FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

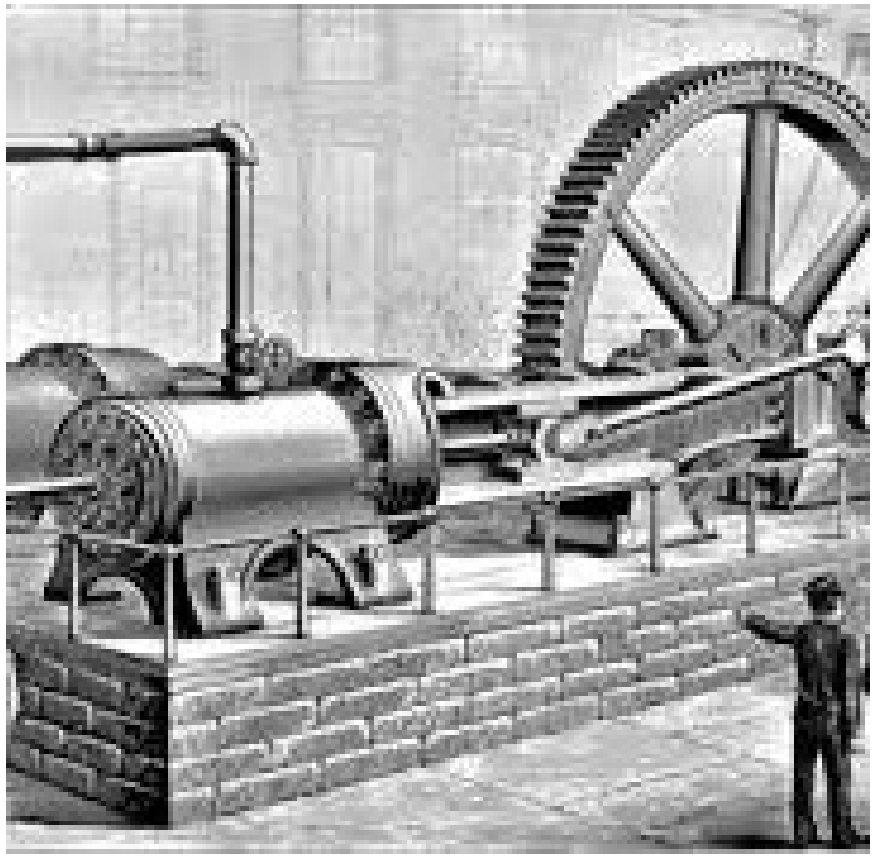
Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan M. Tenti

TERMODINÁMICA

- Su desarrollo estuvo íntimamente relacionado con la revolución industrial, es por eso por lo que, en muchos libros se presenta un enfoque plagado de comentarios y leyes basadas en la maquinas térmicas.
- Numerosos conceptos, como por ejemplo el calor, han ido evolucionando y sin embargo las diferentes ideas aun conviven en nuestro cotidiano.
- Es una de las teorías de la Física de mayor simplicidad, posee una base empírica y un enfoque macroscópico.
- En esta materia recuperaremos los conocimientos previos, ya sea intuitivos como cotidianos, en busca de deconstruirlos e integrarlos a un formalismo que nos permita estudiar sistemas con creciente grado de complejidad desde el punto vista macroscópico.



MECÁNICA ESTADÍSTICA

- Posteriormente utilizando la mecánica Estadística daremos un fundamento microscópico a la termodinámica.
- Centraremos la atención en primera instancia en las propiedades de equilibrio para luego extendernos a sistemas fuera del equilibrio y los fenómenos de transporte.
- Comenzando desde la visión macroscópica, la Termodinámica es una de las teorías de la Física de mayor simplicidad que abarca una gran variedad de fenómenos naturales, y en la centraremos la atención en las siguientes clases. Su formulación, a diferencia de Física General II, será en base a postulados que fueron propuestos por Callen. Esta nos permitirá dar respuesta a problemas con una creciente complejidad mediante un número reducido de grados de libertad.

TERMODINÁMICA, DEFINICIÓN

Muchas veces nos encontramos con la siguiente definición:

- "La Termodinámica es el área de la Física que estudia la relación entre el calor, el trabajo y la energía"
- "La Termodinámica es la teoría que abarca aspectos del comportamiento macroscópico no cubiertos por la mecánica o la electrodinámica"

- En este curso preferimos comenzar planteando:

"El problema central de la termodinámica es predecir **el estado** al que evoluciona un **sistema físico compuesto** cuando se remueve una **ligadura interior**"

Esta propuesta nos obliga a pensar a que nos referimos con: estado, sistema físico compuesto, ligadura…

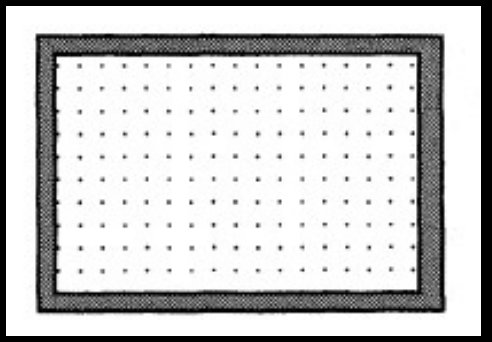
DEFINICIONES

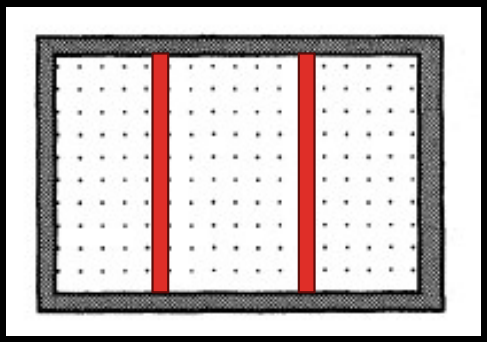
- ***Sistema*** es la porción particular del universo en la cual estamos interesados.

Ambiente o entorno a lo que se encuentra en el universo fuera de las fronteras de nuestro sistema. Estas fronteras pueden ser reales o ideales.

- **"Sistema físico compuesto"**

Sistema simple: es un sistema macroscópicamente homogéneo, isotrópico, con composición química definida y suficientemente grande como para poder despreciar efectos de superficie. Adicionalmente, dado que centraremos la atención en procesos relacionados al calor y a trabajo mecánico, supondremos que no actúan sobre él los campos gravitatorio ni electromagnético.





En base a esta definición, un **sistema Compuesto** será constituido por dos o más sistemas simples separados por ligaduras. De esta forma, siempre podemos pensar a un sistema y su entorno como un sistema compuesto.

“LIGADURAS O FRONTERAS”

Son las fronteras de nuestro sistema compuesto o de los subsistemas, a las que asignemos propiedades restrictivas a una o más variables termodinámicas.

Estas caracterizan la naturaleza de las interacciones entre el sistema y el entorno o entre los subsistemas que constituyen el sistema compuesto si son internas.

Tipos de ligaduras;

-Mecánicas: paredes rígidas o móviles como por ejemplo un pistón.

-Térmicas: paredes adiabáticas o diatérmicas.

-Intercambio de materia: paredes permeables/impermeables a una/varias o todas las componentes (tipos de átomos o moléculas).

Así los subsistemas simples de nuestro sistema compuesto y el propio sistema compuesto pueden clasificarse en:

-Aislados: no intercambian calor, ni trabajo ni materia, es decir, no interactúa con el entorno.

-Cerrados: no intercambian materia, pero si pueden intercambiar calor y trabajo, es decir solo intercambia energía.

-Abiertos: intercambian materia, y por lo tanto pueden intercambiar calor y trabajo.

En base a cada tipo de ligadura podemos tener diferentes procesos en relación con la restricción que imponen ¿cuáles?

- Proceso adiabático no permite intercambio de energía por medio de calor, eso implica que tampoco se puede intercambiar materia.
- Proceso isotérmico: no permite el cambio de temperatura y en muchos casos eso estará relacionado con una pared diatérmica que permitirá el intercambio de calor con el entorno.
- Proceso isócaro: a volumen constante no permite trabajo.
- Proceso que no permite intercambio de materia.

“EL ESTADO AL QUE EVOLUCIONA EL SISTEMA”

- **Estado del sistema:** Cuando se han especificado las variables necesarias para describirlo.
- **Estado de equilibrio**: estado estacionario en el cual las propiedades del sistema son definidas por variables intrínsecas y no por los procesos involucrados en la remoción de ligaduras. De esta forma, la especificación del estado de equilibrio no da información de los procesos por los cuales el sistema fue llevado a este.

“El estado de equilibrio no depende de la historia del sistema”

¿Quiénes son las **variables intrínsecas o de estado**?

Algunas conocidas como: energía (U), temperatura (T), presión (P), volumen (V), número de moles (N); y otras que definiremos como potencial químico (μ), y entropía (S).

¿Cómo se clasifican?

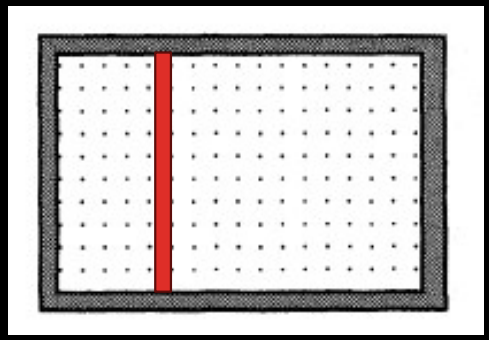
Intensivas: no dependen de la cantidad de materia, temperatura, presión y potencial químico.

Extensivas: dependen de la cantidad de materia, entropía, energía y número de partículas de cada componente.

CON UN EJEMPLO
¿CUÁL ES PROBLEMA DE LA TERMODINÁMICA?

Consideremos un cilindro rígido, adiabático e impermeable, dividido en dos compartimientos en los cuales hay un gas con distintas variables intrínsecas.

Supongamos que la pared interna es también rígida, adiabática e impermeable.



¿Tenemos un sistema simple o compuesto?

¿Cómo clasificamos el sistema?

¿Está en equilibrio?

¿Qué ocurre si eliminamos el revestimiento adiabático de la pared interna?

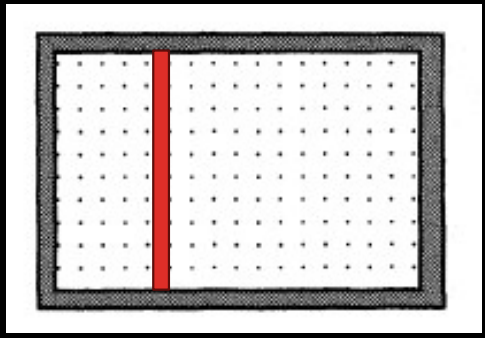
Nuestro sistema compuesto, aislado y en equilibrio evolucionará a un nuevo estado de equilibrio en donde los subsistemas tendrán la misma temperatura, es decir, alcanzarán el "**Equilibrio Térmico**".

EQUILIBRIO TÉRMICO

En el equilibrio térmico la energía y la entropía están completamente especificadas por T, V y N_i, mediante ecuaciones de estado: $U(T, V, N_i)$ o $S(T, V, N_i)$.

El problema se traduce a encontrar los valores de las variables intrínsecas que definen el estado de equilibrio del sistema.

Volviendo a nuestro ejemplo:



- $Cilíndro\ rígido \Rightarrow\ V = V_c = V_1 + V_2$,
- $cerrado\ \Rightarrow N = N_1 + N_2$,
- $adiabatico\ \Rightarrow U = U_0 \Rightarrow U_{10} + U_{20} = U_{1f} + U_{2f}$
- $T_{f1} = T_{f2}$
- Para poder seguir y hallar otras variables como por ejemplo las presiones, debemos conocer las **ecuaciones de estado** que caracterizan el comportamiento del sistema.

ECUACIONES DE ESTADO

- Gas ideal: las moléculas que lo componen no interaccionan, colisionan elásticamente y el volumen que ocupan es despreciable frente al volumen del sistema.

$$PV = NRT\ , \quad \text{con } R = 8{,}3245\ \frac{J}{K\ mol}$$

Ley de Boyle: cuando un gas se mantiene a temperatura constante, su presión es inversamente proporcional al volumen: $P \propto V^{-1}$

Ley de Charles: cuando la presión de un gas se mantiene constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura: $V \propto T$

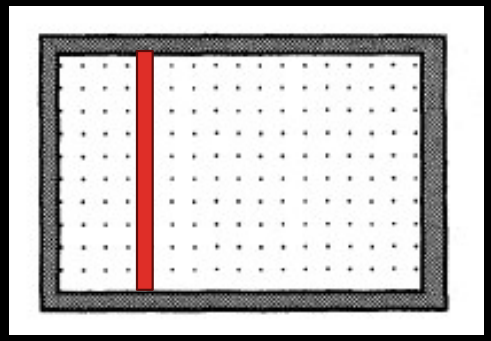
Ley de Gay-Lussac Cuando el volumen de un gas se mantiene constante la presión es directamente proporcional a la temperatura: $P \propto T$

$$\text{U} = \frac{3}{2}NRT\ (monoatómico)\ \ o\ U = \frac{5}{2}NRT\ (diatómico)$$

En función del número de partículas n_p,

$PV = n_p\ k_B T \quad y\ U = n_p k_B T \quad \text{con } k_B = 1.380658\ 10^{-23}\ \frac{J}{K}$.

SIGUIENDO NUESTRO PROBLEMA



- $Cilíndro\ rígido \Rightarrow\ V = V_c = V_1 + V_2$,
- $cerrado\ \Rightarrow N = N_1 + N_2$,
- $adiabatico\ \Rightarrow U = U_0 = U_{1f} + U_{2f}$
- $T_{f1} = T_{f2} = T_f$

Usando la ecuación de estado para la energía: $\frac{3}{2}\ N_1 R T_{1_0} + \frac{3}{2} N_2 R T_{2_0} = \frac{3}{2}(N_1 + N_2) R T_f$

$$T_f = \frac{N_1 T_{1_0} + N_2 T_{2_0}}{(N_1 + N_2)}$$

Usando la ecuación de estado $\mathrm{P}V = NRT$ $\begin{cases} P_1 = \frac{N_1 R T_f}{V_1} \\ P_2 = \frac{N_2 R T_f}{V_2} \end{cases}$

ECUACIONES DE ESTADO

- Gas de Van der Waals: $\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NRT$

El termino $P_0 = a\frac{N^2}{V^2}$, que denominaremos presión interna, está relacionado con una menor presión P debido a la atracción entre partículas.

Nb considera el volumen que ocupan las moléculas que constituyen el gas.

Cabe destacar que numerosos gases siguen esta ecuación con valores dados de sus constantes a y b.

- ¿Cuándo dirían que son válidas las aproximaciones de gas ideal y de Van der Waals?

El modelo de gas ideal es válido para suficientemente altas T y bajas densidades, mientras que el de Van der Waals lo es para mayores densidades del gas y menores temperaturas.

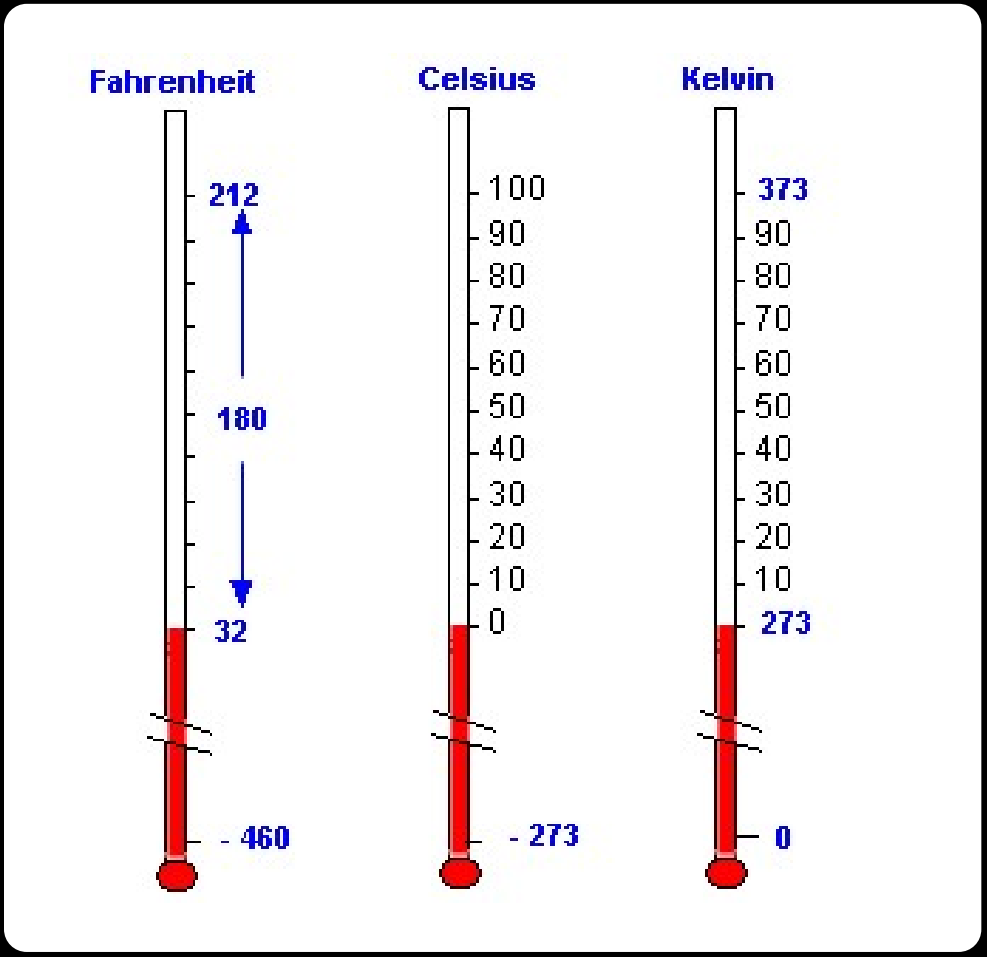
LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

Si un sistema A esta en equilibrio térmico con B, y B con C entonces A esta en equilibrio térmico con C.

Conclusión: en equilibrio térmico la temperatura de todas las sustancias en la misma.

Esta ley permite definir una escala para la temperatura y distinguir paredes diatérmicas y adiabáticas.

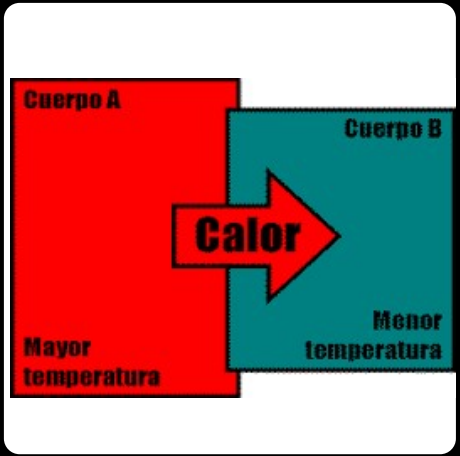
Observar que la noción de frio o caliente está relacionada no solo a la diferencia de temperatura sino también con la conductividad térmica de los objetos en contacto. Es por eso que necesitamos una mayor precisión para determinar la temperatura.



CALOR Y TEMPERATURA

Aunque en nuestro lenguaje sigue persistiendo la idea original de que el calor es una especie de sustancia indestructible que se transmite desde un cuerpo a otro, el calor es un proceso que permite la transferencia de energía interna, en analogía con el trabajo.

Tanto el calor como el trabajo dependen del proceso especifico en el cual se produjo el intercambio de energía y sus unidades son de energía (joule).



La temperatura está relacionada a la energía cinética promedio de las moléculas de una sustancia.

¿Cuál es la relación del Q con T?

Si ponemos en contacto un cuerpo a mayor temperatura (caliente) a uno a menor temperatura (frio), se transfiere energía térmica mediante calor hasta alcanzar el equilibrio térmico.

¿CUÁL TIENE MÁS ENERGÍA?

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMCA

En un sistema cerrado el cambio de energía interna $dU = dQ + dW$ siendo independiente de los procesos involucrados.

El primer miembro de la ecuación solo depende de los estados inicial y final, mientras que las cantidades dQ y dW no son independientes entre sí y dependen del proceso.

Por su parte en un sistema cerrado el $dW = -PdV$

Otro enunciado: En un sistema que evoluciona en un proceso cíclico se cumple: $\oint dU = 0$

U, y las otras variables de estado, son funciones de estado ya que solo dependen de los estados inicial y final y sus diferenciales son exactos.

En el caso de las cantidades dQ y dW no son diferenciales exactos.

PROCESOS IRREVERSIBLES Y CÓMO TRATARLOS

En la evolución al equilibrio, el sistema realiza procesos fuera de equilibrio que en principio no pueden ser estudiados mediante las variables termodinámicas, ya que se definen en equilibrio. Las funciones de estado son una herramienta para determinar los valores de las variables termodinámicas en los estados de equilibrio involucrados.

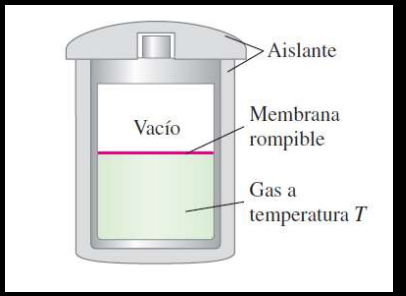
En muchas ocasiones se recurre a un proceso idealizado en el cual el sistema evoluciona infinitamente lento de modo que podemos pensar la evolución como una sucesión de estados de equilibrio, permitiendo el uso del formalismo termodinámico. Este proceso se denomina **cuasiestático**.

Ejemplo: Expansión libre

EXPANSIÓN LIBRE

Un cilindro rígido, cerrado y adiabático con volumen V_c, está dividido en dos compartimientos iguales. En uno se coloca el gas y el otro está vacío. Al remover la pared interna el gas se expande a todo el volumen.

- $Cilindro\ rigido \Rightarrow V = V_c = V_f$, donde V_f es el volumen final que ocupa el gas.
- $Cerrado \Rightarrow N = N_0$, donde N_0 es el número de moles de gas.
- $Adiabatico \Rightarrow dQ = 0$



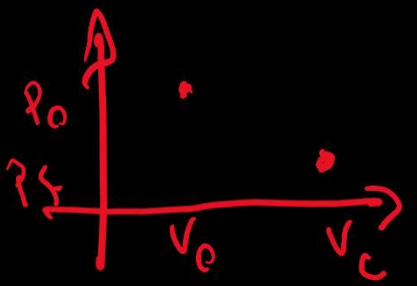
Usando la primera ley: $dU = dQ + dW = 0 \quad o \qquad U_f = U_0$

Si la temperatura inicial es T_0, y es un gas ideal monoatómico:

$\frac{3}{2}N_0RT_0 = \frac{3}{2}N_0RT_f \qquad T_0 = T_f$, es decir, en la expansión libre el gas ideal este no cambia su temperatura.

Para la relación entre las presiones inicial P_0 y final P_f

- $P_f V_C = N_0 R T_f$
- $P_0 \frac{V_c}{2} = N_0 R T_0 \qquad P_f V_C = P_0 \frac{V_c}{2} \Rightarrow 2P_f = P_o$



¿Podemos representarla en el plano de variables P-V?

EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR

Un cilindro rígido, impermeable y adiabático contiene agua. Se conecta una masa *m* a un dispositivo que permite agitar una paleta dentro del sistema. La masa cae a velocidad constante. Joule demostró que para subir 1K una masa de agua de 1g, es decir, 1cal, se requiere una variación de energía potencial 4,180J. Así 1000cal equivalen a 4180J.

- Este proceso nos permite hacernos algunas preguntas:

¿Cuál es el sistema?

El sistema es el agua en el cilindro.
¿Qué tipo de ligaduras están presentes?

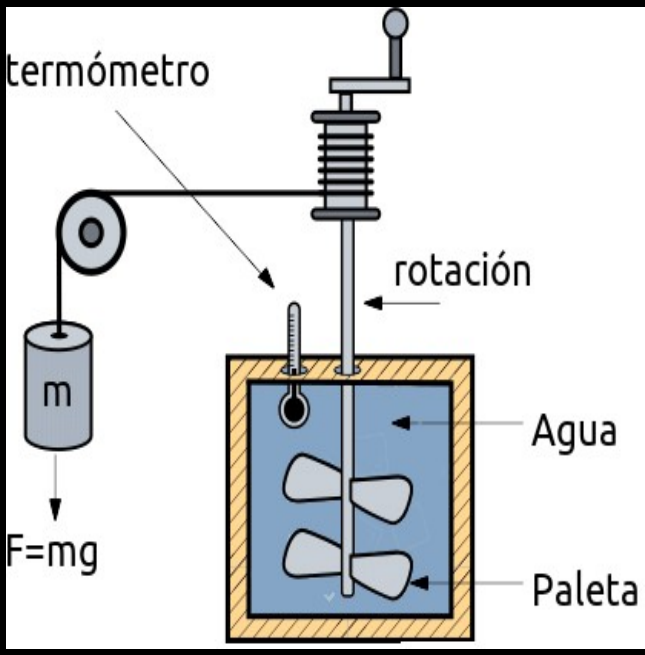
Térmicas: el cilindro es adiabático. Mecánicas: el cilindro es rígido y el agua no puede cambiar su volumen. Al paso de materia: el cilindro es impermeable.

¿Qué tipo de proceso?

Adiabático e isocaro, el intercambio de energía ocurre por la agitación en el agua que corresponde a un proceso fuera de equilibrio.

¿Podemos representarlo en el plano de variables termodinámicas?

Si, pero a través de puntos que correspondan al estado de equilibrio inicial (antes de que comience a caer la masa) y final (después de haber tocado el piso).



FIN
CLASE 1