

FÍSICA TEÓRICA 3

Repasso de termodinámica

La termodinámica es una teoría fenomenológica. Describe + parámetros termodinámicos: cantidades macroscópicas

definidas experimentalmente asociadas a un sistema macroscópico (P, V, T , también E, B , etc.)
pueden ser extensivos (\propto cant. de sustancia) o intensivos

El estado termodinámico del sist. está especificado por el conjunto de los parámetros termodinámicos relevantes.

Si el estado termodinámico no cambia en el tiempo, el estado corresponde a un equilibrio termodinámico.

Frente a cambios en las condiciones externas el sist. sufre una transformación termodinámica $\xrightarrow{\text{(parámetros de control)}}$ a un nuevo equilibrio.
Si las cond. cambian despacio, la transf. es reversible.

Una substancia está caracterizada por su ecuación de estado: una relación funcional entre los parámetros termodinámicos en el equilibrio.

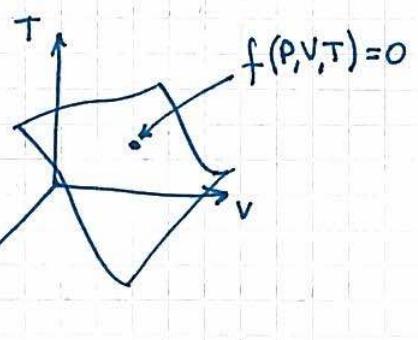
Ej: si los parámetros son P, V, T

la ec. de estado es $f(P, V, T) = 0$

\Rightarrow La ec. de estado reduce en uno el nro. de parámetros independientes.

Por ej., para el gas ideal monoatómico

$$PV = NkT \quad , \quad U = \frac{3}{2} NkT$$



Primer principio de la termodinámica

El calor es la cantidad que un sistema absorbe o entrega cuando su temperatura cambia sin ningún trabajo externo.

$$Q = c \Delta T \quad \text{capacidad calorífica}$$

Experimentalmente se observa que para el mismo ΔT , Q depende de como se calienta el sistema ($\Rightarrow c$ depende de los formas). Definimos

$$c_x = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_x \rightarrow x \text{ cte}$$

El primer ppi. dice que en una transformación

$$\Delta U = Q - W = Q + W_{ext} \quad \begin{matrix} \leftarrow \text{ppio. de equivalencia} \\ \text{de } Q \text{ y } W \end{matrix}$$

Q absorbido W realizado por el sist.

Además ΔU es independiente del camino $\Rightarrow U$ es función de estado (y es extensiva)

Si el proceso es reversible

$$dU = dQ - dW$$

$$\text{y si } dW = PdV \quad \Rightarrow$$

$$dU = dQ - PdV$$

dU es un dif. exacto
(dQ y dW no son exactos)

Como dU es un dif. exacto, para $U = U(T, V)$

$$dQ = dU + PdV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) dV$$

$$\Rightarrow \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = c_V$$

c_V es la cant. de calor que tengo que entregar para elevar T del sist. en 1º. Como es $\rightarrow V = \text{cte}$, $W = 0$, y la variación de T es prop. a la de energía (energía interna).

Consideremos ahora que controlo P y T , $U = U(P, T)$

$$\Rightarrow dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P dT + P \left[\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT \right]$$

$$\Rightarrow \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left[\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right] = C_P$$

Ej: para un gas ideal $U = \frac{3}{2} NkT$ (monoatómico)

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$\text{y } C_P = \frac{5}{2} Nk$$

Segundo principio de la termodinámica

Definimos una fuente térmica como un sistema lo suficientemente grande tal que cualquier pérdida o ganancia de Q no afecta su temperatura.

De la observación sabemos que hay procesos que cumplen la 1º ley, pero que nunca ocurren. La 2º ley incorpora esta observación en dos enunciados equivalentes:

Lord Kelvin: No existe ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea extraer calor de una fuente y lo convierte enteramente en trabajo.

Clausius: No existe ninguna transf. termodinámica cuyo único efecto sea extraer calor de un reservorio más frío y se lo entrepue a uno más caliente.

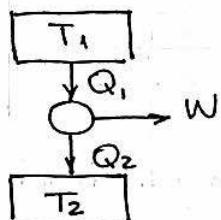
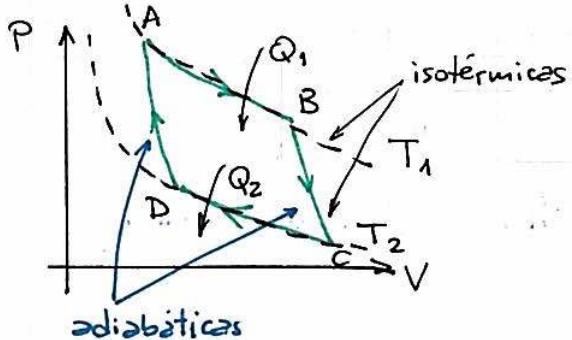
Entropía

Sabemos que dQ no es un diferencial exacto.

Sin embargo

$$\frac{dQ}{T}$$
 es exacto.

Consideremos un ciclo de Carnot con un gas ideal



$$\text{Como es un ciclo, } \Delta U = 0 \Rightarrow W = Q_1 + Q_2$$

Calculemos

$$Q_1 = W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = Nk \int_{V_A}^{V_B} \frac{T_1}{V} dV = Nk T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_2 = W_{CD} = Nk \int_{V_C}^{V_D} \frac{T_2}{V} dV = Nk T_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\text{En las adiabáticas } T V^{\gamma-1} = \text{cte} \quad (\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \\ T_2 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\Rightarrow W = Nk (T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\text{pero } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ en el ciclo!}$$

Se sigue el teorema de Clasius:

En cualquier transf. cíclico

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

(la igualdad es para transf. reversibles)

\Rightarrow Se define la entropía:

$$\text{y } dS = \frac{dQ}{T}.$$

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T}$$

sobre un camino reversible cualquiera entre A y B

TO pues es calor entregado

Esto puede generalizarse a un ciclo arbitrario, usando que toda irr. reversible operando entre dos temp. dadas tiene la misma eficiencia.

Supongamos que tenemos un sist. aislado térmicamente. En una transformación entre A y B

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} = 0$$

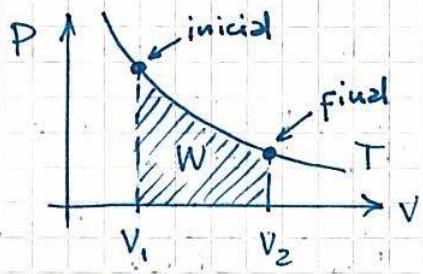
↑
= si la transf. es reversible

⇒ la entropía de un sist. térmicamente aislado nunca disminuye. Luego, el equilibrio de un sist. aislado es el estado de máxima entropía consistente con los vínculos.

Podemos escribir la 2º ley: no puede existir ningún proceso tal que para algún sistema aislado disminuya su entropía.

Ejemplo: interpretación macroscópica de S.

Consideremos una expansión libre (isotérmica) de un gas ideal. Calculemos ΔS .

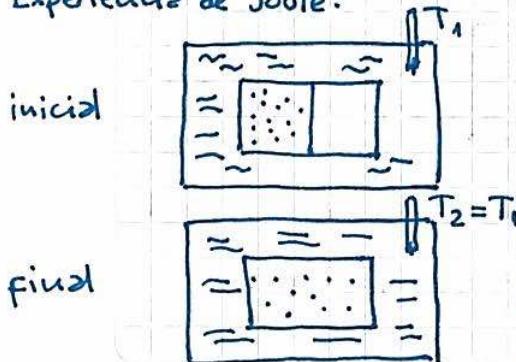


$$\text{Como } T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow Q = W = NkT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{gas}} = \int_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} = Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Experiencia de Joule:



Como el reservorio no recibe calor

$$\Delta S_{\text{rev}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{TOT}} = Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Un trabajo $W = T \Delta S_{\text{TOT}}$ se "perdió" (podríamos haberlo almacenado en un resorte con una expansión controlada reversible). Podemos pensar S como una medida de la energía no disponible para hacer trabajo.

Consecuencias de la segunda ley

dS es un diferencial exacto. Tenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P dV \quad \leftarrow \text{para } V, T \text{ var. independientes}$$

$$\text{y } dQ = T dS$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P dV \quad (1)$$

$$\text{pero como } S \text{ es exacto } \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right]$$

$$\frac{1}{T} \cancel{\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P + \frac{1}{T} \left[\cancel{\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}} + \frac{\partial P}{\partial T} \right]_V$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial P}{\partial T} - P}$$

y reemplazando en (1)

$$\Rightarrow \boxed{T dS = c_V dT + T \frac{\partial P}{\partial T} dV}$$

Si repetimos el procedimiento tomando P y T como

$$\text{variables independientes} \leftarrow dQ = \left[\frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} \right] dT +$$

obtenemos:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial P} + P \frac{\partial V}{\partial P} \right] dP = T dS$$

$$\boxed{T dS = c_P dT - T \frac{\partial V}{\partial T} dP}$$

La entropía es máxima en el ep. en un sistema aislado.

¿Podemos construir otros potenciales termodinámicos para sistemas abiertos?