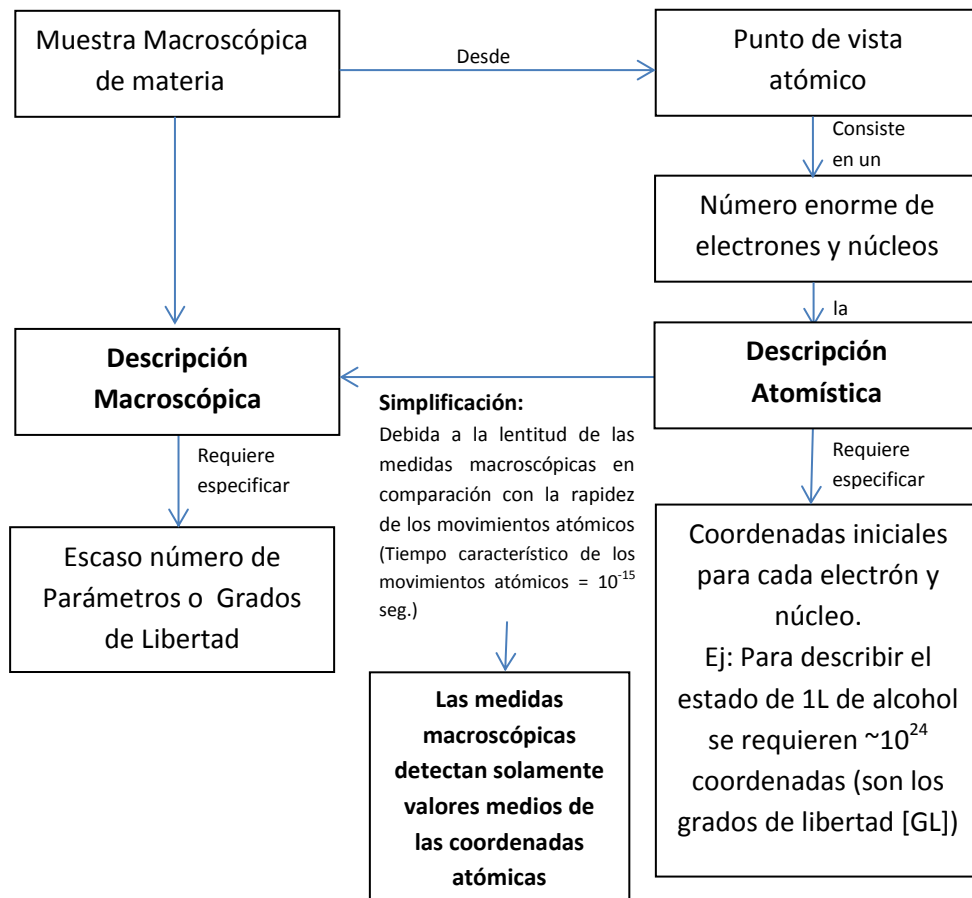


# Introducción de Termodinámica

Clase 15 – 16-may.-2018

La física está dividida en tres ramas (Mecánica, electromagnetismo y termodinámica) que corresponden a distintas formas de interrogar a la naturaleza.

La termodinámica es una ciencia fenomenológica basada en años y años de experimentos que la han hecho robusta. Su desarrollo fue tortuoso debido a que fue previo al surgimiento de la visión atomística de la materia.

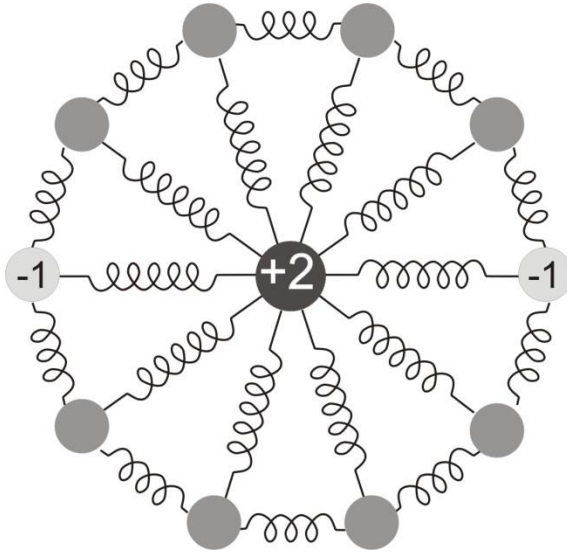


Nosotros interactuamos con la visión macroscópica, no con cada una de esas  $10^{24}$  partículas:  
Ej: Si vamos a comprar una cerveza, pedimos que esté fría, con cierta presión y volumen, pero no especificamos la velocidad y posición para cada átomo. Macroscópicamente nos bastó con definir 3 variables, pasamos de tener  $10^{24}$  grados de libertad a 3.

**No es necesario definir todas las variables microscópicas para tener un estado macroscópico bien definido.**

## Escala Microscópica: Modos Normales

Supongamos un sistema “macroscópico” representado por la siguiente figura:



**11 átomos (=11 GL):**

**10 Ligeros rodeando 1 átomo central pesado (con el doble de masa).**

**Los números indican las cargas. (Aquellos que no tienen números son neutros)**

El movimiento individual de cada átomo está acoplado. Es decir que el conjunto tiende a moverse formando esquemas colectivos organizados denominados: **MODOS NORMALES**

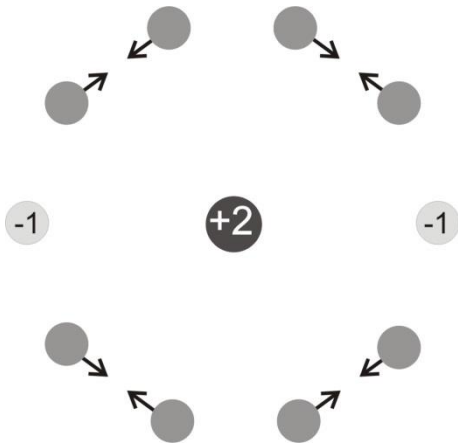
Se tienen tantos modos normales como GL.

Los modos normales no se mezclan entre sí, una vez que se dan las condiciones iniciales para que se encienda uno, éste se mantiene.

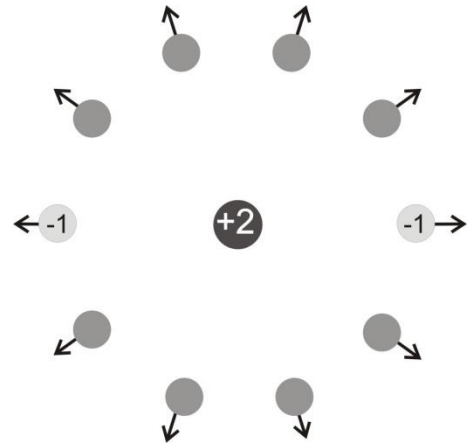
Definir microscópicamente un sistema, es decir, describir como se está moviendo cada partícula, es matemáticamente equivalente a decir cómo están los modos normales, describir cual está “encendido”.

### Ejemplos de Modos Normales:

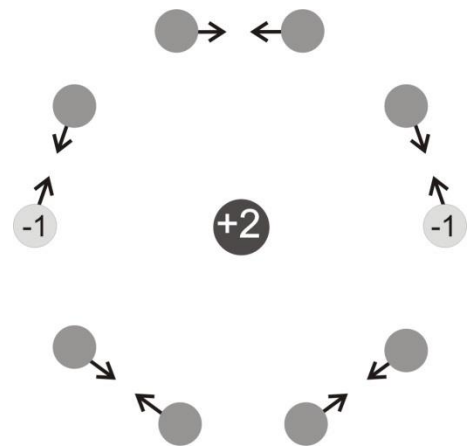
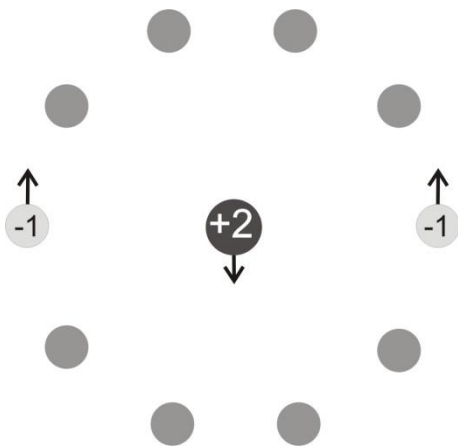
En escala atómica habrá vibraciones de  $\sim 10^{-15}$  Seg cuya dirección está indicada por las flechas. Consideraremos la observación macroscópica como una especie de observación “difusa” que nos permite discernir las características groseras pero no los detalles finos, como si mirásemos a través de un vidrio esmerilado.



Este modo normal no sobrevive al promediar macroscópicamente. Permanece como un modo "oculto"



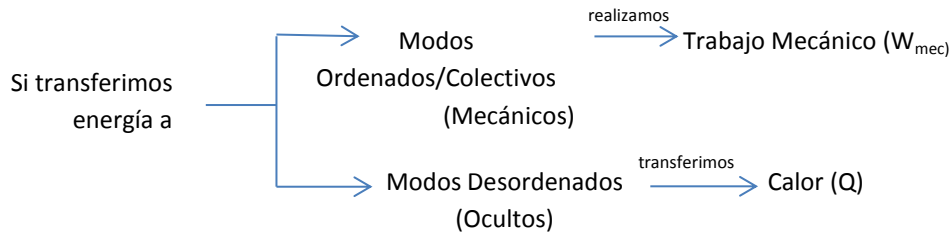
Este modo implica un cambio de volumen y sobrevive al promediado.



En estos dos ejemplos, las cargas negativas sufren un desplazamiento neto con relación a la carga positiva. Lo cual es macroscópicamente detectable como un dipolo (Parámetro eléctrico). Si los interrogo desde el punto de vista mecánico no sobreviven al promediado pero si desde el punto de vista electromagnético.

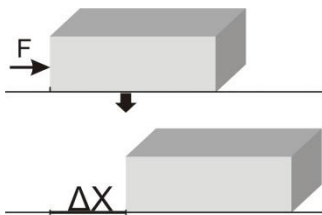
De todos los grados de libertad existentes a nivel microscópico, solo sobreviven aquellos que producen cambios globales.

Cuando inyectamos energía, ésta se distribuye de determinada manera en el sistema:



**El Calor es energía de transferencia que altera los modos ocultos.**

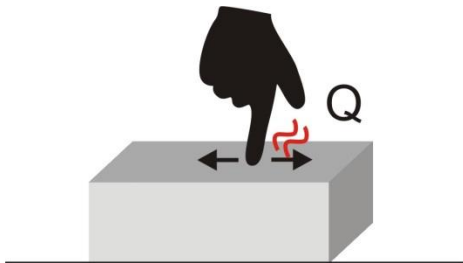
**Ejemplo 1:**



En este caso le entregamos energía en forma de trabajo al sistema y observamos un desplazamiento del centro de masa. Esto se debe a que se produjo un **movimiento colectivo** de las partículas observable macroscópicamente desde el punto de vista mecánico.

$$W_{mec} = F\Delta X$$

**Ejemplo 2:**

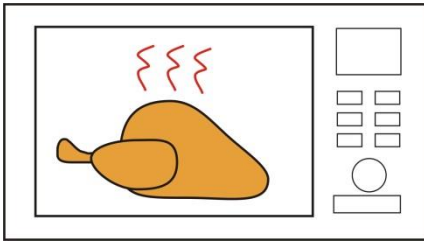


Al friccionar con el dedo sobre una superficie de madera, le entregamos energía de manera “desordenada” y no la vemos macroscópicamente como un cambio mecánico. El centro de masa no se desplaza pero sentimos **calor**. Le estamos entregando energía a los **modos ocultos** que no sobreviven al promediado

La mecánica estudia las coordenadas supervivientes al promediado macroscópico de naturaleza mecánica, ej.: Volumen y parámetros relacionados con deformaciones.

El electromagnetismo estudia las coordenadas supervivientes al promediado macroscópico de naturaleza electromagnética, ej.: Dipolos.

**La termodinámica estudia las consecuencias macroscópicas de las innumerables coordenadas atómicas que debido al promediado, no aparecen explícitamente en la descripción macroscópica del sistema.**



### Ejemplo del pollo en el microondas:


Se produce un movimiento de los dipolos (molécula de agua), hacia un lado y hacia el otro. Esto provoca movimientos y choques entre las partículas del pollo que no observo macroscópicamente. Solo percibimos que el pollo se calienta debido a que se le está entregando energía a los modos ocultos que no sobreviven al promediado.

Gran parte de la termodinámica se ocupa de los procesos de transferencia de calor

### Energía Interna de un Sistema Macroscópico:


Cuando estudiamos partículas por mecánica, bajo el concepto de Conservación de la Energía:

Si tenemos una partícula aislada en el universo moviéndose con velocidad  $V$ , por ley de inercia se sabe que si no interactúa con nada, se va a mantener su estado de movimiento. Se conserva la Energía Cinética.



$$\frac{mV^2}{2} \text{ (Energía Cinética)}$$

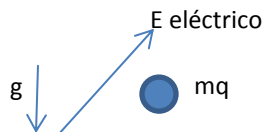
Si agregamos la fuerza de gravedad: Lo que se conserva ya no es la Energía cinética, si no la Energía total del sistema.



$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Cin}} + E_{\text{Pot}}$$

$$E_{\text{Total}} = \frac{mV^2}{2} + mgh$$

Si a la partícula le agregamos carga y un campo eléctrico al sistema:



$$K + V_g + V_c = \text{Cte}$$

En cada uno de estos casos se agrega un término por cada nueva interacción y con ello se sigue manteniendo la conservación de la energía.

*Un sistema macroscópico compuesto por un enorme número de átomos, para los que vale el principio de conservación de la energía. Tienen una energía interna ( $U_{\text{Interna}}$ ) definida para la cual también vale el principio de conservación.*

## Variables extensivas e Intensivas:

$V, N$  y  $U_{\text{Interna}}$  son **Variables Extensivas**, es decir que su valor aumenta linealmente con el tamaño del sistema.

|    |  |    |   |   |       |   |
|----|--|----|---|---|-------|---|
| Va |  | Vb | + | = | Va+Vb | En un sistema<br>compuesto se suman las<br>variables extensivas |
| Na |  | Nb |   |   | Na+Nb |   |
| Ua |  | Ub |   |   | Ua+Ub |   |

La fracción molar ( $N_i/\Sigma N_i$ ) es una **Variable Intensiva**.

En general si tenemos el cociente de dos variables extensivas, la resultante es intensiva.

Vamos a restringirnos el estudio de **Sistemas Simples** y en **Estado de Equilibrio Termodinámico**:

## Sistemas Simples:

- Macroscópicamente homogéneo
- Isótropos (No hay direcciones privilegiadas)
- Sin carga
- No son afectados por campos electromagnéticos ni gravitatorios.
- Químicamente Inertes
- Grandes para los efectos de superficie (Baja relación Superficie/Volumen)
- Va a estar caracterizado por un volumen ( $V$ ), una energía interna ( $U$ ) y una composición química dada ( $N_1, N_2, \dots, N_r$ )

Recordando...

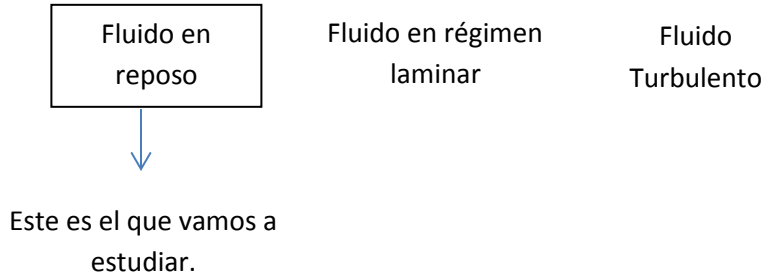
$1 \text{ mol} = 6,024 \cdot 10^{23}$  partículas

Número de moles( $N$ )= masa( $m$ )/masa molar( $M$ )

## Equilibrio Termodinámico:

Nos va a interesar describir estados muy simples llamados: "Estados de Equilibrio"  
(**Termoestática**)

Estados de un fluido (Del más simple al más complejo):



Nosotros no estamos en equilibrio, nos mantenemos significativamente apartados de éste a costa de estar constantemente consumiendo energía del entorno.

Si dejamos de consumir energía, entramos en equilibrio termodinámico

=



### Observación Experimental:

Los **sistemas aislados** tienden a evolucionar espontáneamente a estados finales simples.

**Postulado I** (Definición formal de estado de equilibrio): Existen estados particulares denominados *Estados de Equilibrio de los Sistemas Simples* que desde un punto de vista macroscópico están caracterizados completamente por los parámetros:  $U, V, N_1, \dots, N_r$ .

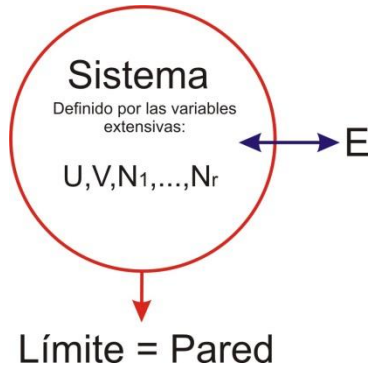
### Elementos utilizados para definir los sistemas: Paredes y Ligaduras

Para delimitar un sistema tenemos que introducir una **pared**

Esta puede ser

→ **Restrictiva:** Si no permite intercambio de cierta cantidad (Extensiva).

→ **No Restrictiva:** Si permite variación de algún parámetro extensivo.



Se le llama calor si el cambio de energía ( $E$ ) afecta a variables ocultas. Si en cambio afecta a un GL visible como el volumen, lo llamamos trabajo.

Estos cambios de  $E$  modifican  $U$  y pueden ser controlados mediante el uso de Paredes y Ligaduras que ponen constraints/limitaciones al intercambio.

Ej:

|    |    |
|----|----|
| Va | Vb |
| Na | Nb |
| Ua | Ub |

Ejemplos:

Si la pared se desplaza como un pistón, es no restrictiva con respecto al volumen. Para que no se desplace debemos colocar una ligadura.

Si la pared es semipermeable, es No restrictiva para  $N$  (Cantidad de moléculas)

| Tipo de Pared  | $W_{mec}$                           | $Q$                     |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Restrictiva    | Pared <b>Fija</b>                   | Pared <b>Adiabática</b> |
| No Restrictiva | Pared <b>Móvil</b> (= Pistón móvil) | Pared <b>Diatérmica</b> |