

1. Postulados de la Termodinámica

1. Introducción histórica: Principios clásicos de Termodinámica.
2. La Física Estadística.
3. Postulados de la Termodinámica, enunciado de Tisza- Callen.
4. Ecuación Fundamental. Parámetros extensivos.
5. Parámetros Intensivos.
6. Diferenciales de la energía y de la entropía. Trabajo y calor.
7. Ecuaciones de estado.
8. Equilibrio térmico.
9. Equilibrio mecánico.
10. Equilibrio respecto del flujo de materia.

1. Breve introducción histórica

Significado etimológico en griego: “thermos” = calor, dynamis = “fuerza”

Traducción libre: **Termodinámica** = “ciencia que estudia las fuerzas que mueven el calor”

Hasta \cong 1870 era una parte de la Física independiente, junto con la Mecánica, Electricidad, Magnetismo y Óptica.

* La magnitud nueva y “estrella” de esta parte es la **TEMPERATURA**, que se definió como una nueva magnitud fundamental (“la que se mide con un termómetro”), siendo la unidad **el grado centígrado o kelvin**, análogamente a la masa en Mecánica o la carga en Electricidad.

* Para entonces ya se sabía que **el calor** es una forma especial (y un tanto misteriosa, anteriormente incluso se había definido una unidad diferente para medirlo: la caloría) de transferir energía de un sistema a otro, sin realizar trabajo macroscópico.

* A partir de observaciones (durante siglos, y tras duro trabajo experimental) se habían llegado a formular unos principios fundamentales que harían el mismo papel que las leyes de Newton en la Mecánica o las ecuaciones de Maxwell en el Electromagnetismo

Principios clásicos de la Termodinámica

P 0: Dos sistemas en equilibrio con un tercero están en equilibrio entre sí

P 1: $\Delta U = W + Q$, U = energía interna, W = trabajo, Q = calor

El descubrimiento de que Q es otra forma de aportar energía obligó a reformular el principio de conservación de la energía mecánica, introduciendo en la ecuación el calor

P 2: Para un sistema aislado (al que no se le aporta ni se le quita calor) se cumple que:

$\Delta S \geq 0$ ($\Delta S = 0$: proceso reversible, $\Delta S > 0$: irreversible)

S = entropía: misteriosa magnitud que es una propiedad del sistema tratado (no como el calor o el trabajo), cuyo valor era desconocido pero que cuando se le aporta isoterma y reversiblemente un calor Q , S aumenta en la cantidad: $\Delta S = Q/T$

P 3: En cualquier proceso que ocurre en el cero absoluto $\Delta S = 0$

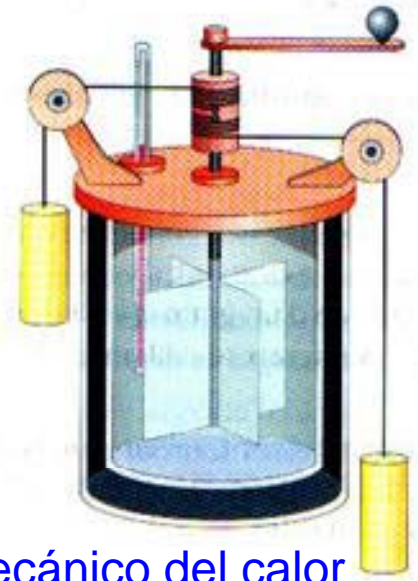
Por otra parte, cada sistema se rige por una o varias **ecuaciones de estado** que lo caracterizan, sin entender bien por qué.

Por ejemplo un gas "ideal": $PV = NRT$

Este curso tratará sobre todo de sistemas más complicados que el gas ideal.

Experimento de Joule

Se dejan caer las pesas una altura determinada y se mide el incremento de temperatura del líquido. Al alcanzar un nuevo equilibrio se observa que el estado del líquido es el mismo que si en vez de **trabajo** se hubiera suministrado **calor** a razón de 4.18 J/caloría



Frecuentemente se indica como muestra del equivalente mecánico del calor

Muestra más cosas:

- 1) El principio de conservación de la energía mecánica debe modificarse incluyendo el calor. $\Delta U = W + Q$, $U =$ energía interna, $W =$ trabajo, $Q =$ calor
- 2) Se **necesita un mecanismo disipativo** (irreversible), o de lo contrario el trabajo produciría el mismo incremento de energía que la cantidad equivalente de calor, pero no el mismo incremento de entropía. En este caso el mecanismo es la viscosidad del líquido. De no existir, el líquido quedaría girando permanentemente.

2. La Física Estadística

A fines del siglo XIX se sabía ya que la materia (sólidos, líquidos y gases) estaba formada por muchísimos átomos o moléculas. Un número del orden de 10^{23} moléculas/cm³ para un sólido o líquido y de unas 10^{20} moléculas/cm³ para un gas

Cabe pues describir el sistema según las leyes de la Mecánica, conociendo las fuerzas entre las moléculas, pero es imposible describir en detalle el movimiento de cada una de tantísimas partículas: para un mol, si se escribieran en DVD's las coordenadas de la posición de cada molécula, a razón de 10^{10} datos (10 Gb) por DVD, necesitaríamos 10^{13} DVD's. Puestos un encima de otro formarían una torre de 10^7 km de altura, más de 25 veces la distancia a la Luna.

La Física Estadística trata de describir el comportamiento macroscópico del sistema (prescindiendo de los detalles del movimiento de cada molécula) estadísticamente, usando las leyes de la Mecánica Clásica (MCI) o la Cuántica (MQ), según el caso.

Con este enfoque podemos decir pues que **la Termodinámica es el estudio de sistemas de muchas partículas.**

Microestado, en un sistema de N partículas:

MCI: El conjunto de las $3N$ coordenadas de las posiciones y de las $3N$ de las velocidades de las partículas

MQ: Definido por la función de onda $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ cuyo cuadrado indica la probabilidad de que la partícula 1 se encuentre en la posición \mathbf{r}_1 , la 2 en la \mathbf{r}_2 , ... y la N -ésima en la \mathbf{r}_N .

Macroestado del sistema :

Conjunto de muy pocas variables que caracterizan el comportamiento macroscópico del sistema: energía interna, presión, volumen, temperatura, número de partículas, etc

Un sistema **en equilibrio** mantiene las variables macroscópicas constantes, pero pasa continuamente de unos microestados a otros (ya que las partículas se mueven y cambian de posición o cambia su velocidad).

Fluctuaciones: Además el sistema alcanza frecuentemente microestados que se apartan poco de los del equilibrio. Estas fluctuaciones son más probables cuando afectan a partes pequeñas del sistema y cuando la desviación respecto del equilibrio es pequeña.

3. Postulados de la Termodinámica: formulación de Tisza-Callen (describen sólo estados de equilibrio)

De momento, por fijar ideas, consideremos un sistema “simple” es decir: homogéneo, isótropo, no cargado, ni magnético, ni sometido a la gravedad ni a fuerzas que actúan a distancia, en definitiva sobre el que sólo se puede hacer trabajo macroscópico presionando las paredes, pero formado por r componentes diferentes (moléculas de varios tipos distintos).

P I: Existen ciertos estados macroscópicos del sistema (llamados de equilibrio) caracterizados completamente por su energía U , el volumen V y los números de moles de cada componente N_1, N_2, \dots, N_r .

$U, V, N_1, N_2, \dots, N_r$ se llaman **parámetros extensivos** del sistema porque son proporcionales a su tamaño: si se duplica el sistema o se considera un sistema formado por dos exactamente iguales, todos esos parámetros se duplican: Este postulado se puede generalizar a sistemas caracterizados por otros parámetros extensivos: momento dipolar eléctrico, magnético, carga, etc.

El **número de moles** N de una sustancia es una manera de contar el número de partículas (átomos o moléculas) que contiene sin emplear números astronómicos:

Un mol son $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ partículas = cte de Avogadro = cte universal

N es el número de partículas dividido por N_A .

La entropía

Consideremos un sistema aislado de toda acción exterior, pero con restricciones internas

P II: Existe una función llamada **entropía**, $S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ definida para todos los estados de equilibrio de un sistema compuesto, con la propiedad de que **si el sistema total está aislado** y se libera una restricción interna (y el sistema deja de estar en equilibrio), los valores de los parámetros extensivos que adquieren las partes en el nuevo estado de equilibrio que se alcanzará, son los que hacen **S máxima**.

P III: La entropía de un sistema compuesto es la suma de las de los constituyentes. Además es una función continua, diferenciable, y monótona creciente como función de la energía U .

P IV: La entropía de un sistema es nula en el estado en que $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$

Inmediatamente definiremos temperatura como $T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r}$

Así que este postulado equivale a decir que $T = 0 \Rightarrow S = 0$ Y también que si $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$

Comentarios

* Los postulados II y III son una forma más precisa de enunciar el clásico 2º Principio de Termodinámica, añadiendo algunas propiedades fundamentales que debe cumplir la entropía, justificadas sobre todo por la Física Estadística. En particular evita definir la entropía para estados de no equilibrio, porque no siempre es posible.

* Un ejemplo particular: consideremos un cilindro hueco de volumen total V_T , dividido en dos compartimentos de volúmenes V_1 y V_2 por una pared interna fija y conductora del calor. En los dos lados hay un mismo número de moles N de gas ideal monoatómico. Ahora se deja libre la pared, que oscilará a un lado y a otro hasta que finalmente se alcance una situación de equilibrio térmico y mecánico.

El postulado II dice que las energías y volúmenes de las dos partes en el estado final serán aquéllas que hagan la entropía total máxima.

El sentido común nos dice que la situación de equilibrio final será con la misma presión y temperatura a los dos lados de la pared. Como la energía de un gas ideal monoatómico es $U = 3/2 NRT$ y la presión $P = NRT/V$, igual presión y temperatura quiere decir que cuando se alcance el equilibrio:

$$U_1 = U_2 = U_T/2 \text{ y } V_1 = V_2 = V_T/2.$$

Esto es precisamente lo que impone el postulado II. Veremos más tarde que la entropía de un gas ideal monoatómico es:

$$S = cte + NR \ln(VU^{3/2})$$

Siendo *cte* una constante irrelevante aquí. Así pues la entropía total es

$$S_T = cte + NR \ln V_1 U_1^{3/2} + NR \ln V_2 U_2^{3/2}$$
$$dS_T = NR \left(\frac{dV_1}{V_1} + \frac{3}{2} \frac{dU_1}{U_1} + \frac{dV_2}{V_2} + \frac{3}{2} \frac{dU_2}{U_2} \right)$$

Si S_T es máxima, $dS_T = 0$ para cualquier variación infinitesimal de U_1 y U_2 o de V_1 y V_2

$$dS_T = 0 \Rightarrow \frac{dV_1}{V_1} + \frac{dV_2}{V_2} = 0 \quad \text{y} \quad \text{también} \quad \frac{dU_1}{U_1} + \frac{dU_2}{U_2} = 0$$

Dado que $U_1 + U_2 = U_T = cte$ $dU_2 = -dU_1$ y también $V_1 + V_2 = V_T = cte$, $dV_2 = -dV_1$

Entonces $dV_1 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 0 \Rightarrow V_1 = V_2$ y análogamente $U_1 = U_2$

4. Ecuación fundamental

El postulado I viene a decir que toda la información termodinámica de un sistema homogéneo en equilibrio viene dada por una ecuación (**ecuación fundamental del sistema**) que da la entropía en función de los parámetros extensivos. Para el sistema “simple” de r componentes definido anteriormente es:

$$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (\text{representación entrópica})$$

Los postulados II y III implican que en esta ecuación se puede despejar (aunque no siempre sea fácil) la energía, obteniendo otra ecuación equivalente:

$$U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (\text{representación energética})$$

La ecuación fundamental indica cómo es el comportamiento de un sistema dado (como el lagrangiano en Mecánica) en equilibrio y es un concepto clave.

Idea clave: Conocer la energía en función de otras variables (P, T , etc) **NO ES** la ecuación fundamental (se tratará más adelante este problema).

5. Parámetros intensivos

Los parámetros **intensivos** son las derivadas de la energía con respecto a los **extensivos** :

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \quad \text{temperatura}$$

$$P \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \quad \text{presión}$$

$$\mu_j \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \quad \text{Potencial químico (o "electroquímico") del componente } j$$

Los **subíndices** indican lo que se mantiene constante al derivar y en esta asignatura los pondremos **SIEMPRE**

La **presión** se define con signo menos para que coincida con la definición mecánica (Fuerza exterior/Superficie) y sea positiva (casi siempre).

Se llaman **intensivos** porque son los mismos para un sistema y para otro cuyos parámetros extensivos sean todos el doble o la mitad, o varias veces más grande o pequeño, para parte de un sistema, o para dos sistemas iguales.

6. Diferencial de la energía y de la entropía

El diferencial de una función matemática tiene el significado físico de la pequeña variación que ocurre en la función si se modifican ligeramente las variables independientes.

El **diferencial de la energía** es la diferencia de energía que corresponde a dos estados **de equilibrio** con valores ligeramente diferentes de S , V , y $N_1 \dots N_r$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S, N_2, \dots, N_r} dN_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial N_r} \right)_{S, N_1, \dots, N_{r-1}} dN_r$$

Usando la definición de los parámetros intensivos, obviamente:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r$$

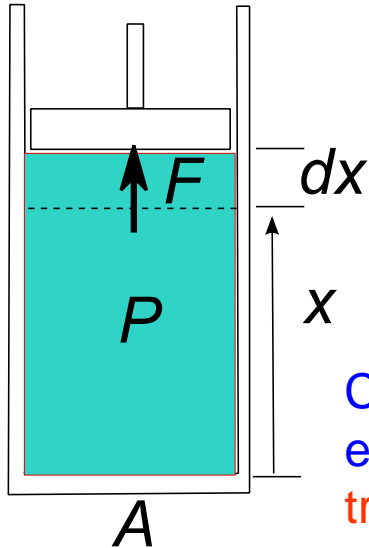
Despejando dS :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu_1}{T} dN_1 - \dots - \frac{\mu_r}{T} dN_r$$

Así pues los parámetros intensivos en representación entrópica son:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} = \frac{P}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} = -\frac{\mu_j}{T}$$

El trabajo reversible



Consideremos un sistema “simple” encerrado en un cilindro, y movemos ligeramente y **casistáticamente** el pistón (de área A) una distancia dx , de modo que el volumen aumenta en una pequeña cantidad $dV = Adx$

\times El trabajo mecánico realizado por el sistema es $Fdx = PAdx = PdV$

Consideramos el trabajo termodinámico como positivo cuando es recibido por el sistema, luego en el proceso anterior, el **trabajo mecánico** valdrá:

$$dW_m = -PdV$$

Esta expresión diferencial se puede integrar para obtener el trabajo total realizado en un proceso **casistático** (variando muy lentamente el volumen) en que el volumen cambia en una cantidad finita:

$$W_m = -\int_{V_i}^{V_f} PdV$$

Análogamente el **trabajo químico casistático** es:

$$dW_c = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

El calor y la entropía

El concepto de calor es difícil de definir de forma precisa y general sin apelar a la Física Estadística, por eso en la formulación de Tisza-Callen el calor se define simplemente como la diferencia entre el incremento de energía y el trabajo recibido por un sistema

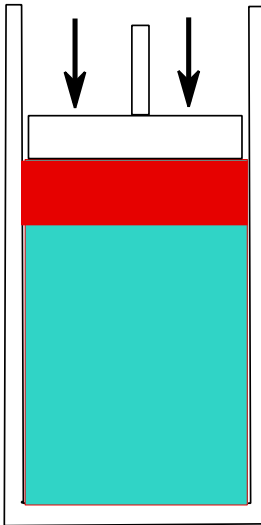
$$Q = \Delta U - W = \Delta U - W_m - W_c$$

En un proceso infinitesimal reversible (el sistema está siempre en equilibrio) no hay más que comparar con el diferencial de la energía para ver que :

$$dQ = TdS \quad (\text{reversible})$$

Es importante tener en cuenta que el trabajo y el calor no son funciones de estado, sólo formas de transferir energía de un sistema a otro. Ambas pasan a formar parte de la energía interna, pero luego no se puede distinguir la que vino mediante trabajo y la que vino mediante calor.

El trabajo irreversible



En el ejemplo anterior si el cilindro contiene un gas y se presiona rápidamente el gas deja de estar en equilibrio y posiblemente la presión es mayor cerca del pistón (zona roja) que más lejos. Aunque el volumen inicial y final sean los mismos que en un proceso casiestático el trabajo recibido en una variación infinitesimal de volumen ya no es $-PdV$ ($P = \text{media del gas}$), sino algo mayor, y por tanto también el trabajo total, para la misma variación de V

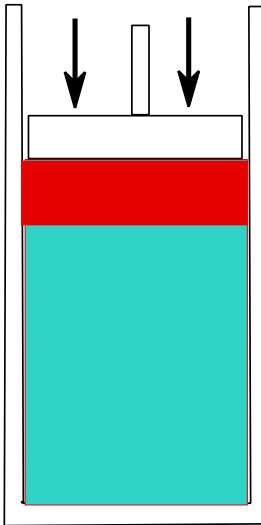
Si el proceso es adiabático (sin aporte de calor) la variación de U es mayor que si hubiera sido casi estático y $\Delta S > 0$ (S es función creciente de U) \rightarrow irreversible.

El trabajo realizado en un proceso cualquiera irreversible no se puede determinar de forma general sino que hay que analizar cada caso particular.

Como anteriormente el calor es la diferencia entre la variación de energía y el trabajo recibido por el sistema:

$$Q = \Delta U - W = U_f - U_i - W \leq T\Delta S$$

El calor irreversible



En el ejemplo anterior hemos visto que si el pistón se mueve repentinamente

$$W > -PdV \quad (\text{siendo } P \text{ la presión media})$$

Por tanto:

$$Q = \Delta U - W = U_f - U_i - W \leq T\Delta S$$

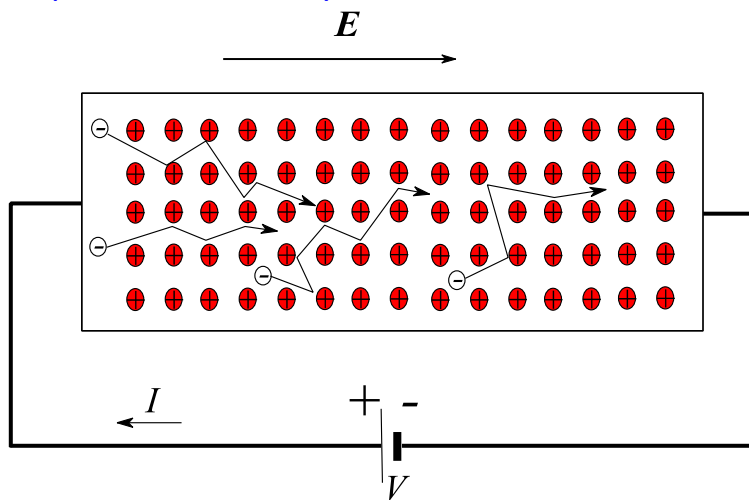
Este último enunciado (**desigualdad de Clausius**) es general y no sólo válido para este ejemplo.

En el capítulo de termodinámica irreversible se desarrollará en detalle de una forma más general.

Otro ejemplo de irreversibilidad: disipación de energía eléctrica por efecto Joule

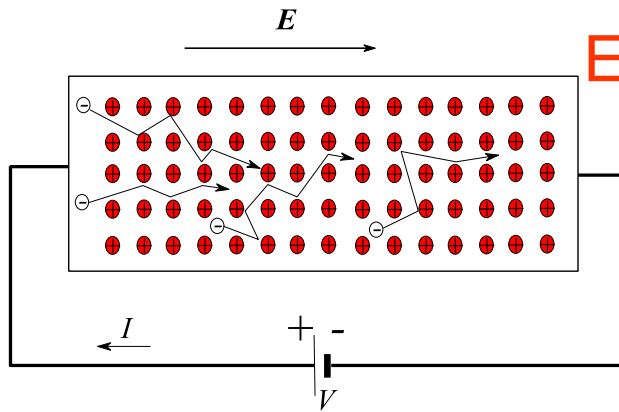
Un metal está formado por átomos **casi fijos** (pero no totalmente fijos: cada uno oscila alrededor de una posición de equilibrio) y **electrones casi libres** que se mueven por todo él.

Al aplicar un campo eléctrico los electrones adquieren un movimiento preferente (no exclusivo) en la dirección del campo, pero los átomos permanecen en su sitio.



* Si los electrones estuvieran inicialmente en reposo y completamente libres (en el vacío), adquirirían un movimiento uniformemente acelerado, con aceleración $a = eE/m$. Su entropía inicial sería $S_i = 0$ (posición y velocidad de cada uno perfectamente determinada sin otros estados accesibles) y seguiría siendo cero pues la posición y velocidad de cada electrón estarían unívocamente determinadas: $x = x_0 + at^2/2$, $v = at$

* En realidad los electrones se aceleran hasta que chocan (imagen clásica, no del todo correcta) con algún átomo, le ceden parte de su energía y se aceleran de nuevo. El movimiento resulta errático por lo que la entropía aumenta.



Efecto Joule II: disipación

Durante un tiempo t , la pila suministra una energía al metal en forma de **TRABAJO** eléctrico:

$$W = VI t$$

a) Si el metal está **aislado térmicamente** el trabajo se invierte íntegramente en aumentar su energía interna. El aumento de temperatura correspondiente viene dado por la expresión de la energía del sólido, de modo que

Además, la entropía (del metal = del universo) aumenta en la cantidad

$$\Delta U_{metal} = VI t = Nc_V \Delta T = Nc_V (T_{fin} - T_{ini}) \quad \Delta S_{metal} = \Delta S_{univ} = Nc_V \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} \frac{dT}{T} = VI t \ln \frac{T_{fin}}{T_{ini}}$$

b) Si el metal está **conectado a una fuente térmica a temperatura $T = \text{cte}$** su energía y entropías no varían, por lo que la fuente térmica recibe un calor: $Q = VI t$

Entonces:
$$\Delta S_{metal} = 0; \Delta S_{univ} = \Delta S_{fuente} = \frac{Q}{T} = \frac{VI t}{T}$$

Es decir la fuente de trabajo (pila) ha suministrado una cantidad e trabajo W , que ha recibido la fuente de calor. Esta “conversión” de trabajo en calor se llama **disipación** y siempre implica un proceso irreversible.

7. Ecuaciones de estado

Son las que se obtienen aplicando la definición de los parámetros intensivos, como derivadas de la energía en la ecuación fundamental.

Ec. estado térmica: $T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = T(S, V, N_1, \dots, N_r)$

Ec. estado mecánica: $P \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} = P(S, V, N_1, \dots, N_r)$

Ecs. estado químicas: $\mu_j \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r)$

Ejemplo: un sistema de 1 componente está descrito por la ec. Fundamental de la derecha, con $A = \text{cte}$ conocida

$$U = A \frac{S^3}{NV}$$

Ecuaciones de estado: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = 3A \frac{S^2}{NV}$ $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = A \frac{S^3}{NV^2}$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = -A \frac{S^3}{N^2 V}$$

Ecuación fundamental y de estado, en general

Un sistema general está descrito por los parámetros extensivos S , U , y otros, X_1, X_2, \dots, X_t .

En el sistema "simple" descrito antes éstos son V y los números de moles N_j , pero cada sistema está descrito por sus propios parámetros. En realidad en este formalismo lo único que cambia es el nombre que se les da.

Ec. Fundamental: $U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$ (rep. Energética)

Parámetros intensivos y ecuaciones de estado:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, \dots, X_t} = T(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$$
$$P_j \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, X_1, \dots, X_{j-1}, X_{j+1}, \dots, X_t} = T(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$$

Diferencial de la energía: $dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j$

Ec. Fundamental entrópica: $S = S(U, X_1, X_2, \dots, X_t)$

Parámetros intensivos entrópicos: $F_0 \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X_1, \dots, X_t} = \frac{1}{T}$ $F_j \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{U, X_1, \dots, X_{j-1}, X_{j+1}, \dots, X_t} = -\frac{P_j}{T}$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \sum_{j=1}^t F_j dX_j = \frac{1}{T} dU - \sum_{j=1}^t \frac{P_j}{T} dX_j$$

Sistemas de 1 componente. Ecuación molar

Volviendo al sistema simple de un solo componente descrito por S, V, N
definimos

$$u = U / N, v = V / N, s = S / N$$

La Ec. Fundamental molar queda:

$$u(s, v) = \frac{1}{N} U(S, V, N)$$

$$du(s, v) = Tds - Pdv$$

En formulación entrópica:

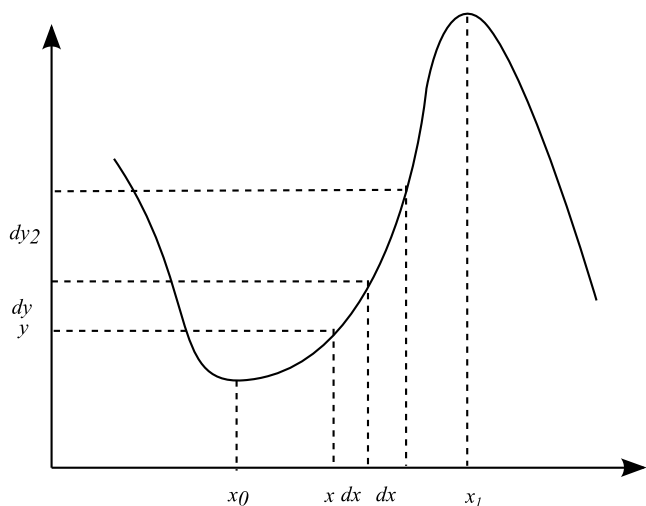
$$s(u, v) = \frac{1}{N} S(U, V, N)$$

$$ds(u, v) = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

Un pequeño inciso sobre máximos y mínimos de funciones

Sea $y = f(x)$ una función diferenciable con derivada continua.

Si a partir de un punto cualquiera x hacemos un pequeño incremento dx , el correspondiente incremento en la función es dy .



$y' \equiv dy/dx$ corresponde con la definición de derivada en el punto x , que geoméricamente es la pendiente de la tangente a la curva en el punto x

Si a partir del punto $x+dx$ hacemos otro pequeño incremento igual al anterior, el nuevo incremento de la función dy_2 será mayor que dy si la gráfica se curva hacia arriba (función **cóncava**) y será menor si se curva hacia abajo (**convexa**)

Llamando $d^2y \equiv dy_2 - dy = d(dy)$, resulta que:

$d^2y > 0 \Rightarrow$ concavidad y $d^2y < 0 \Rightarrow$ convexidad

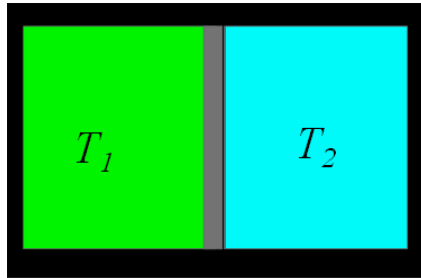
En el punto x_0 , $dy = 0$ y $d^2y > 0 \Rightarrow$ mínimo relativo

En el punto x_1 , $dy = 0$ y $d^2y < 0 \Rightarrow$ máximo relativo

La segunda derivada:

$$y'' = dy'/dx = d(dy/dx)/dx = d(dy)/(dx)^2 = d^2y/(dx)^2$$

8. Equilibrio térmico



Consideremos un sistema aislado (de un componente por simplicidad pero no es esencial esto) formado por dos partes separadas por una pared **fija e impermeable** al paso de partículas, pero que permite el paso del calor (“**diatérmana**”). Representaremos con subíndices 1 y 2 las magnitudes de cada una de las partes y sin subíndice las del sistema total.

$$V_1, V_2, N_1, N_2 = \text{ctes, pero } U_1 + U_2 = U = \text{cte}$$

El postulado II impone que **en el equilibrio** S debe ser máximo, lo que matemáticamente implica que para cualquier pequeña variación de U_1 (y consecuentemente la contraria de U_2) $dS = 0$

El postulado III impone: $S = S_1 + S_2$

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2$$

Además $U = \text{cte} = U_1 + U_2 \Rightarrow dU_1 + dU_2 = 0, dU_1 = -dU_2$

$$\text{Por tanto, como } dS = 0 \quad dS = 0 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2}$$

La condición de equilibrio es que la temperatura sea la misma para las dos partes

Coincidencia de la definición de temperatura con el concepto tradicional

Consideremos el sistema anterior con la pared no conductora del calor (“adiabática”).

El sistema total está en equilibrio a temperaturas ligeramente distintas, supongamos que $T_1 > T_2$

Ahora hacemos la pared diatérmica (o ponemos las dos partes en contacto térmico)

La situación de equilibrio final tendrá mayor entropía que la inicial

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Si los cambios en energía son $\Delta U_1 = -\Delta U_2$, para pequeños incrementos se puede poner

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} \Delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} \Delta U_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta U_1 > 0 \Rightarrow \Delta U_1 = -\Delta U_2 < 0$$

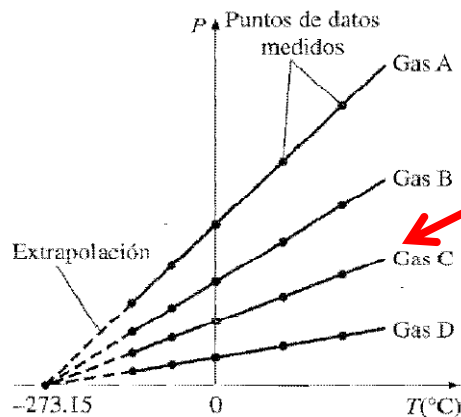
La energía sólo puede pasar en forma de calor $Q = \Delta U_2$ y $\Delta U_1 < 0$ quiere decir que pasa del lado con mayor temperatura al de menor temperatura, lo que coincide con el concepto intuitivo y tradicional de temperatura.

El proceso es irreversible, y la entropía del “universo” (sistema total aislado) aumenta en la cantidad $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q/T_2 - Q/T_1 > 0$

Medición y Unidades de temperatura (3 hitos de la historia científica)

1) Inicialmente, en la escala Celsius se asignó el valor $t = 0^\circ\text{C}$ al punto de fusión del hielo y $t = 100^\circ\text{C}$ al de ebullición del agua.

La medida se hacía mediante termómetros de mercurio (se mide la dilatación del líquido) o de gas a volumen constante (se mide la presión) o a presión constante (se mide el volumen), ya que para un gas se cumple aproximadamente $PV = NR(t+273.15^\circ\text{C})$.

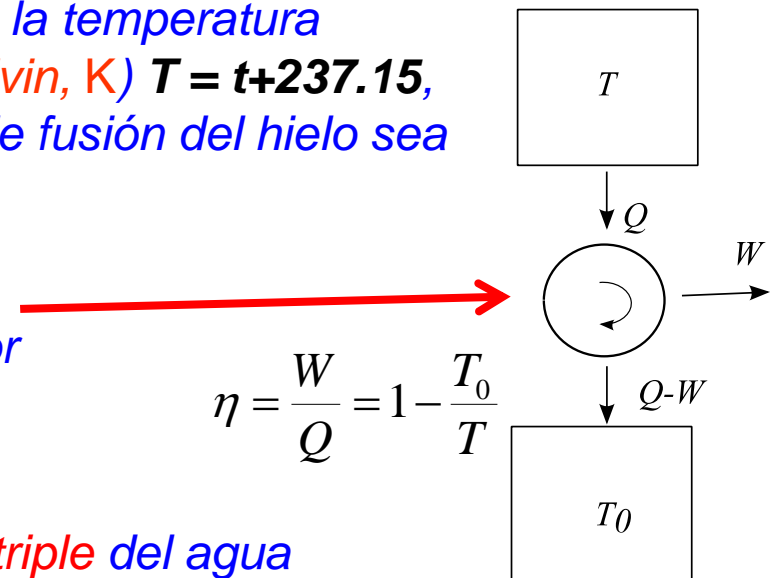


*Esta ley no se cumple a bajas temperaturas pero extrapolando se descubrió la existencia de un **cero absoluto***

2) Por tanto se redefinió la temperatura “absoluta” (unidad el kelvin, K) $T = t+237.15$, haciendo que el punto de fusión del hielo sea 273.15 K

3) Finalmente se definió la temperatura termodinámica a partir del rendimiento de un motor de Carnot trabajando entre un foco a temperatura fija elegida (T_0) y otro cualquiera (T)

• Se eligió $T_0 = 273.16 \text{ K}$ = temperatura del punto triple del agua



$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

9. Equilibrio mecánico

Consideremos ahora un sistema aislado como el anterior, pero la pared que separa las dos partes es **móvil y diatérmica** (si es adiabática es más complicado de analizar).

Es decir, ahora: $N_1, N_2 = \text{ctes}$, y $V_1 + V_2 = V = \text{cte}$ y $U_1 + U_2 = \text{cte}$

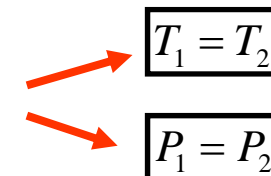
El postulado II impone que en el equilibrio S debe ser máximo, lo que matemáticamente implica que para pequeñas variaciones de U_1 (y consecuentemente, las contrarias de U_2) $dS = 0$

Como antes, el postulado III impone: $S = S_1 + S_2$

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_2} dV_2 =$$
$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 \quad \text{Ya que } dU_1 = -dU_2 \text{ y } dV_1 = -dV_2$$

$dS = 0$ para variaciones **cualesquiera** dU_1 y dV_1 (también para variaciones de uno sólo de los dos parámetros)

Las condiciones de equilibrio son:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \text{y} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\boxed{T_1 = T_2}$$
$$\boxed{P_1 = P_2}$$

10. Equilibrio respecto del flujo de materia

Consideremos ahora un sistema aislado como el anterior, pero la pared que separa las dos partes es **fija, diatérmica y permeable** al flujo de partículas.

Es decir, ahora: $V_1, V_2 = \text{ctes}$, y $N_1 + N_2 = N = \text{cte}$ y $U_1 + U_2 = \text{cte}$

En el equilibrio S debe ser máximo, por lo que para cualquier pequeña variación de U_1 o/y de N_1 , $dS = 0$

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2, V_2} dN_2 =$$
$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 \quad \text{Ya que} \quad dU_1 = -dU_2 \quad \text{y} \quad dN_1 = -dN_2$$

Las condiciones de equilibrio son

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \text{y} \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

$$T_1 = T_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$