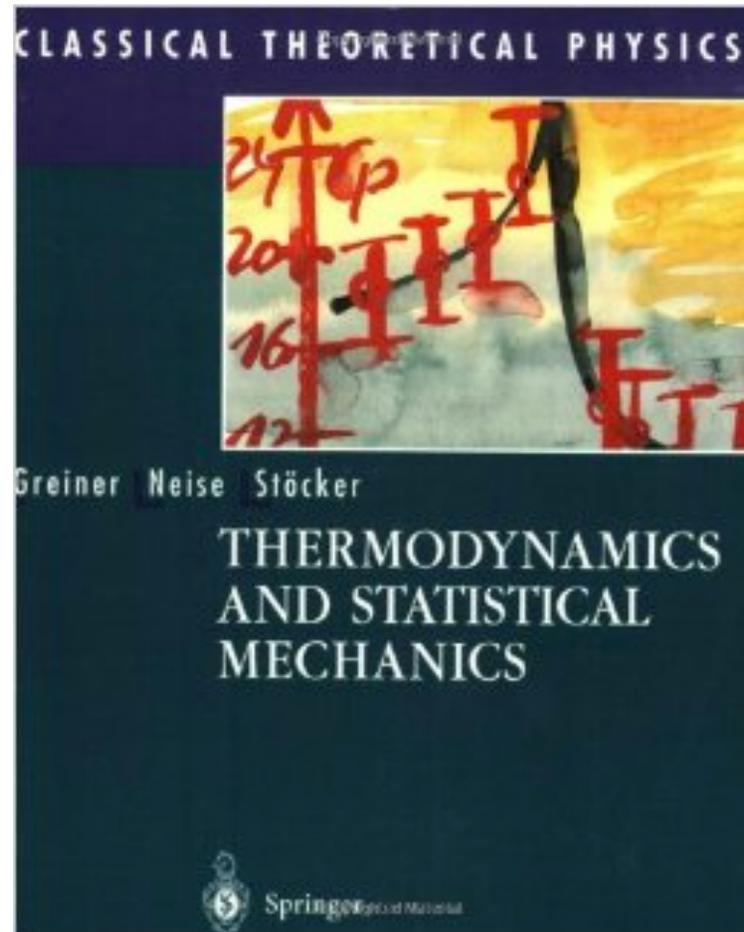
The Second Law



- Leeremos aproximadamente 15-20 páginas del libro de Atkins cada dos semanas (en inglés). Voy a subir por capítulos en PDF a U-cursos.

Thermodynamics and Statistical Mechanics

by Greiner, Neise, and Stocker



- Mi curso está en gran parte basado en este libro. Se recomienda usarlo para estudiar.

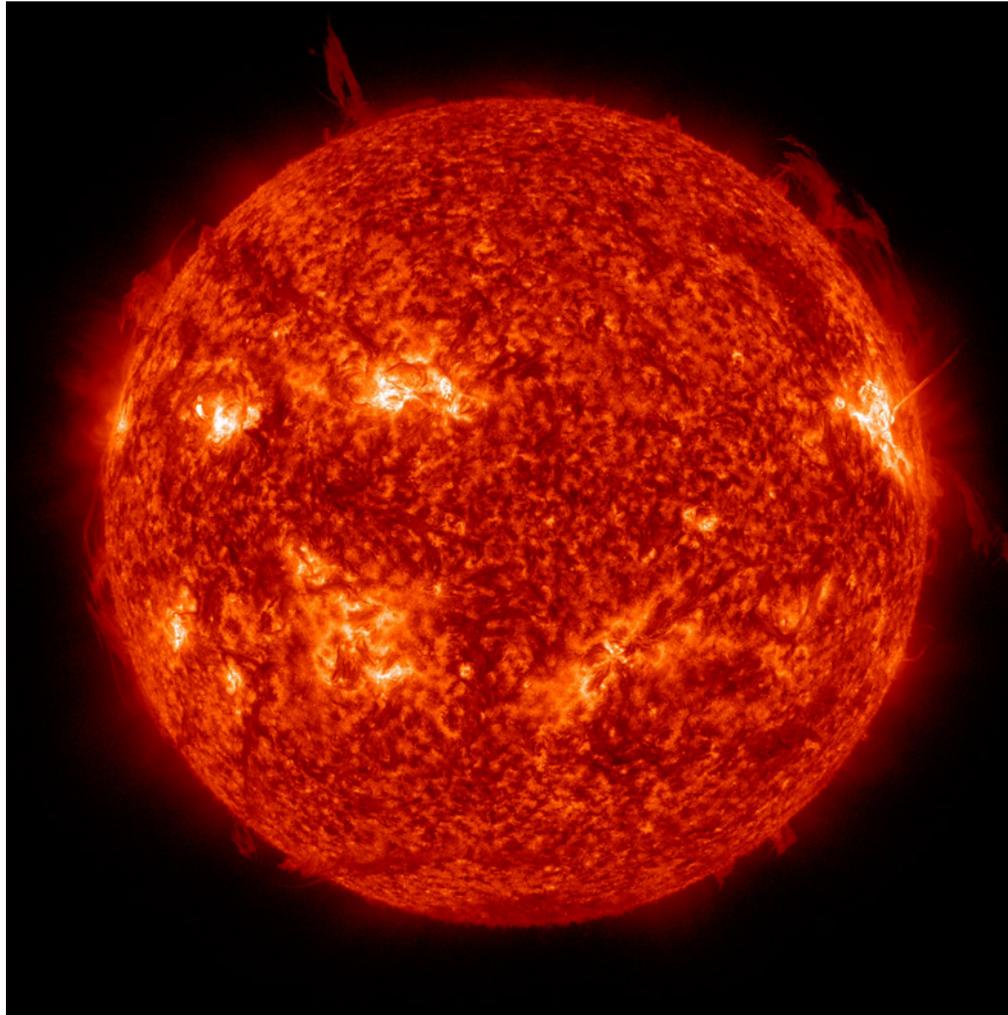
Ejercicios

- Serán tomados durante los primeros 30 min. de clase auxiliar.
- Consistirán en un problema (5 puntos) más una pregunta sobre el libro “The Second Law” (1 punto).
- No se eliminan ejercicios.

Asistencia

- Todas las clases tomaremos asistencia.
- La asistencia al curso NO es obligatoria pero es ALTAMENTE recomendada.
- Quienes tengan más de un 90% de asistencia podrán eximirse con 5.0 en vez de 5.5

Clase I



Descripción macroscópica de sistemas con muchos grados de libertad en equilibrio termodinámico.

¿Porqué necesitamos una descripción macroscópica de la materia?

Ejemplo: Describir el estado de un litro de aire ($\sim 100\%$ N_2)

Densidad de el aire: $\rho = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$

Masa de la molécula N_2 : $m = 4.6 \times 10^{-26} \text{ kg}$

$\Rightarrow N = 2.6 \times 10^{22}$ moléculas

Tiempo promedio entre colisiones: $t = 1.3 \times 10^{-10} \text{ s}$

Necesitaríamos calcular la posición y velocidad de $\sim 10^{22}$ partículas, además de el ángulo, rotación y vibración de las moléculas (i.e. $\sim 10^{23}$ grados de libertad), y actualizar los valores 10^{10} veces por segundo para cada una de ellas.

Un computador con 100 teraFLOPS se demoraría 3×10^{11} años en procesar un segundo del comportamiento de 1 litro de aire. Esto es ~ 20 veces la edad del Universo.

Termodinámica

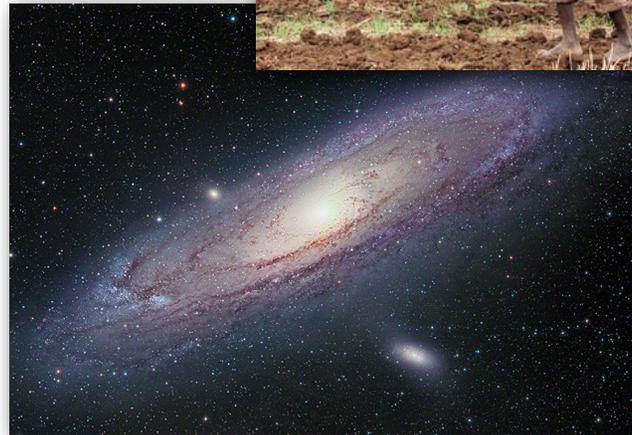
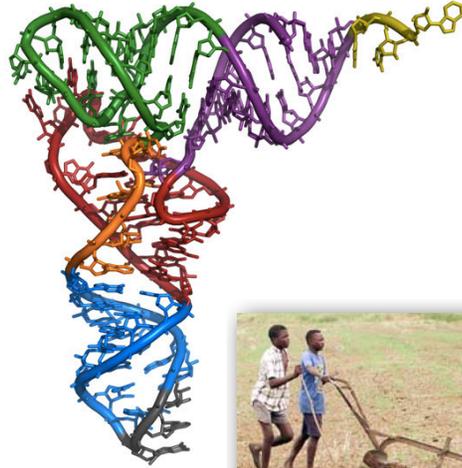
Teoría que describe el **estado** de un **sistema** en términos de **variables de estado macroscópicas**, las que están relacionadas entre si por una serie de relaciones empíricas (**ecuaciones de estado**). Se fundamenta en cuatro axiomas (**las cuatro leyes de la termodinámica**).

No le concierne la realidad física a nivel microscópico. Mientras un **sistema** cumpla con ciertas **ecuaciones de estado** uno puede aplicar las **leyes de la termodinámica** y predecir el comportamiento del sistema sin la necesidad de un modelo físico detallado.

Esto la hace una herramienta muy poderosa y aplicable a un rango muy amplio de fenómenos. Las **ecuaciones de estado** se pueden determinar empíricamente, sin entender el funcionamiento microscópico del **sistema**.

Algunas Aplicaciones

- Generación de energía.
- Modelos atmosféricos y de cambio climático.
- Modelos de actividad económica y distribución de ingresos.
- Modelos del origen del Universo.
- Modelos del origen de la vida.
- Desarrollo de nuevos fármacos.
- Ingeniería Genética
- etc, etc, etc ...



Definiciones

- **Sistema:** pedazo del Universo que estamos describiendo.
- **Entorno:** el resto del Universo.
- **Borde:** superficie que divide al **sistema** del **entorno**.
- Un sistema puede ser:
 - **Sistema Aislado:** no intercambia materia ni energía con el **entorno** a través del **borde**.
 - **Sistema Cerrado:** puede intercambiar energía pero no materia con el **entorno** a través del **borde**.
 - **Sistema Abierto:** puede intercambiar materia y energía con el **entorno** a través del **borde**.

Definiciones

- **Sistema Aislado**: no intercambia materia ni energía con el entorno.

La **energía total (E)** y el **número de partículas (N)** se conservan.

- **Sistema Cerrado**: puede intercambiar energía pero no materia con el entorno.

E no se conserva, pero **N** si se conserva.

- **Sistema Abierto**: puede intercambiar materia y energía con el entorno.

Ni **E** ni **N** se conservan.

Definiciones

Un sistema también puede ser:

- **Sistema Homogéneo:** las propiedades del sistema son las mismas en todas partes o cambian suavemente.
- **Sistema Heterogéneo:** las propiedades del sistema cambian de forma discontinua.

Las partes homogéneas dentro de un sistema heterogéneo se llaman **fases**, y las superficies que las separan se llaman **bordes de fase**.



Sistema heterogéneo abierto con tres fases (líquida, sólida y gaseosa)

Definiciones

- **Variables de Estado:** cantidades macroscópicas que describen el **estado** de un **sistema**. Por ejemplo:

Energía Total (**E**)

Volumen (**V**)

Número de partículas (**N**)

Entropía (**S**)

Temperatura (**T**)

Presión (**P**)

Potencial químico (μ)

Carga eléctrica (**q**)

- NO son **variables de estado** variables microscópicas como la posición y el momentum de las partículas.

Definiciones

Tipos de **variables de estado**:

- **Variables Extensivas**: son proporcionales al tamaño del sistema. Por ejemplo la energía total (**E**), el volumen (**V**), y la entropía (**S**).

En un **sistema heterogéneo** las **variables de estado extensivas** son la suma de las **variables extensivas** de las distintas **fases**.

- **Variables Intensivas**: no dependen del tamaño del sistema. Por ejemplo la densidad (**ρ**), la temperatura (**T**), y la presión (**P**).

Pueden ser distintas en distintas **fases** de un **sistema heterogéneo**, pero no son aditivas. Pueden ser definidas de forma local y en la presencia de campos externos ser función de la posición dentro de un **sistema homogéneo** (e.g. la presión atmosférica es función de la altura debido al campo gravitacional).

Definiciones

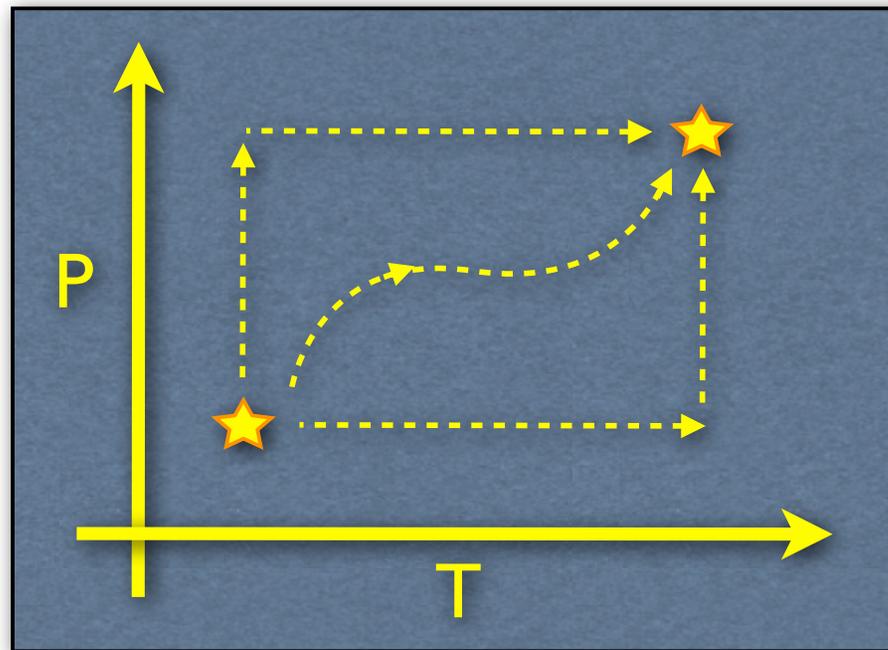
- **Ecuación de Estado:** relación entre **variables de estado**.
- Suelen ser determinadas de forma empírica y ser válidas solo en cierto rango de condiciones.
- Gracias a las **ecuaciones de estado**, el estado de un **sistema** puede ser descrito por unas pocas **variables de estado** cuyos valores determinan los valores de las otras variables a través de éstas ecuaciones.
- Ejemplo: ecuación de estado para un gas ideal

$$\mathbf{PV=NkT}$$
 ; con **k** = constante de Boltzmann

solo es válida a baja densidad (**V** grande o **N** chico)

Definiciones

- **Cambios de Estado:** cambio en las **variables de estado** que lleva a un **sistema** desde un **estado de equilibrio** a otro **estado de equilibrio** nuevo.



Definiciones

- **Procesos:** describen una trayectoria en el espacio de las **variables de estado**.

Proceso Isobárico:

P constante

Proceso Isotermal:

T constante

Proceso Isentrópico:

S constante

Proceso Isocórico:

V constante

Proceso Adiabático:

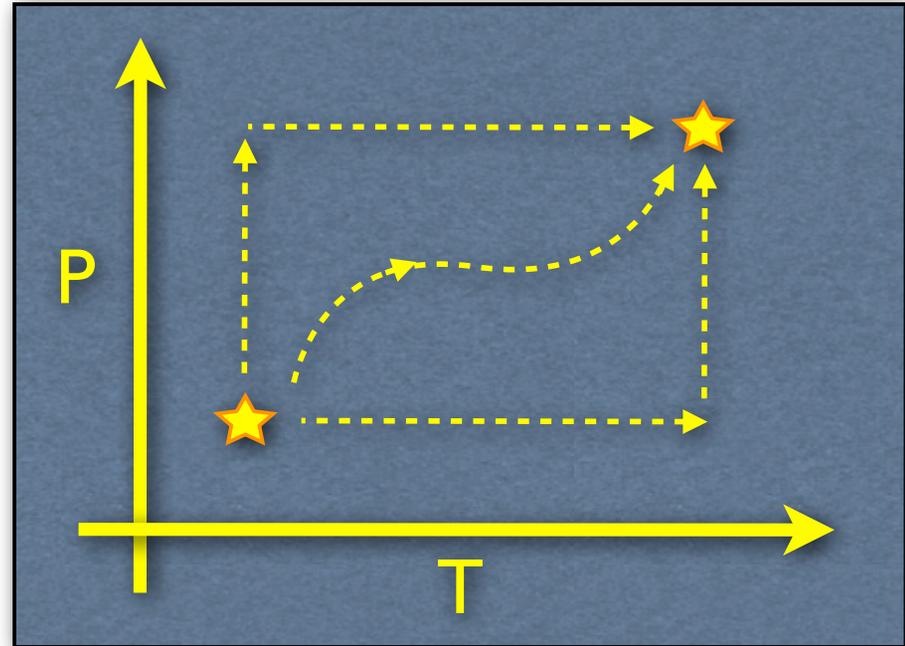
sin transferencia de calor

Proceso Reversible:

siempre en equilibrio

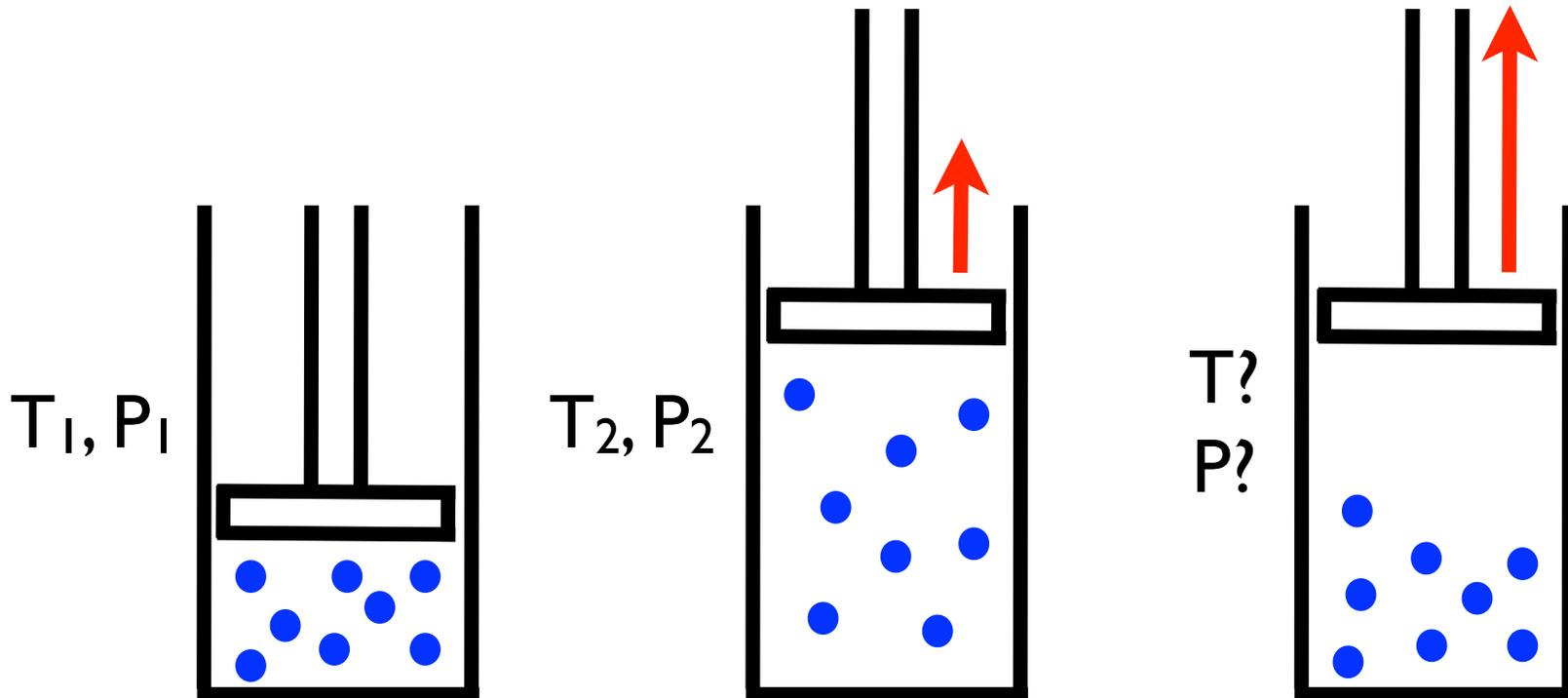
Proceso Irreversible:

con pérdida de equilibrio
definen la flecha del tiempo



Definiciones

- **Equilibrio Termodinámico:** estado que alcanza un sistema luego de un periodo de tiempo lo suficientemente largo tras el cual sus propiedades macroscópicas no cambian (i.e. las variables de estado son constantes) y se pierde por completo la información sobre las condiciones iniciales del sistema.
- Dos o más sistemas no aislados están en equilibrio termodinámico entre si cuando sus estados macroscópicos no cambian al ser puestos en contacto.
- Las variables intensivas solo están definidas cuando un sistema está en equilibrio.



Definiciones

- Leyes de la Termodinámica:

- 0th Ley: define la Temperatura (**T**)

- “es posible construir un termómetro”

- 1^{ra} Ley: define la Energía (**E**)

- “la energía se conserva”

- 2^{da} Ley: define la Entropía (**S**)

- “el tiempo tiene una dirección dada por el aumento de la entropía”

- 3^{ra} Ley: le da un valor numérico a la Entropía (**S**)

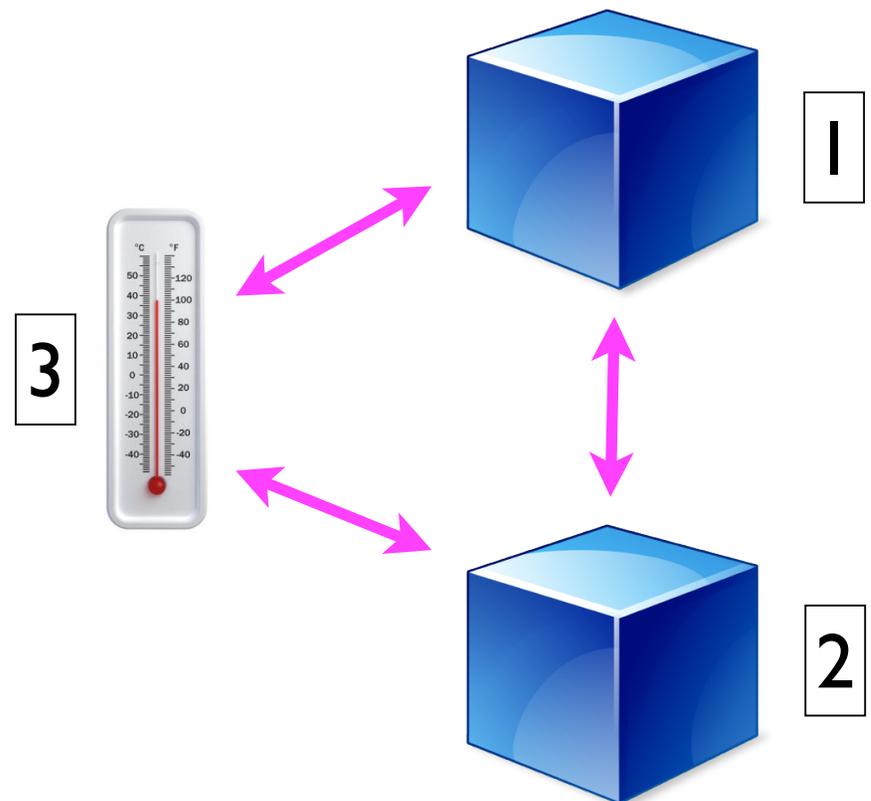
- “es imposible alcanzar el cero absoluto de manera reversible”

Ley Cero: define la Temperatura (**T**)

Si dos sistemas están en equilibrio termodinámico con un tercer sistema, entonces están en equilibrio termodinámico entre si.

Define el concepto de “termómetro”

Implica que los sistemas en equilibrio tienen una propiedad en común que llamamos **temperatura** (**T**)



Temperatura (**T**)

- **Sistemas** en **equilibrio** tienen la misma **temperatura** y sistemas no en equilibrio tienen diferentes temperaturas.
- Es necesario definir un **método** y una **escala** para poder medir **temperatura**. Tanto el método como la escala son arbitrarios.
- Conviene usar una **variable de estado** fácil de observar que se relacione con **T** a través de una **ecuación de estado** conocida, como el volumen (**V**), o la resistencia eléctrica (**R**).



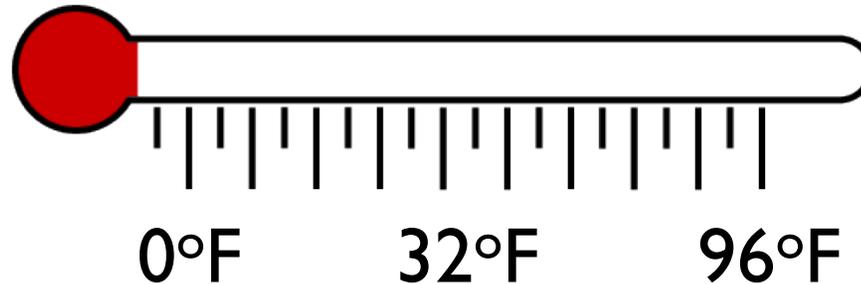
$$\mathbf{V=f(T)}$$



$$\mathbf{R=f(T)}$$

Escalas de Temperatura

- Daniel Gabriel Fahrenheit (1724):



Temperatura más baja
medida en
Danzig, Polonia en 1708

Temperatura de
solidificación del agua a
nivel del mar

Temperatura del cuerpo
humano adulto

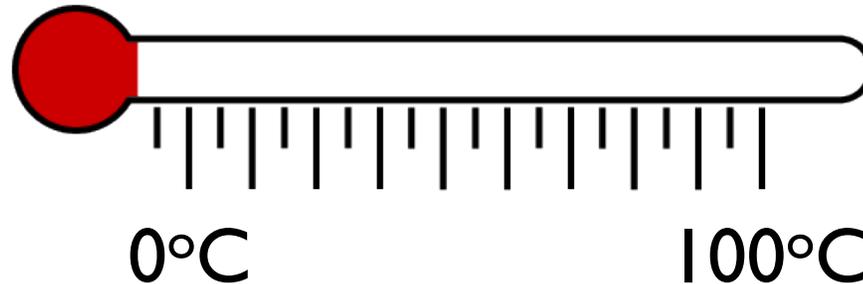
$$96 - 32 = 64 = 2^6$$

Inventó el termómetro de mercurio. Podía marcar los grados en un termómetro dividiendo este rango en dos seis veces

Se usa en Bahamas, Belice, Islas Cayman, Palau y EEUU

Escalas de Temperatura

- Anders Celsius (1742):



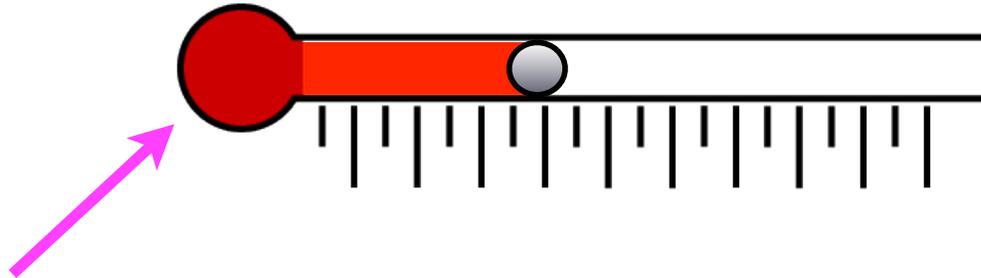
Temperatura de
solidificación del agua a
nivel del mar

Temperatura de
evaporación del agua a
nivel del mar

La escala original de Celsius estaba invertida, con temperaturas más bajas para objetos más calientes.

Aunque más conveniente es igual de arbitraria que la escala Fahrenheit. Nos gustaría una escala basada en alguna propiedad más fundamental del sistema.

Termómetro de Gas Ideal

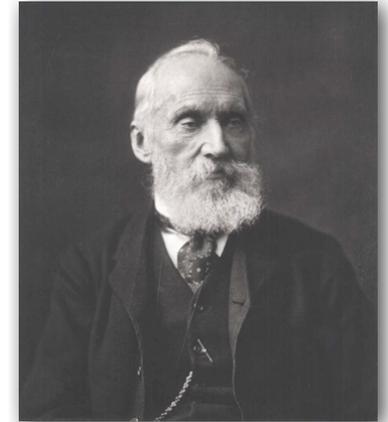


Gas Ideal: gas compuesto por partículas infinitesimales que no interactúan entre si excepto por colisiones elásticas.

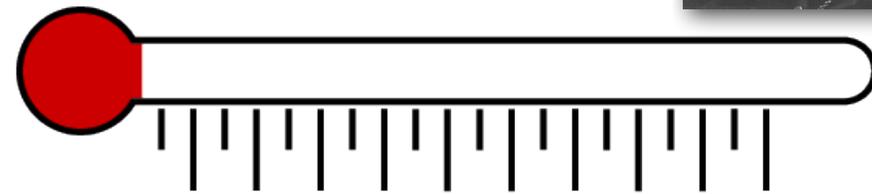
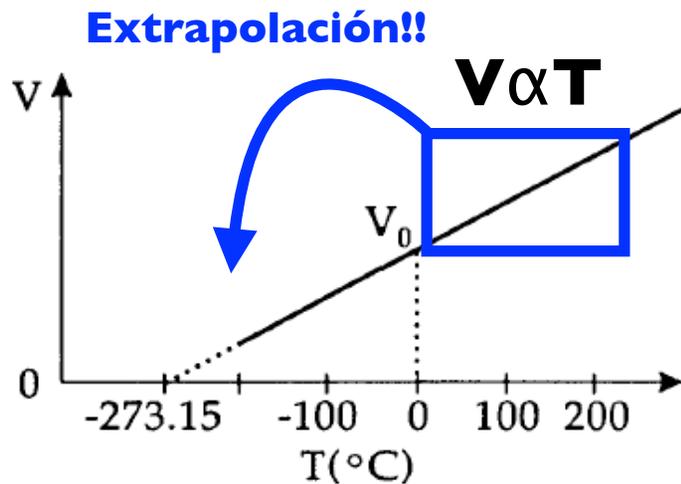
Para medir **T** necesitamos saber la ecuación de estado **V(T)** y definir una escala.

A baja densidad y temperaturas normales ($\sim 20^\circ \text{C}$) muchos gases reales se comportan como un gas ideal y empíricamente se ve que **$V \propto T$** a presión constante.

Termómetro de Gas Ideal



- William Thompson (Lord Kelvin) (1848):



0 K

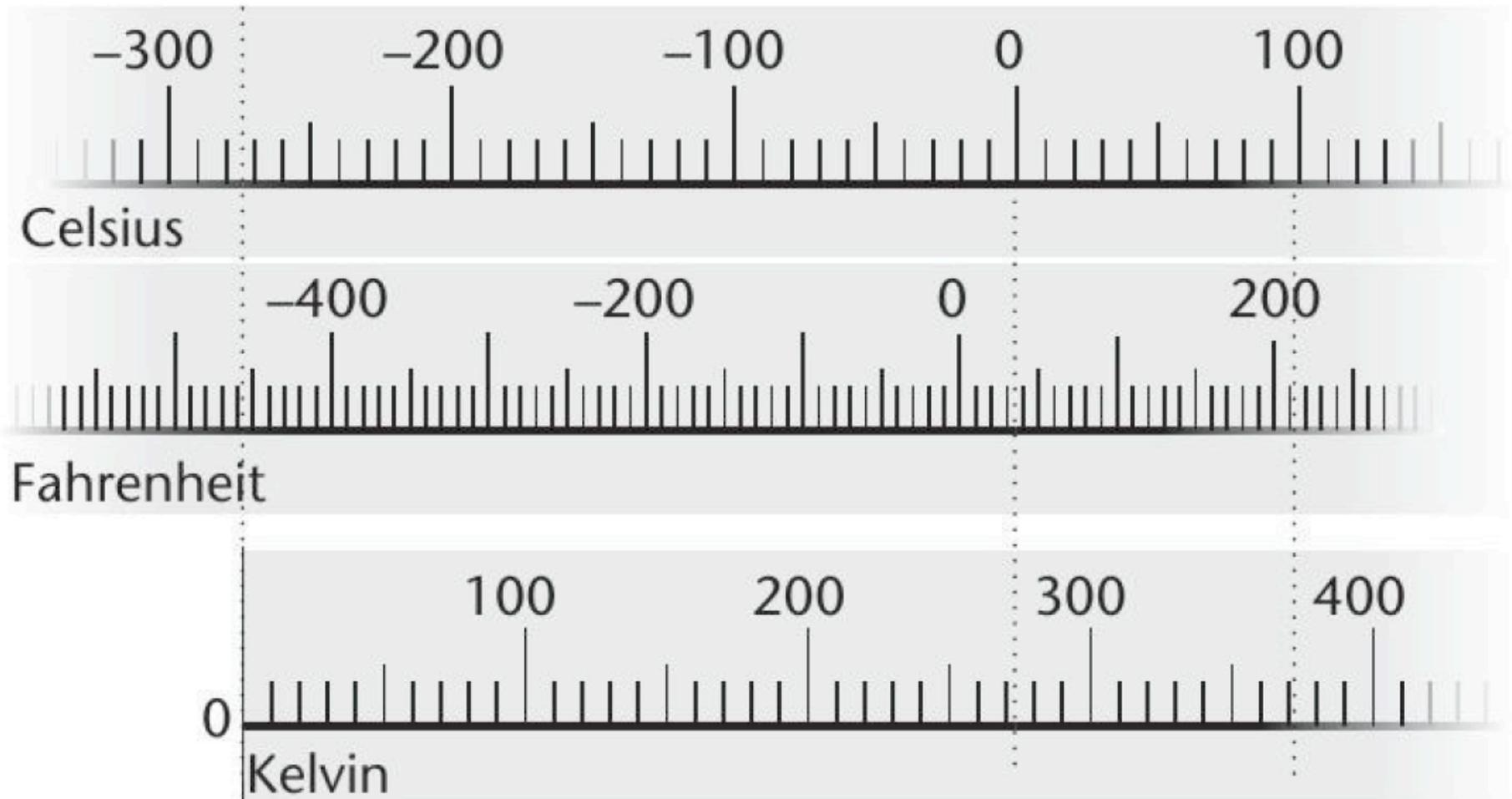
$\lim_{V \rightarrow 0} T(V)$
para un gas ideal

273.15 K

Temperatura de
solidificación del agua a
nivel del mar

- El punto cero está dado por la extrapolación de $T(V)$ hacia bajas temperaturas hasta alcanzar $V=0$. La escala relativa es igual a la de la escala de Celsius.
- Provee una escala de temperatura que es menos arbitraria ya que define una “temperatura termodinámica”. Veremos que en esta escala, T está directamente relacionada con la energía cinética de las partículas del sistema.

Escala de Temperatura Termodinámica



Cero Absoluto

Solidificación del agua a nivel del mar

Evaporación del agua a nivel del mar