

El Problema de la Termodinámica y los Postulados.

Escala Temporal:

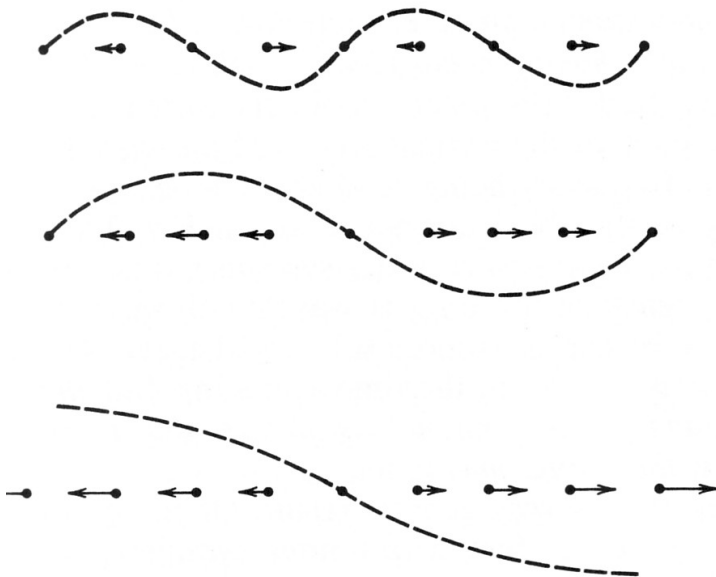
Un sistema macroscópico contiene 10^{+23} átomos (y coordenadas). Pero de todas ellas, sólo unas pocas son relevantes. Las medidas macroscópicas son extraordinariamente lentas (de ms a μ s) y por tanto los movimientos rápidos no son observables. Sólo unas pocas variables son esencialmente independientes del tiempo y por tanto macroscópicamente observables.

Por definición, la Termodinámica describe sólo estados estáticos (equilibrio) de los sistemas macroscópicos.

Escala Espacial:

Observaciones macroscópicas tienen una resolución espacial baja (longitud de onda de la luz visible). Los movimientos de los átomos están organizados (si hay interacción entre ellos) en modos normales.

El modo de longitud de onda mayor corresponde al VOLUMEN y es tan lento que sobrevive a los promedios temporales y espaciales.



Termodinámica trata con las consecuencias de infinidad de coordenadas atómicas que por virtud de los promediados espaciales y temporales, no aparecen en la descripción macroscópica de un sistema.

Otras variables macroscópicas:

IMANACIÓN (M),

POLARIZACIÓN ELÉCTRICA (P).

La transferencia de energía asociada a una variable macroscópica la llamaremos TRABAJO. (ej. $-P dV$, HdM , $E dP$)

La transferencia de Energía a través de modos atómicos no observables macroscópicamente la denominamos CALOR.

Composición de los Sistemas Termodinámicos:

Otra variable macroscópica es la composición química y número de partículas.

Número de partículas lo daremos en número de moles.

(1 mol = Número de Avogadro = $6.02217 \times 10^{+23}$ moléculas)

(1 mol = # de gramos que el peso molecular p. ej. 12 gramos de ^{12}C .)

Si un sistema es una mezcla de r componentes.

fracción molar :
$$N_k / \left(\sum_{j=1}^r N_j \right) \quad (k = 1, 2, \dots, r)$$

volumen molar:
$$V / \left(\sum_{j=1}^r N_j \right)$$

Las variables macroscópicas $V, N_1, N_2 \dots N_r$, tienen una importante propiedad. Si juntamos varios sistemas sencillos para formar un nuevo sistema.

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n \quad N_j = N_{j1} + N_{j2} + \dots + N_{jn}$$

parámetros que cumplen esta propiedad se denominan **EXTENSIVOS**.

Energía Interna (U).

Asumimos que todos los sistemas macroscópicos poseen una definida y precisa energía sujeta a un principio de conservación.

Como V y N , U es un parámetro extensivo.

Estados de Equilibrio.

Todos los sistemas tienden a un estado en el que las propiedades están determinadas por factores intrínsecos y no por las influencias previas aplicadas. Estos estados son independientes del tiempo.

POSTULADO I: *Existen estados particulares (llamados estados de equilibrio) de los sistemas simples que, macroscópicamente, están caracterizados completamente por la energía interna U , el volumen V y el número de moles $N_1 \dots N_r$ de sus componentes químicos.*

Paredes (walls) y ligaduras (constrains):

Las coordenadas macroscópicas de un sistema termodinámico pueden ser modificadas en su valor por medio de paredes.

Si la pared no permite cambiar la variable se dice que es *restrictiva* respecto dicha variable. Es caso contrario, se dice *no restrictiva*.

Una pared que no permite el flujo de calor se dice **adiabática**. En caso contrario es **diaterma**.

Una pared que no permite flujo de calor ni trabajo es restrictiva respecto de la energía. Si además es restrictiva respecto de N se dice que el sistema es **cerrado**.

¿ Cómo podemos medir la energía (U) de un sistema ? No podemos. Pero basta con medir diferencias de energía entro cualquier dos estados de equilibrio. Esto es posible siempre que *un estado pueda ser alcanzado desde el otro mientras el sistema permanece encerrado por paredes adiabáticas e impermeables*.

El trabajo mecánico puede ser medido (definir proceso cuasiestático)

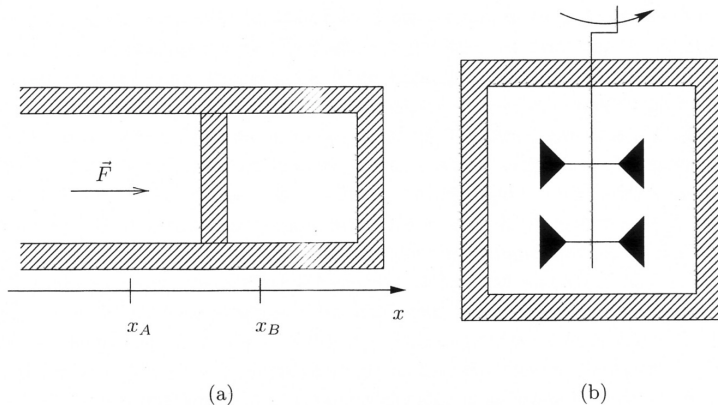


Figure 1.1 Two ways to supply work. (a) Compressing a gas, (b) Joule's experiment.

$$dW = -PdV, \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$dW = \tau d\theta, \quad W = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \tau d\theta$$

Sean dos estados A (U_A, V_A) y B (U_B, V_B). Veamos que siempre es posible ir de $A \rightarrow B$ o $B \rightarrow A$.

Si $V_A = V_B$ entonces entonces basta usar el proceso (b) para ir de $A \rightarrow B$ si $U_A < U_B$ o de $B \rightarrow A$ si $U_A > U_B$.

Si $V_A \neq V_B$ entonces realizamos un expansión o compresión adiabática hasta el estado A' tal que $V_{A'} = V_B$ entonces repetimos el proceso anterior.

$$U_B - U_A = W (A \rightarrow B) \text{ o } U_A - U_B = W (B \rightarrow A)$$

Definición de Calor: una vez sabemos como determinar ΔU podemos definir : flujo de calor a un sistema es la diferencia entre la energía interna entre el estado inicial y final disminuida por el trabajo realizado el dicho proceso.

$$dQ = dU - dW$$

Tanto el trabajo como el calor realizado en un proceso dependen de dicho proceso (diferenciales imperfectas) aunque su suma (U) no depende del proceso ya que es un parámetro del estado de equilibrio (función de estado).

$$dQ + dW = dU$$

UNIDADES : Energía Julios 1 Caloría = 4.1858 Julios.

Ejemplo del embalse.

El Problema Fundamental de la Termodinámica

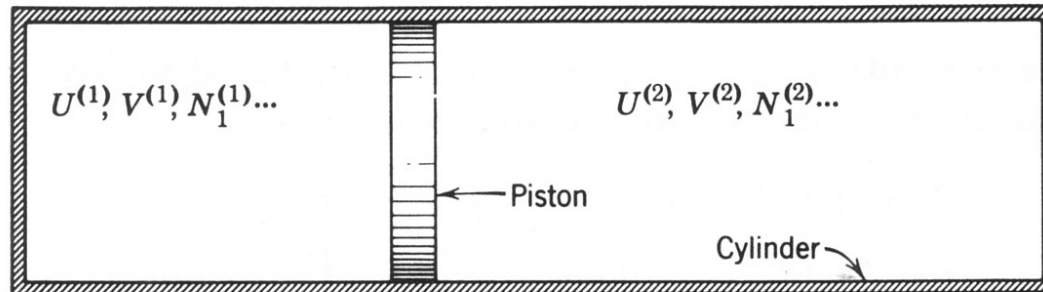


FIGURE 1.2

El problema fundamental de la TD es la *determinación del estado de equilibrio* que finalmente resulta tras *eliminar las ligaduras internas de un sistema compuesto aislado*.

La solución del problema fundamental se obtiene con los siguientes postulados que se justificarán “a posteriori”

POSTULADO II: Existe una *función* (llamada *entropía*, S) de los *parámetros extensivos* de cualquier sistema compuesto, definido para todos los estados de equilibrio y que posee la siguiente *propiedad*: los valores que adquieren los parámetros extensivos cuando se elimina una ligadura son justamente *aquellos* que *maximizan el valor de S* entre aquellos estados de equilibrio que podrían alcanzarse con las ligaduras adecuadas.

$$S = S (U, V, N_1 \dots N_r)$$

*Esta expresión se conoce como **RELACIÓN FUNDAMENTAL**. Si la conocemos para un sistema determinado (ese es el problema de la Física Estadística !!!) podemos deducir toda la información termodinámica del sistema.*

POSTULADO III: La entropía de un sistema compuesto es *aditiva* respecto de la de sus subsistemas constituyentes. La entropía es una función *continua y diferenciable* y es una función *monótonamente creciente de la energía*.

Consecuencias matemáticas de este postulado:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \quad S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)})$$

La entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos.

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

la condición de monotonía creciente implica:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0 \quad (\text{como veremos esto es } T > 0)$$

Por las condiciones anteriores la función entropía puede invertirse y obtener

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Esta es, también una *relación fundamental* y contiene *toda* la información termodinámica del sistema. Relaciona la TD con la mecánica.

La extensividad de la entropía nos permite escalar las propiedades del sistema a 1 mol.

$$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) = NS(U/N, V/N, N_1/N, \dots, N_r/N)$$

$$S(U, V, N) = NS(U/N, V/N, 1) \quad \text{para un sistema simple}$$

$$u \equiv U/N \quad \text{energía molar} \quad v \equiv V/N \quad \text{volumen molar}$$

$$s(u, v) \equiv S(u, v, 1)$$

$$S(U, V, N) = Ns(u, v)$$

POSTULADO IV: La entropía de un sistema desaparece ($S = 0$) en el estado tal que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0 \quad \text{es decir a } T = 0.$$

Esta es una extensión del postulado de Nernst o 3ª Ley de la Termodinámica.

- La entropía tiene un cero bien definido.
- No es necesario este postulado para desarrollar la termodinámica.
- Requiere la mecánica cuántica para su justificación microscópica.