

Propedeútico Termodinámica (Clase 3)

- procesos termodinámicos -

Tim Koslowski

ICN, UNAM

26 de septiembre 2018

Repaso de clase 2 (parte 1)

- Procesos de sistemas:
 - (1) **cuasi-estáticos**: el sistema permanece en equilibrio
 - (2) **adiabático**: no hay flujo de calor entre sistema y entorno
- Trabajo infinitesimal $d\vec{W} = \vec{F} \cdot d\vec{s}$ en sistemas termodinámicos simples: producto de cantidad intensiva y cambio extensivo
 - (1) hidrostático: $dW = -p dV$
 - (2) variación de carga: $dW = U dQ$
- Area encerrado por la curva en el diagrama pV representa el trabajo realizado en un ciclo.
- El trabajo realizado por un sistema depende del camino en el diagrama pV .
- Experimento de Joule: el agua se calienta al agitarlo
trabajo se convierte en calor
 \Rightarrow el calor es una forma de energía

Repaso de clase 2 (parte 2)

- **Calor** es el flujo de energía entre sistemas termodinámicos que es solamente debido a la diferencia de temperatura
- El trabajo realizado por un sistema no depende del camino en procesos adiabáticos
⇒ La diferencia en trabajo es integrable a una función del macro-estado $U(p, V, T, \dots)$ **energía interna**.
- **Primera ley:** en un proceso $U_f - U_i = W_i^f + Q_i^f$ o $dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$
- $\bar{d}W, \bar{d}Q$ son diferenciales inexactas (no existen funciones del macro estado W, Q con estos diferenciales)
- propiedades de sistemas:
 - (1) compresibilidad isoterma: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
 - (2) capacidad calorífica isobara: $C_p := \left(\frac{\bar{d}Q}{dT} \right)_p$
 - (3) capacidad calorífica isocora: $C_V := \left(\frac{\bar{d}Q}{dT} \right)_V$
- en un sistema hidrostático: $C_P = C_V + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) V b$.

Postulado (Gibbs):

Para un sistema aislado con una energía exactamente conocida y una composición exactamente conocida, el sistema se puede encontrar con la misma probabilidad en cualquier microestado consistente con ese conocimiento.

• **micro-estado cuántico:** Sea g el número de estados consistentes con ese conocimiento entonces para todos estados $|s\rangle$ tenemos

$$P(s) = 1/g.$$

⇒ **Límite semiclásico:** Un estado cuántico ocupa un volumen de $\approx (2\pi \hbar)^n$ en el espacio fase. (n es es número de grados de libertad, e.g. $n = 3N$ para N cuerpos en 3 dimensiones.)

Entropía (Boltzmann):

$$S = k_B \ln(g) = k_B \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^N} \delta(E_o - H(q, p)) \delta(V - V_o),$$

con $k_B = 1.38065 \cdot 10^{23} \text{ J/K}$.

- Consideremos un sub-sistema pequeño con energía E_1 en un sistema muy grande con energía fija E :

$$g(E) = \sum_{E_1} g_1(E_1) g_2(E - E_1)$$

- Casi todos los estados del sistema están en un edondo $\frac{\Delta E_1}{E_1} \approx N^{-1/2}$ del máximo E_1^m :

$$\Rightarrow g(E) \approx g_1(E_1^m) g_2(E - E_1^m)$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{\partial g_1(E_1)}{\partial E_1} g_2(E_2) + g_1(E_1) \frac{\partial g_2(E_2)}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \text{ con } E_2 = E - E_1$$

Mecánica estadística (III)

- Usando $\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$ obtenemos:

$$\frac{1}{g_1(E_1)} \frac{\partial g_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{g_2(E_2)} \frac{\partial g_2(E_2)}{\partial E_2}.$$

Temperatura:

$$k_b T := 1 / \left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right).$$

⇒ Obtenemos la ley zero $T_1 = T_2$ (con fluctuaciones $O(1/\sqrt{N})$).

- Consideremos la dsitribución de energía del subsistema:

$$P(E_1) \approx e^{S(E-E_1)} \approx e^{S(E) - \frac{\partial S}{\partial E}(E) E_1 + \dots} = e^{S(E)} e^{-\frac{\partial S}{\partial E}(E) E_1}$$

- con $Z := \sum_s e^{-\frac{E_s}{T}}$ encontramos

Distribución de Boltzmann:

$$P(E_s) = 1/Z e^{-\frac{E_s}{k_B T}}$$

Mecánica estadística (IV)

- Usando la distribución de Boltzmann podemos obtener la función generatriz Z que nos permite calcular los valores esperados usando la energía libre:

Energía libre

$$F := -T \ln(Z).$$

- por ejemplo para un gas ideal (N puntos libres) encontramos

$$Z = \frac{a}{N!} (VT^{3/2})^N.$$

- Usando $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NT}{V}$, así re-encontramos la ecuación de estado.
- Para el valor esperado de la energía interna (es decir fijamos V, N) encontramos

$$U = \frac{3}{2} NT = \frac{3}{2} n RT.$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} n R$$

$$\Rightarrow C_p = \frac{5}{2} n R.$$

Repaso de procesos

Hemos visto los siguientes tipos de procesos termodinámicos:

- **cuasi-estático:** El sistema sigue en equilibrio
- **adiabático:** El sistema esta aislado de su edondo
- **isocórico:** Mantenemos el volumen constante
- **isobárico:** Mantenemos la presión constante
- **isotérmico:** Mantenemos ta temperatura constante

Por ejemplo podemos considerar un proceso cuasi-estático de expansión isoterma, etc.

Otra distinción entre procesos es

- **reversible:** es posible volver al estado inicial cambiando solamente los macro-características del edondo
- **irreversible:** no es posible volver al estado inicial cambiando solamente las macro-características del edondo

Procesos reversibles

- Obtenemos la misma trayectoria cuando hacemos el cambio

$$(\vec{q}_I, \vec{p}_I; t) \rightarrow (\vec{q}_I, -\vec{p}_I; -t)$$

- Más general el teorema CPT dice a intercambiar partículas \leftrightarrow anti-partículas, orientación $\vec{x} \leftrightarrow -\vec{x}$ y $t \leftrightarrow -t$ obtenemos la misma solución

\Rightarrow al cambiar el micro-estado siempre es posible volver al micro-estado inicial

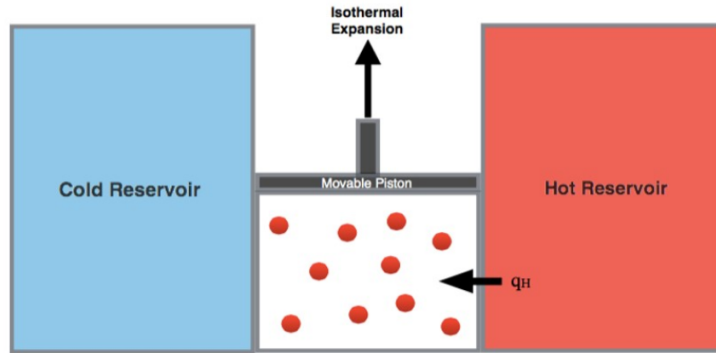
- En un sistema termodinámico no tenemos las herramientas para cambiar el micro-estado, sino solamente podemos cambiar macro-estados del edondo
- Llamamos un proceso cuasi-estático reversible cuando es posible volver al mismo macro-estado inicial cambiando solamente las macro-características del edondo

Ejemplo: Muy seguido pasa que se cae un huevo de la mesa y se rompe en el suelo. Nunca observamos que se junta un huevo roto y brinca a la mesa. (*aunque las ecuaciones de movimiento lo permitirían*)

- En el ejemplo se calienta el suelo un poco y se equilibra.
- Hay muy pocos micro-estados compatibles con el huevo en la mesa, pero hay muchos más compatibles con el huevo roto. \Rightarrow se produce entropía
- En general: se produce entropía en procesos irreversibles.

Ciclo de Carnot (I)

paso 1: Expansión isoterma.



a volumen mínimo: contacto con fuente caliente

⇒ gas expande ⇒ se transfiere calor al gas

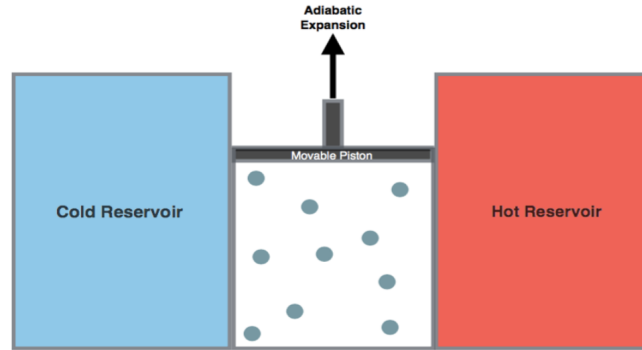
- al expandirse el gas se enfría pero en el mismo momento absorbe calor de la fuente caliente

- cuando se trata de un gas ideal $U = \frac{3}{2}nRT$ permanece constante $\Delta U = 0$

⇒ $0 = \Delta U = \Delta Q - \Delta W$

- $\Delta Q > 0 \Rightarrow \Delta W > 0$.

paso 2: Expansión adiabática.



el gas está aislado de las fuentes

\Rightarrow gas expande \Rightarrow se enfría el gas hasta la temperatura de la fuente fría

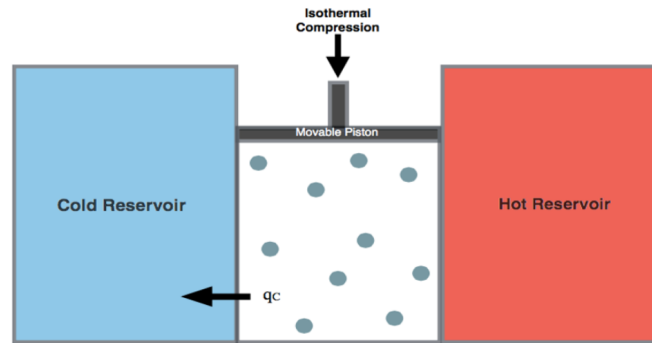
gas aislado $\Rightarrow \Delta Q = 0$

- $0 = \Delta Q = \Delta U + \Delta W$

- gas ideal $\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_f - T_c) < 0$

$\Rightarrow \Delta W = -\Delta U > 0.$

paso 3: Compresión isoterma.



a volumen máximo: contacto con fuente fría

⇒ compresión del gas ⇒ se transfiere calor del gas a la fuente

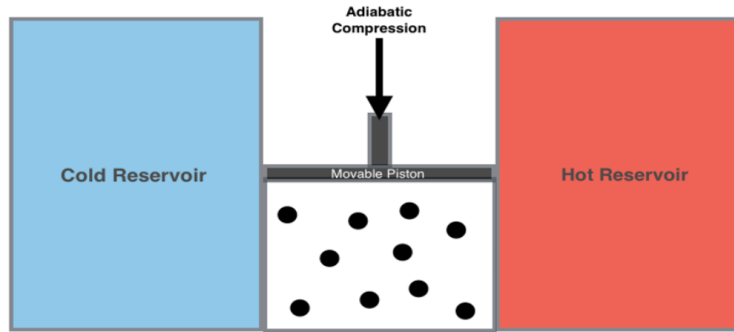
- por la contracción: el gas se calienta pero al mismo momento transfiere calor a la fuente fría

- cuando se trata de un gas ideal $U = \frac{3}{2}nRT$ permanece constante $\Delta U = 0$

$$\Rightarrow 0 = \Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

- $\Delta Q < 0 \Rightarrow \Delta W < 0$.

paso 4: Compresión adiabática.



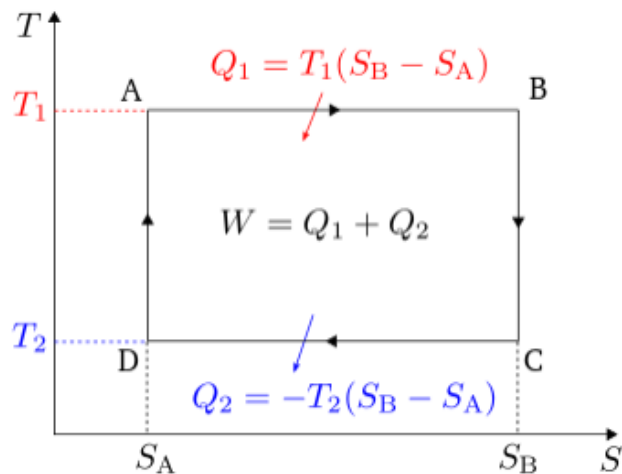
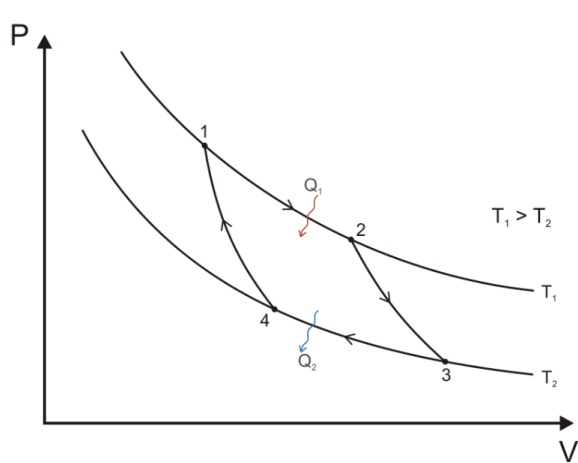
aislado de las fuentes se comprime más el gas hasta llegar al volumen mínimo

\Rightarrow compresión del gas \Rightarrow se calienta el gas hasta la temperatura de la fuente caliente

• aislado $\Rightarrow \Delta Q = 0$

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_c - T_f) > 0 \Rightarrow \Delta W < 0.$$

Trabajo en el ciclo de Carnot



• dU es una diferencial exacta $\Rightarrow \oint dU = 0$

$$\Rightarrow \Delta W = \int dQ$$

$$= \int_{S_1}^{S_2} T_c dS + 0 + \int_{S_2}^{S_1} T_f dS + 0 = (T_c - T_f)(S_2 - S_1).$$

rendimiento: $\eta = \frac{\Delta W}{Q_c} = \frac{(T_c - T_f)(S_2 - S_1)}{T_c(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

Teorema de Carnot

No puede existir una máquina térmica que funcionando entre dos fuentes térmicas dadas tenga mayor rendimiento que una de Carnot que funcione entre esas mismas fuentes térmicas.

Supongamos que existe una máquina con $\eta = \Delta W / Q_c > \eta_{Carnot}$.

Observamos que el ciclo de Carnot es reversible \Rightarrow por el rendimiento η más grande la otra máquina puede suministrar el trabajo para enfriar la máquina de Carnot

\Rightarrow obtenemos una máquina de movimiento perpetuo de segundo tipo.

No existe por la segunda ley.

\Rightarrow No existe rendimiento $\eta > \eta_{Carnot}$.

Resumen (I)

- Tres enfoques a termodinámica:
 - ① **fenomenológico:** caja negra con macro- características.
Leyes de la termodinámica establecen temperatura, calor, entropía.
 - ② **física estadística:** modelo microscópico con entropía de Boltzmann
 - ③ **máxima entropía:** entropía de Gibbs (subjectiva) usando inferencia bayesiana
- Postulado (Gibbs): $P(s) = 1/g$, g número de estados compatibles
- Entropía (Boltzmann): $S(E) = k_B \ln(g(E))$
- Temperatura: $k_B T = 1/(\frac{\partial S(E)}{\partial E})$ se equilibra
- Distribución de Boltzmann: $P(E_s) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_s}{k_B T}}$ (describe la distribución de energías de un subsistema)
- Energía libre: $F := -k_B T \ln(Z)$
- Gas ideal (mono-atómico): $U = \frac{3}{2}n R T \Rightarrow C_V = \frac{3}{2}n R$

- Ciclo de Carnot: Máquina termodinámica (pistón de gas) con dos fuentes de calor (caliente, fría)
 - 1 a partir de volumen mínimo, temperatura de fuente caliente:
Expansión isoterma $\Delta W > 0$
 - 2 Expansión adiabática hasta alcanzar temperatura de la fuente fría:
 $\Delta W > 0$
 - 3 Compresión isoterma $\Delta W < 0$
 - 4 Compresión adiabática: hasta alcanzar la temperatura de la fuente caliente: $\Delta W < 0$
- Máquina de Carnot es reversible
- Teorema de Carnot: El máximo rendimiento η de una máquina termodinámica es el rendimiento de Carnot $\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$.
- Ciclos de Carnot pueden aproximar:
 - 1 Motores (por ejemplo Stirling)
 - 2 Refrigeradores: reverso del ciclo de Carnot