

RELACIÓN CON LA TERMODINÁMICA

La termodinámica fue elaborada en los siglos XIX y XX, y trata principalmente del estudio de las transformaciones entre dos formas de energía: trabajo y calor.

- Se utilizan variables macroscópicas; T, P, V, etc.
- Sistema: una parte del universo rodeada de una superficie cerrada.
- Sistema aislado: no tiene interacción con el resto del universo-
- Sistema abierto: caso contrario.
- Pared adiabática: si no conduce calor; diatérmica si conduce el calor.
- Se denomina estado macroscópico o macroestado la configuración que está asociada al valor de los parámetros macroscópicos.

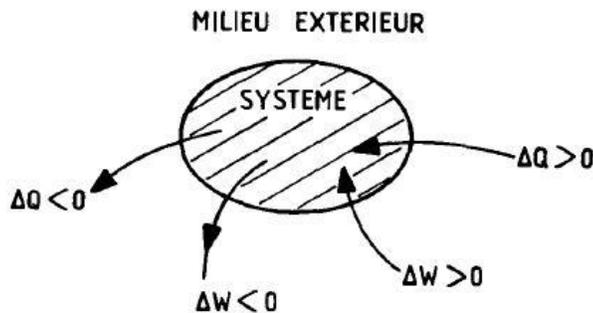
Ej. Gas ideal: descrito completamente por $\{T, P, V, n\}$. En realidad bastan tres porque la cuarta variable se determina por la ecuación de estado $PV = nRT$

- Un sistema está en equilibrio si sus variables macroscópicas no varían en el tiempo
- La termodinámica solo se interesa a sistemas en equilibrio.
- El trabajo mecánico es una transferencia de energía a escala macroscópica (variación de volumen).
- Un intercambio de calor es una transferencia de energía a escala microscópica. El intercambio cesa cuando se alcanza el equilibrio térmico y las temperaturas son iguales.
- Sistema homogéneo, in-homogéneo (o heterogéneo).

Ley cero

Si dos sistemas están en equilibrio termodinámico con un tercero, están en equilibrio entre sí

1. Primera Ley



Conservación total de la energía:

$$\Delta E = W + Q$$

E = energía interna,

ΔE solo depende de los estados inicial y final del sistema, es una **función de estado**.

$W > 0$, $Q > 0$ si son dados por el medio exterior.

Para una transformación infinitesimal:

$$dE = \delta W + \delta Q$$

dE es una diferencial total.

- W ni Q son funciones de estado
- Una transformación es cuasi-estática si se sigue un conjunto de estados de equilibrio termodinámicos. $\delta W = -P dV$ es válido para una transformación cuasi-estática.

Ejemplo: gas encerrado en un cilindro con paredes adiabáticas.

2. Segunda Ley

La primera ley no nos dice si una transformación es posible. Ej. Meter una pieza de metal caliente en agua, la pieza de metal se enfría y el agua se calienta. Las transferencias de calor solo se hacen en ciertas direcciones.

Enunciado de Clausius

No existe un proceso cuyo único resultado sea de transferir calor de un cuerpo frío a uno caliente.

Ej. En un refrigerador hay que realizar trabajo.

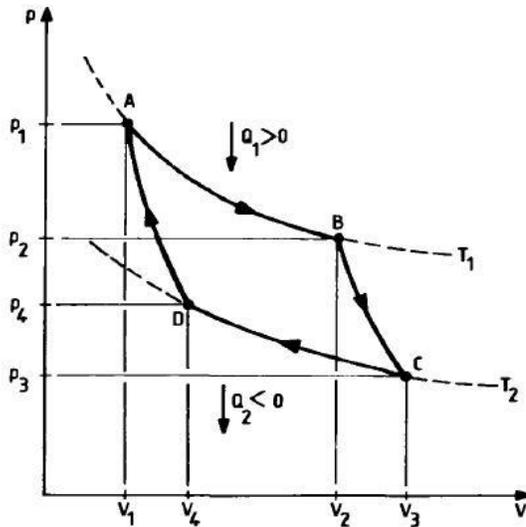
Enunciado de Kelvin-Planck

No existe una transformación cuyo único resultado sea producir trabajo a partir de una sola fuente de calor a temperatura constante.

Ej. Ciclo de Carnot

En un ciclo $\Delta E = 0$, La transferencia de calor es $Q = Q_1 + Q_2$ ($Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$).

La cantidad de trabajo intercambiada es $W = W_1 + W_2 < 0$



La relación del ciclo es:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Que se puede generalizar a todo ciclo cuasi-estático como:

$$\oint \frac{\delta Q_{cs}}{T} = 0$$

δQ_{cs} es la cantidad de calor intercambiada de forma cuasi-estática.

Permite introducir la entropía, definida por

$$dS = \frac{\delta Q_{cs}}{T}$$

y entonces

$$\oint dS = 0$$

La entropía es una *función de estado*, es una variable extensiva en el límite termodinámico.

La entropía de un sistema aislado solo puede aumentar.

Proceso reversible si $\Delta S = 0$, irreversible si $\Delta S > 0$.

Ejemplos.

3. Tercera Ley

Si se integra la ecuación de $dS = \delta Q_{cs}/T$ entre $T=0$ y T , aparece la cte. Arbitraria S_0 . El tercer Principio, formulado por Nernst en 1906 dice:

La entropía de un sólido o de un líquido en equilibrio termodinámico es cero en el cero absoluto.

Resumiendo:

II.D La relation avec la thermodynamique comme guide

Une idée qui nous aidera dans les développements ultérieurs, par exemple pour définir des quantités comme la température, la pression, etc, est la correspondance avec la thermodynamique dans une certaine limite que nous préciserons.

Il est intéressant de rappeler brièvement les bases sur lesquelles se construit la thermodynamique, une théorie axiomatique dont nous pouvons ébaucher le squelette :

- Le postulat fondamental : l'existence d'une fonction d'état, caractérisant l'état d'équilibre macroscopique du système, l'énergie $E(S, V, N, \dots)$ fonction de l'entropie S , du volume V , du nombre de particules N (et éventuellement d'autres paramètres comme le champ magnétique, etc), et dont la différentielle (l'égalité fondamentale de la thermodynamique)³

$$dE = \underbrace{T}_{\frac{dQ^{\text{rev}}}{dS}} dS - \underbrace{p}_{\frac{dW^{\text{rev}}}{dV}} dV + \mu dN + \dots \quad (1.1)$$

définit température, pression, potentiel chimique, etc.

La donnée de cette fonction de ces paramètres encode l'ensemble des propriétés thermodynamiques. En pratique, cette fonction n'est en général pas connue.

- ☞ La physique statistique nous permettra justement de calculer $E(S, V, N, \dots)$ en termes des paramètres microscopiques.
- Le premier principe de la thermodynamique (1847) postule l'équivalence entre travail et chaleur : la somme du travail et de la chaleur, deux quantités qui dépendent du « chemin » suivi lors d'une transformation, est égale à la variation de la fonction d'état, qui ne dépend que des points initial et final de la transformation : $\Delta E = Q + W$. Dans une version infinitésimale, $dE = dQ + dW$.
- ☞ Cette distinction entre travail et chaleur apparaîtra dans le cadre de la physique statistique comme une séparation entre différents termes de la variation d'énergie moyenne.

³ La notation dQ désigne une quantité infinitésimale qui n'est pas la différentielle d'une fonction.

- L'étude des machines thermiques, initiée par Sadi Carnot, conduisit Clausius à formuler le second principe (1854) : $\oint \frac{dQ}{T} \geq 0$ pour tout cycle de transformations (nul si le cycle est réversible $\oint \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = 0$). Par conséquent $dS = dQ^{\text{rev}}/T$ est la différentielle d'une fonction d'état $S(E, V, N, \dots)$ (fonction inverse de la précédente).
- ☞ Le second « principe » sera démontré dans le cadre de la physique statistique (dédit du théorème H de Boltzmann par exemple).