

TERMODINAMICA

Profesor: Elías Palacios Latasa

Departamento: Física de la Materia Condensada

consultas: e-mail: elias@unizar.es

despacho: mañanas, excepto 11-12

tardes M,J a partir de las 5:30, excepto días de prácticas

Bibliografía:

H. Callen :*Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2 edición Wiley, 1985.

MJ. Moran/N. Shapiro: *Fundamentos de Termodinámica Técnica*. Reverté, 2004.

YU Cengel/MA. Boles: *Termodinámica*. Mc Graw Hill 2012

Presentaciones: Se dejará copia en B/N en reprografía.

En color en web

Hojas de problemas: Se darán en clase. También en la web

web: http://fmc.unizar.es/people/elias/Termo_Grado/Termo_Grado.htm

se puede entrar siguiendo los pasos: www.unizar.es y luego departamentos, fisica de la materia condensada, personal, palacios latasa, termodinámica (3º del grado)

Programa

Programa resumido. Ver también en la web la guía docente de la asignatura.

0. Introducción. Programa, bibliografía, evaluación, conocimientos previos.
1. Postulados de la termodinámica. Formulación de Tisza-Callen
2. Condiciones de equilibrio
3. Relaciones. Algunos sistemas simples
4. Procesos reversibles e irreversibles. Teorema del trabajo máximo.
5. Algunos procesos cíclicos.
6. Transformadas de Legendre. Principio de energía mínima. Potenciales termodinámicos.
7. El postulado de Nernst. Postulados de Nernst y de Planck.
8. Estabilidad de sistemas termodinámicos. Principios de Le Chatelier y de Le Chatelier-Braun.
9. Transiciones de fase. Diagramas de fase en sistemas monocomponente. Transiciones de fase en sistemas multicomponente: regla de fases de Gibbs.
10. Propiedades de la materia. Mezclas de gases. Gases reales. Reacciones químicas. Disoluciones.
11. Termodinámica irreversible. Transmisión del calor. Efectos termoeléctricos: efecto Seebeck, Peltier y Thomson.
12. Introducción a la Física Estadística.

Problemas

Se darán hojas con los enunciados en clase.

También disponibles en la web.

Se pedirá resolver en clase dos problemas a cada alumno, evaluados hasta 0.5 puntos de la nota final cada uno.

Prácticas

DOS prácticas de 3 horas cada una:

P1. Medida de parámetros típicos en un motor de Stirling. Comparación con predicción teórica

P2. Medida del coeficiente de Joule-Thomson en gases. Comparación con datos de literatura y predicción para el modelo teórico de gas de van der Waals

Fechas: están por determinar, pero entre final de noviembre y navidades

Lugar: No está decidido pero casi seguramente LABORATORIO 4 del EDIFICIO D (Químicas)

Evaluación: Presentación oral con diapositivas de una de las prácticas, al azar, en enero.

Evaluación

Alumnos presenciales: Evaluación continua + examen

Continua: 30% de la nota final

Prácticas: Exposición oral. 2 puntos

Problemas de clase: dos problemas a 0.5 puntos cada uno

Examen: hasta 7 puntos

Alumnos no presenciales: Sólo examen final en 2 partes

1ª parte: El mismo examen que para los presenciales: hasta 7 puntos

2ª parte: Cuestiones adicionales, incluyendo prácticas: hasta 3 puntos

(Tema12) Algunos resultados de Física Estadística Clásica (Intuitivamente) I

FÍSICA ESTADÍSTICA CLÁSICA (FEC): Explica el comportamiento global de los cuerpos formados por muchas partículas (del orden de 10^{23} átomos o moléculas) a partir de las leyes de la Mecánica CLÁSICA y obteniendo las **variables termodinámicas** (presión, volumen, temperatura, etc...) ESTADÍSTICAMENTE, como **promedios** sobre posiciones, velocidades, energías, momentos lineales, etc... de las partículas. (desarrollada por L. Boltzmann y JC. Maxwell, ca. 1880)

FÍSICA ESTADÍSTICA CUÁNTICA (FEQ): Lo mismo pero con las leyes de la Mecánica CUÁNTICA.(Fermi, Dirac, Bose, Einstein, ca. 1920)

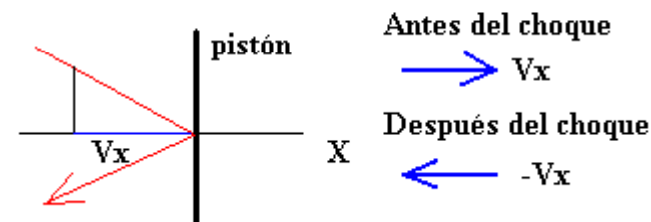
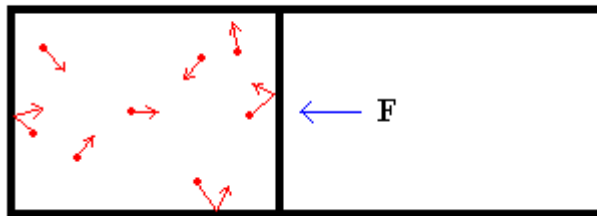
*Los átomos y moléculas obedecen a la Mecánica Cuántica pero salvo a muy bajas temperaturas la estadística clásica es buena aproximación.

* La FEQ es más simple matemáticamente que la FEC, por lo que la FEC se estudia hoy día como caso particular límite.

Algunos resultados de Física Estadística Clásica (Intuitivamente) II

Energía interna: Simplemente es la suma de las energías cinética y la potencial de las fuerzas internas de las partículas. En un sistema aislado es rigurosamente constante pero en un sistema en equilibrio en contacto con una fuente de trabajo o calor fluctúa alrededor de un valor medio.

Presión: Fuerza media sobre las paredes producida por el continuo cambio de momento lineal de las partículas que chocan.



Algunos resultados de Física Estadística Clásica (Intuitivamente) III

Temperatura: Promedio de la energía cinética de las moléculas.

Para un sistema de átomos individuales:

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Para un sistema de sólidos rígidos
(molécula poliatómica con enlaces rígidos):

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle + \frac{1}{2} I_x \langle \omega_x^2 \rangle + \frac{1}{2} I_y \langle \omega_y^2 \rangle + \frac{1}{2} I_z \langle \omega_z^2 \rangle = \frac{6}{2} k_B T$$

* k_B ($= 1.38 \times 10^{-23}$ J/K = "Cte de Boltzmann") es una cte universal, que aparece porque las unidades de T se habían elegido antes de desarrollarse la Física Estadística.

*El **numerador** que aparece encima del /2 es igual al número de términos que contiene la energía cinética de una molécula.

Por ejemplo para sistema formado por **moléculas diatómicas** ($I_z=0$) es:

$$\langle E_C \rangle = \frac{5}{2} k_B T$$

Concepto de entropía I (puramente estadístico)

Estados

El estado dinámico de una partícula está dado por:

Mecánica clásica (MCL): Posición y velocidad (o momento lineal):

son 6 variables continuas por cada partícula: (x, y, z, v_x, v_y, v_z)

Para un mol de un sistema monoatómico hay $6N_A$ variables independientes : $6 \times 6,022 \times 10^{23}$ variables.

Mecánica Cuántica (MQ): Función de Onda (parecido a de Broglie): Una función de las coordenadas que indica la probabilidad de encontrar la partícula en cada punto.

Está dada por una serie de números discretos (por ejemplo el electrón en un átomo por n, l, m, s)

Concepto de entropía II: Número de estados accesibles

Número de estados accesibles al sistema: Ω

MCL: N° de posibles formas de escoger las posiciones y velocidades de todas las partículas de manera que den el mismo estado macroscópico global (i.e.: con energía, presión, temperatura, etc dadas).

Es infinito (salvo que cada partícula esté en reposo en una posición fija) y se requiere un tratamiento matemático especial para manejar este concepto.

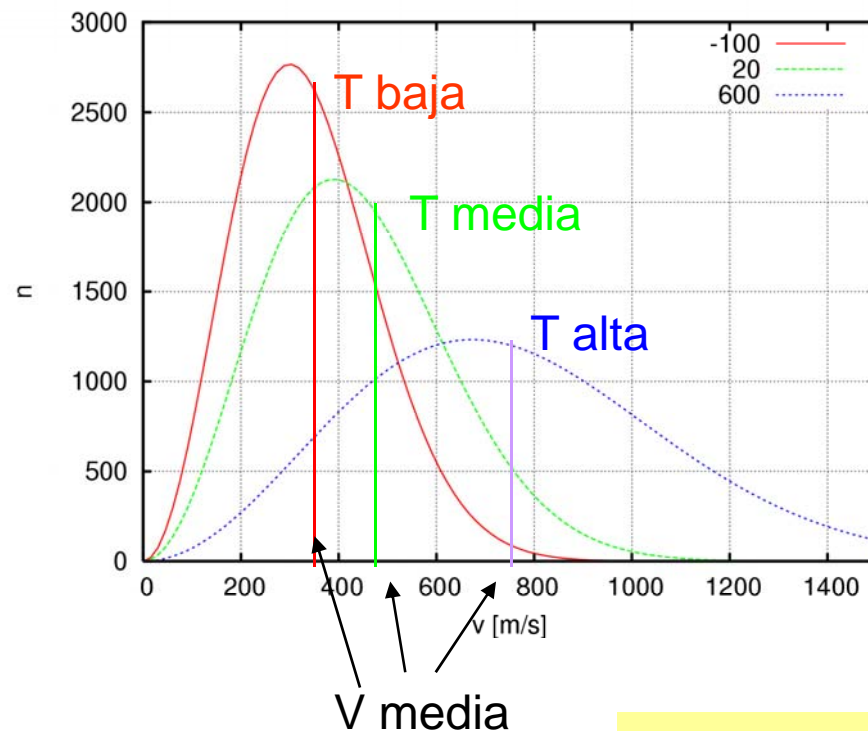
MQ: N° de funciones de onda que corresponden al mismo estado macroscópico global del sistema (grande, pero finito)

Entropía:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Distribución de Maxwell:

Probabilidad de que una molécula tenga una velocidad dada



En física estadística CLASICA es universal: **todos los sistemas obedecen a la misma ley.**

- * Velocidad media mayor a mayor T
- * Numero de posibles velocidades mayor y por tanto entropía mayor a mayor T

Por otra parte S es mayor además cuantas más posiciones diferentes pueda ocupar cada partícula(idea intuitiva de un conjunto de peones en un tablero de ajedrez)

Concepto de entropía III: Cuantificación estados accesibles

$$S = k_B \ln \Omega$$

Numero estados accesibles al sistema:

Contabilicemos primero las posiciones posibles.

Supongamos que el espacio disponible está dividido en casillas de tamaño fijo, como un tablero de ajedrez.

Un peón en el tablero puede estar en 64 casillas. Con dos peones hay en $64 \times 63 / 2 = 4032$ posibilidades, con 3 peones $64 \times 63 \times 62 / (3 \times 2)$, etc

* Si hay M peones y el tablero tiene N casillas tenemos posibles posiciones (n^0 muy grande).

$$\binom{N}{M} = \frac{N!}{(N-M)!M!}$$

* Algo parecido ocurre con las velocidades

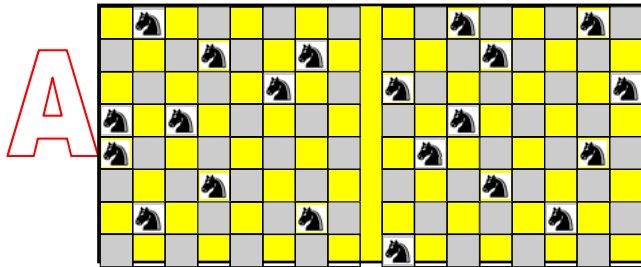
El problema es que el tamaño de una casilla es arbitrario y por tanto: **la entropía en FE clásica está definida salvo una constante.**

En FE cuántica el tamaño de las casillas está impuesto por el principio de incertidumbre: La entropía en FEQ está perfectamente definida

$S = k_B \ln \Omega$ El principio de entropía máxima I:

el estado macroscópico es el que se puede obtener de más formas con los valores posibles de las posiciones y velocidades de todas las moléculas

Ejemplo "ajedrecístico": tenemos dos tableros de ajedrez y 20 caballos. ¿De cuántas maneras distintas los podemos colocar? ¿De cuantas formas con 10 +10?(Estado A)

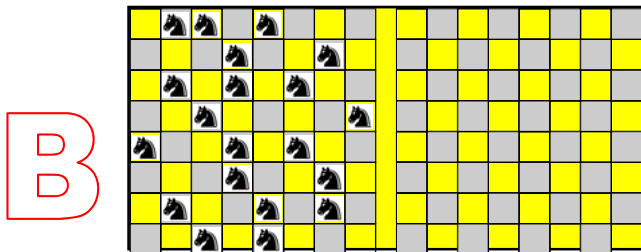


Respuesta: los **astronómicos números** de:

$$\Omega_{TOTAL} = \binom{128}{20} = \frac{128!}{20!108!} \cong 1.29 \times 10^{23}$$

$$\Omega_A = \binom{64}{10} \times \binom{64}{10} \cong 2.29 \times 10^{22}$$

Otra pregunta ¿De cuántas maneras distintas podemos colocarlos en un sólo tablero, dejando el otro vacío? (estado B)



Respuesta: el número también grande pero **mucho menor** de:

$$\Omega_B = \binom{64}{20} = \frac{64!}{20!44!} \cong 1.96 \times 10^{17}$$

Supongamos que los caballos saltan al azar por las casillas de los dos tableros. El estado "macroscópico" que nos interesa es cuántos caballos hay por tablero (densidad):

a) Es mucho más probable el estado A ($p(A) = 0.18$) que el B ($p(B) = 1.5 \times 10^{-6}$) **porque tiene más entropía** ($\Omega = 2.294 \times 10^{22}$, $S = k_B \ln \Omega$)

b) No son improbables estados que se diferencian poco del A (fluctuaciones).

Por ejemplo 9 caballos a un lado y 11 al otro: $p(9+11) = 0.16$

El principio de entropía máxima II:

el estado macroscópico es el que se puede obtener de más formas con los valores posibles de las posiciones y velocidades de todas las moléculas

$S = k_B \ln \Omega$ Trasladando el ejemplo a la Termodinámica, un sistema termodinámico sería un sistema del orden de $N_A = 6 \times 10^{23}$ moléculas ("caballos") moviéndose al azar por las casillas de un tablero enorme. Además cada una también puede tener muchísimas velocidades diferentes. Lo más probable se hace casi infinitamente más probable, es decir seguro.

* En un sistema aislado (es decir, con energía fijada) el estado macroscópico de equilibrio es el de mayor entropía (2º principio de Termodinámica) porque es **casi infinitamente más probable**.

* Son frecuentes momentáneas separaciones de la situación de equilibrio en pequeñas regiones: "**fluctuaciones**".

* Las fluctuaciones son más improbables cuanto mayor es el volumen afectado y cuanto más se aparte del equilibrio.

Einstein (1910) mostró que la probabilidad de una magnitud termodinámica se desvíe una cantidad x de su valor de equilibrio en una pequeña parte de un sistema es precisamente:

$$p(x) = cte \times e^{S(x)-S_0}$$

Siendo S_0 la entropía de esa parte en equilibrio y $S(x)$ ($<S_0$) fuera del equilibrio

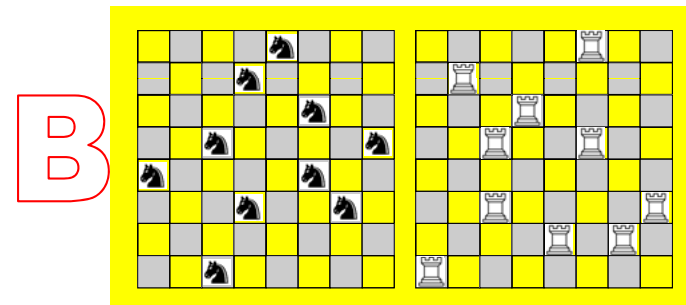
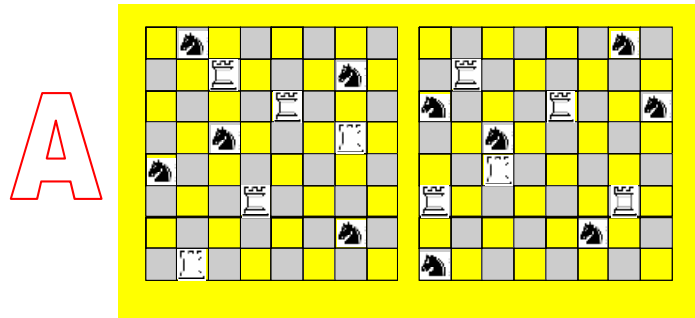
El principio de entropía máxima III: La mezcla de sustancias

$$S = k_B \ln \Omega$$

Otro "problema ajedrecístico": tenemos dos tableros de ajedrez y 10 caballos negros y 10 torres blancas.

A) ¿De cuántas maneras distintas Ω los podemos colocar y cuál es la entropía si cada pieza puede saltar al azar por cualquier casilla de los dos tableros? (Estado mezclado)

B) ¿De cuántas formas los podemos colocar si los caballos deben estar todos en el tablero izquierdo y las torres en el derecho (Estado separado)? ¿Cuál es el incremento de entropía que se produce si de repente permitimos que todas las piezas salten por los dos tableros?



Respuestas: A) $\binom{128}{10} \times \binom{118}{10} \cong 2.2108 \times 10^{28}$ $S_A = k_B \ln \Omega = k_B \times 65.27$

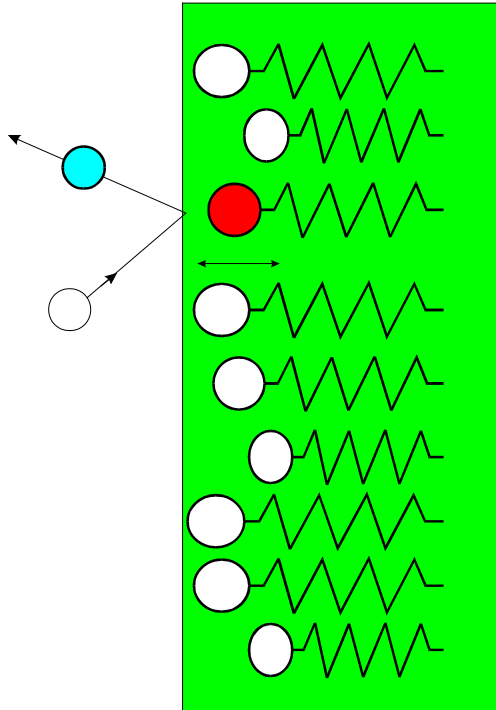
B) $\binom{64}{10} \times \binom{64}{10} \cong 6.87587 \times 10^9$ $S_B = k_B \times 51.48,$

$\Delta S = S_A - S_B = k_B \times 13.79 = 20 \times k_B \times \ln 2 \equiv$ **"Entropía de mezcla"**

Si las casillas fueran infinitamente pequeñas y hubiera N_A piezas $\Delta S = R \ln 2$ (porque $N_A k_B = R$)

El calor

Supongamos un gas a temperatura T_G encerrado en un recipiente de paredes "rígidas" a temperatura mayor $T_P > T_G$



Realmente la pared no es un bloque continuo y rígido sino formado por átomos que oscilan con MAS, de modo que la energía cinética media sigue siendo $3k_B T_P/2$

Cuando una molécula de gas choca con la pared **lo más probable** es que si tiene menos energía cinética que la de la pared (es decir si $T_G < T_P$) reciba energía de la misma.

Lo más probable es seguro si son muchas las moléculas que chocan, luego el gas recibe energía a la pared. Y a la inversa si $T_G > T_P$

El calor es la energía cedida molécula a molécula, sin trabajo macroscópico (es decir sin mover la pared)

Ejemplo: gas ideal monoatómico

Es un sistema formado por partículas puntuales que pueden chocar elásticamente entre sí y con las paredes

Energía interna (sólo puede ser cinética): $u = N_A \frac{3}{2} k_B T$

Comparando con la capacidad calorífica experimental se ve que $N_A k_B \equiv R$

Entropía: un cálculo exacto a partir de la

distribución de Maxwell da $s = N_A k_B (\ln T^{3/2} + \ln v) + cte$

Sustituyendo $T(u)$ en la entropía da la ec. fundamental a partir de la física Estadística

$$s = N_A k_B \left(\frac{3}{2} \ln u + \ln v \right) + cte$$

De ahí se puede deducir todo lo demás, por ejemplo:

$$\frac{p}{T} \equiv \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = N_A k_B \frac{1}{v} \Rightarrow pv = N_A k_B T \equiv RT$$

Es otra forma de ver que $N_A k_B \equiv R$

(R se puede obtener experimentalmente de medidas independientes de P , v y T)

Ejemplo II: gas de van der Waals monoatómico

Las moléculas no son puntuales y se atraen con una fuerza conservativa cuyo potencial es $-cte/r^6$ (se verá en tercero por qué)

Energía interna:

*la cinética es como en el gas ideal

*la potencial es negativa y de menor valor absoluto a mayor volumen

Puede demostrarse que es precisamente inversamente proporcional a $1/v$ si las moléculas están distribuidas al azar por todo el espacio disponible, (aprox de campo medio).

$$u = N_A \frac{3}{2} k_B T - \frac{a}{v} \equiv RT - \frac{a}{v}$$

Entropía : Se diferencia del gas ideal en que hay un volumen b excluido por el tamaño finito de las moléculas

$$s = R \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln(v - b) \right] + cte = R \left[\frac{3}{2} \ln \left(u + \frac{a}{v} \right) + \ln(v - b) \right] + cte$$

De ahí se puede deducir todo lo demás, por ejemplo:

$$\frac{p}{T} \equiv \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = R \left[-\frac{3}{2} \frac{a/v^2}{u + a/v} + \frac{1}{v - b} \right] = R \left[-\frac{a/v^2}{RT} + \frac{1}{v - b} \right] \Rightarrow p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

a y b caracterizan cada gas y se pueden obtener de medidas experimentales de P, v y T