

Termodinámica 1b



Termodinámica 1

Como describimos al sistema de interes

(haremos referencia a numerosas experiencias de la vida cotidiana como ser Temperatura, calor, etc. que luego definiremos con mayor precision)

Sistema Termodinamico :

Cuerpo macroscopico

Trabajamos con muchas particulas o sea sistemas muy grandes.

Una mesa, el oceano,...., el universo (ojo)

Pero empezaremos con lo mas sencillo 

Parametos Termodinamicos: (o tambien variables de estado)

Magnitudes macroscopicas medibles \rightarrow para el gas $\Rightarrow P, V, T$
(presion, volumen, temperatura)

Puden ser intensivas ($P, T, etc.$) o extensivas ($N, V, etc.$)

donde N es el numero de particulas

Estado Termodinamico

Conjunto de variables de estado necesarios para describir el sistema

Equilibrio Termodinamico

El estado termodinamico del sistema es independiente del tiempo

Ojo con los sistemas con estados de flujo.

Para que subsista el flujo debo mantener ciertas condiciones de contorno

Ecuacion de estado

Relacion funcional entre los parametros termodinamicos

por ejemplo para sistema $P, V, T \Rightarrow f(P, V, T) = 0$

Transformacion termodinamica

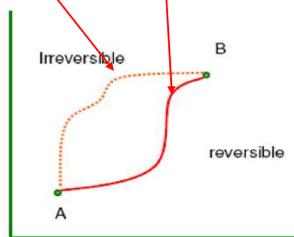
Cambio de estado del sistema

Estas transformaciones pueden ser:

a) **reversible** \rightarrow El sistema pasa por una secuencia de estados de equilibrio

b) **irreversible** \rightarrow no se cumple lo anterior 

- a) **reversible** → El sistema pasa por una secuencia de estados de equilibrio
- b) **irreversible** → no se cumple lo anterior



Segun Carnot un proceso reversible es aquel que puede "invertirse" haciendo cambios infinitesimales en el ambiente

Paredes

Para definir un sistema debemos "confinar" a las partículas en algun contenedor.

Dicho contenedor estara definido por paredes

Dadas las paredes quedara definido el Volumen V del sistema

Estas paredes pueden ser de distinto tipo

a) **Pared rigida y adiabatica** → El sistema esta aislado y no podemos "interactuar" con el, sin embargo podremos medir algunas de sus propiedades

b) **Pared rigida** → Habra formas de interactuar con el sistema pero no podremos deformar el contenedor (ejemplo : gas en un recipiente metalico que ponemos en contacto con una fuente de calor i.e. una hornalla encendida)

c) **Pared Adiabatica** → la unica forma de interactuar con el sistema sera mediante deformaciones del contenedor → Cambio de volumen

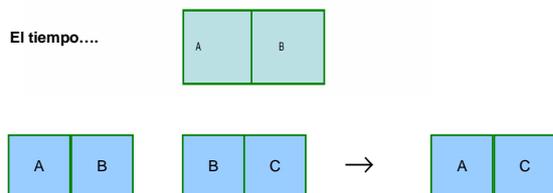
o mediante la aplicacion de campos.

Vamos a referir aca lo que algunos llaman Ley 0 de la termodinamica

Ley 0

Que significa que dos cuerpos estan en equilibrio entre si?

El tiempo....



La Temperatura

Tenemos un concepto intuitivo de temperatura en terminos de "mas caliente o menos caliente"

Hechos experimentales:

- 1) las propiedades fisicas de los sistemas cambian con la temperatura
- 2) el equilibrio termico existe
- 3) dos cuerpos en equilibrio termico con un tercero estan en equilibrio termico entre si (Ley 0)

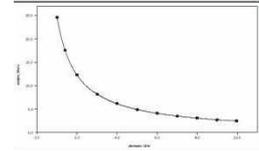
(estamos pensando en equilibrios por contacto entre cajas diatermicas rigidas en ausencia de campos)

De aquí podemos definir termómetros :
 propiedad termométrica → puntos fijos → ley de interpolación
 dos termómetros arbitrarios deben coincidir en el orden de la
 clasificación térmica de distintos sistemas

Leyes de los gases

Ley de Boyle (1662) A temperatura constante

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$



Ley de Charles (1780? No publicada, Gay-Lussac 1802)

$$V_{100} - V_0 = k V_0$$

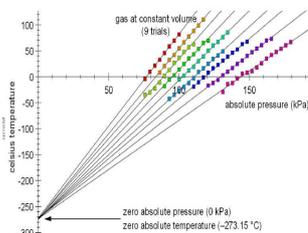
A presión constante y con $k=1/2.6666$ (actualmente $1/2.7315$)
 Amontons en 1700 ya había dado lo básico

O también:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = cte$$

Combinando ambas leyes, para una dada "cantidad" de gas

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$



El termómetro de gas ideal

Se ha encontrado experimentalmente que el comportamiento de gases reales a muy bajas presiones, lejos de la condensación y en ausencia de reacciones químicas, se comportan del mismo modo en términos de la temperatura

Esto se refleja en:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_{ref}}{(pV)_{ref}} = \frac{\theta}{\theta_{ref}}$$

Experimentalmente se encuentra que el producto pV depende de la masa, entonces definimos

$$Km\theta_{ref} = (pV)_{ref}$$

De donde

$$K = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_{ref}}{m\theta_{ref}}$$

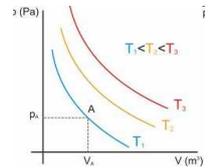
con m la masa en gramos

pero K depende del gas

$$pV = mK\theta$$

Pero esto se resuelve

$$pV = nR\theta$$



Donde n es el numero de moles y un mol es la masa de un gas tiene el mismo pV que 32.000gr de oxígeno.

$R = 8.3143$ joule/mole-degree

Aca tenemos lo que se conoce como la ecuacion de estado del gas ideal

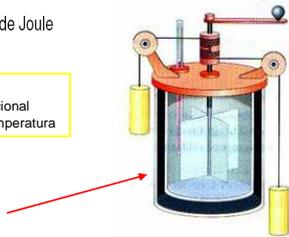
Ley 1 de la termodinamica

(1844?)

No sabemos nada de la estructura microscopica de la materia, no podemos hablar de energia cinetica y potencial entonces debemos definir la energia en terminos de magnitudes medibles macroscopicamente

Experimentos de Joule

El trabajo mecánico realizado es proporcional A la variación de temperatura



adiabatica

Definimos entonces

$$E_2 - E_1 = (-W_{ad})$$

Con E la energia interna y $(-W_{ad})$ es el trabajo adiabatico que desaparece del entorno durante la transformacion adiabatica entonces si el entorno hace trabajo sobre el sistema, $(-W_{ad})$ es positivo y entonces, la energia del sistema crece.

(tener en cuenta que al ser el proceso adiabatico no hay otra forma de interactuar con el sistema)

Para que la variación de energías este bien definida, asumimos que

- i) todo par de estados puede ser unido por un proceso adiabático
- ii) la cantidad de trabajo adiabático solo depende de los estados final e inicial

Ojo, no se dice cual es el inicial y cual es el final



Definición de Calor

Dados dos estados estos se pueden unir por proceso adiabático pero también por otras formas

Por ejemplo, joule puede ser reemplazado por poner en contacto con una fuente de calor

luego

$$E_2 - E_1 = Q - W$$

O sea en un proceso no adiabático, la diferencia entre la variación de energía interna y el trabajo efectivamente realizado es el calor.

En la fórmula anterior Q es el calor absorbido por el sistema

W es el trabajo realizado por el sistema

$-W$ es el trabajo que desaparece del entorno.

Observamos entonces que la variación de energía solo depende de los estados, es una función de estado

Q es una magnitud subordinada

W y Q **no** son funciones de estado

En el límite de trabajo adiabático infinitesimal

$$dE = dQ - dW$$

pero solo dE es una diferencial exacta

Variables de estado y diferenciales exactas

Los valores que adoptan las variables de estado solo dependen del estado del sistema y no de la historia del mismo.

Sea $F(x,y)$ una función que depende de las variables independientes x,y

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

Si **Se cumple que:**

- i) F es continua
- ii) sus derivadas son continuas
- iii) se cumple

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

Entonces dF es exacta

Con las siguientes propiedades

- a) $F(b) - F(a) = \int_a^b dF$
- b) $0 = \oint dF$
- c) conocido dF se conoce F a menos de una constante

Luego una variable de estado debe ser diferencial exacta.

Otras propiedades

sean x, y, z variables de estado tales que $F(x, y, z) = 0$

i)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

ii)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

sea w funcion de x, y, z

iii)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z$$

iv)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

Respecto de las dos primeras

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

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

de donde

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

entonces

$$0 = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1 \right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz$$

como dx y dz son independientes

$$0 = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1 \right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz$$

como dx y dz son independientes

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1$$

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

y ya esta.

Nota: para calcular la variacion de una diferencial exacta entre dos estados A y B el camino esta a nuestra eleccion.

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1$$

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Volvemos al Calor

$$E_2 - E_1 = Q - W$$

El modo de medir el calor es entonces indirecta y se basa en la equivalencia entre trabajo y calor

Las unidades de calor son las mismas que trabajo

Formalmente la unidad de calor es la caloria y corresponde al calor necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 C° a 15.5 C°

Las características del calor son

- 1) el flujo de calor cambia el estado del sistema
- 2) el calor no fluye por superficies adiabaticas
- 3) el calor fluye de "temperaturas altas a bajas"
- 4) el calor se conserva en procesos adiabaticos sin trabajo.

el punto 3 se puede justificar apelando al la ley 0

Capacidad calorifica

Cuando hay flujo de calor, en general hay cambio de temperatura
Luego introducimos

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Pero como Q no es funcion de estado debemos especificar el proceso por el cual se produjo esta transferencia de calor

Luego tendremos

$$(C_p, C_v)$$

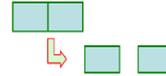
Por ejemplo:

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V$$

Este calor también depende de la masa.

La energía es Aditiva

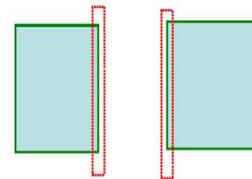
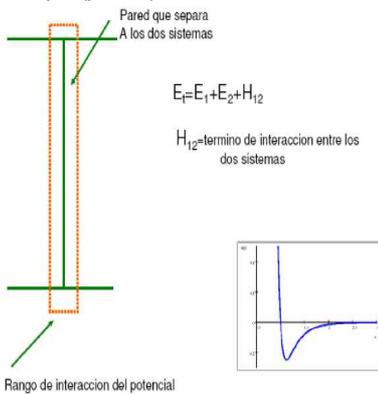
Si tengo dos sistemas iguales en equilibrio y los separo y a cada uno de ellos les aplico el mismo proceso adiabático. Obtenemos para cada uno de ellos el mismo estado final.



Si le aplico sucesivamente dos veces el mismo trabajo adiabático obtendré una variación que es el doble.

Un poco de análisis microscópico!

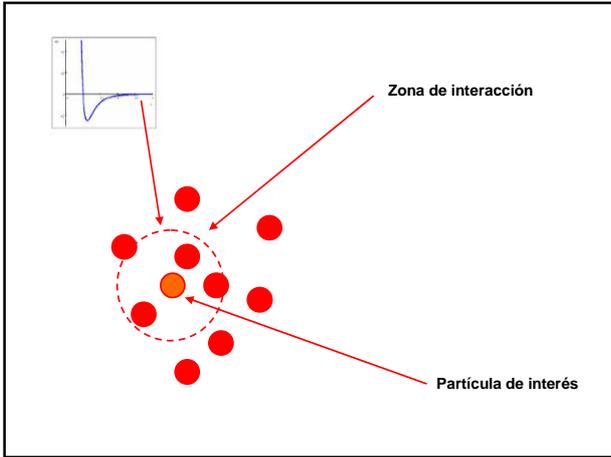
Análisis Microscópico (pecado?)



Sea

$$\rho V' \text{ el número de partículas en un volumen } V'$$

n_p el número medio de vecinos con el que interactúa una partícula (del orden de $\rho V'_{pot}$, donde V'_{pot} es el volumen de la región donde el potencial de interacción no es despreciable)



La energía de interacción se puede estimar como:

$$E \approx \alpha \cdot \text{numero de partículas} \cdot \text{numero de pares de interacción} \quad \#$$

Entonces

$$E \approx \alpha \cdot \rho V \cdot n_p \quad \#$$

Esto vale para cada uno de los sistemas

$$E_1 + E_2 \approx \alpha \cdot \rho [V_1 + V_2] \cdot n_p \quad \#$$

Cuando los dos sistemas están "juntos" (pared) las partículas de un

lado interactúan con las del otro lado de la pared

$$H_{12} \approx \alpha \cdot \rho V^* \cdot n_p$$

Entonces

$$\frac{H_{12}}{E_1 + E_2} \approx \frac{\alpha \cdot \rho V^* \cdot n_p}{\alpha \cdot \rho [V_1 + V_2] \cdot n_p} \Rightarrow$$

$$\frac{H_{12}}{E_1 + E_2} \approx \frac{V^*}{[V_1 + V_2]}$$

Si R_0 es la dimensión característica del sistema y r_{int} la distancia de interacción

$$V \propto R_0^3$$

$$V^* \propto R_0^3 \cdot r_{int}$$

De donde

$$\frac{H_{12}}{E_1 + E_2} \approx \frac{r_{int}}{R_0}$$

Como $R_0 \gg r_{int}$

$$\frac{H_{12}}{E_1 + E_2} \approx 0$$

Entonces

$$E \approx E_1 + E_2$$

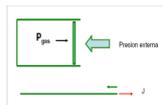
Formas mas generales de la primera Ley

i) trabajo mecanico $\rightarrow \delta W$

En general el trabajo se puede escribir como

$$\delta W = PdV - JdL - \sigma dA - \vec{E} \cdot d\vec{P}$$

obsevar los signos



ii) Calor $\rightarrow \delta Q$

iii) Flujo de materia $\rightarrow \sum_j \mu_j dN_j$

(lo justificaremos termodinamicamente mas adelante)

Si

$$Y = \begin{bmatrix} -P \\ J \\ \sigma \\ \text{etc} \end{bmatrix}$$

Entonces

$$dE = \delta Q + Ydx + \sum_j \mu_j dN_j$$

Donde x representa los desplazamientos generalizados

En el caso de un gas sin transferencia de masa

$$dE = \delta Q - PdV$$

Donde PdV representa el trabajo realizado por el sistema y δQ representa el calor que "fluye" al sistema

Donde C_V esta medido para 1 mol si N es el numero de moles o para 1 particula si N es el numero de particulas.

Relacion entre C_p y C_V

$$dE = dQ - p dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

De donde

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

Para V constante

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

Para C_p

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{d}{dT} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV \right] \right)_p$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

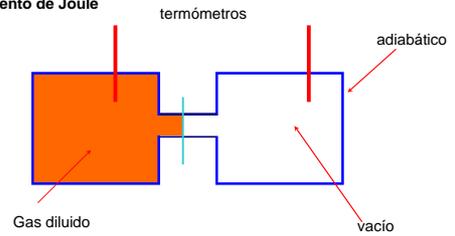
O sea $C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Para el gas ideal $C_p - C_V = R$ pues

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{P} \right)_p = \frac{R}{P}$$

Otro experimento de Joule



Luego de la expansión encontró que las temperaturas no variaban

Como la expansión es contra el vacío el **trabajo es 0**
Como las paredes con adiabáticas el **calor es 0**

Entonces

Por las características de experimento

$$\Delta E = Q - W = 0$$

Por los resultados del experimento

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_E = 0$$

Por diferencial exacta

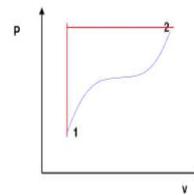
$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_E = \left[\frac{\partial T}{\partial E} \right]_V \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_T = - \frac{\left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_T}{\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_V}$$

$$\frac{\left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_T}{C_V} = 0 = \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_T$$

$C_V \neq 0$

Otra Forma de verlo:

Veamos entonces que dados 2 estados 1 y 2



para ir del estado 1 al 2 pasamos por un estado intermedio usando un proceso a Volumen constante y otro a Presion cte

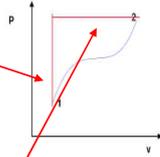
Calculamos la variación de energía para cada uno de ellos

para el tramo a Volumen constante

$$\Delta E_V = \Delta Q_V = C_V(T_2 - T_1)$$

para el tramo a Presion constante

$$\begin{aligned} \Delta E_P &= \Delta Q_P - P\Delta V = C_P(T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1) \\ &= C_V(T_2 - T_1) \end{aligned}$$



Sumando

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_V + \Delta E_P = \\ &= C_V(T_2 - T_1) + C_V(T_2 - T_1) = \\ &= C_V(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

ergo Para el gas ideal C_V es independiente de T y resulta

$$E_{ideal} = C_V NT + E_0$$

Proceso Adiabatico en el gas ideal

$$dQ = dE + p dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + p dV = 0$$

Para el gas ideal E es función **solo** de la temperatura

Entonces la ecuacion anterior queda

$$C_V N dT + p dV = 0$$

Reemplazando por la EOS

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 = C_V dT + \frac{C_P - C_V}{V} T dV$$

Luego de aqui

$$\frac{dT}{T} + \frac{(C_P - C_V)}{C_V V} dV = 0$$

Entonces

$$d \ln T = - \frac{(C_P - C_V)}{C_V} d \ln V$$

De donde con $\gamma = C_p/C_V$

$$d \ln T = d \ln V^{-(\gamma-1)}$$

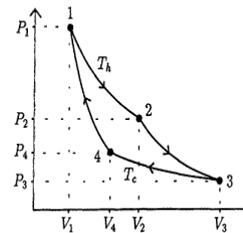
Integrando queda

$$T_1 V_1^{(\gamma-1)} = T_2 V_2^{(\gamma-1)}$$

$$TV^{(\gamma-1)} = cte$$

El ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot se compone de 2 procesos adiabaticos y dos procesos isotermicos



Para los caminos isotermicos tenemos

$$\Delta E = 0 \Rightarrow$$

$$Q = W$$

El calor recibido es

$$Q_{12} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

y del mismo modo para Q_{34}

$$Q_{34} = nRT \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

Observar que

$$V_2 > V_1 \text{ y } V_3 > V_4 \Rightarrow$$

$$Q_{12} > 0 \text{ y } Q_{34} < 0$$

Para los caminos adiabaticos tenemos que usar la ec de los adiabaticos

Entonces

$$T_c V_3^{2/3} = T_h V_2^{2/3}$$

$$T_c V_4^{2/3} = T_h V_1^{2/3}$$

dividiendo miembro a miembro obtenemos

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

La eficiencia resulta ser

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W_{tot}}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{43}}{Q_{12}} = 1 + \frac{Q_{43}}{Q_{12}} \\ &= 1 - \frac{T_c}{T_h} \frac{\ln(V_3/V_4)}{\ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_c}{T_h}\end{aligned}$$