

# FÍSICA ESTADÍSTICA I MAESTRÍA FÍSICA

Curso de Segundo Semestre – Primavera 2020

Omar De la Peña-Seaman



Instituto de Física *Luis Rivera Terrazas*  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)

# Curso Física Estadística I

## Información General

### Período de clases (20 sem.)

6 Enero — 12 Junio 2020

### Horario

Lunes, Miércoles, Jueves: 9–11 hrs.

### Criterios de evaluación

- Tareas de cada tema: **40%**
- Exámenes: **60%**
  - Examen 1: tema 1
  - Examen 2: tema 2
  - Examen 3: tema 3
  - Examen 4: tema 4 → 5.

## Bibliografía

1. W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, 1st. edition (Springer-Verlag, New York, 1995).
2. R.K. Pathria, P.D. Beale, *Statistical Mechanics*, 3rd edition (Elsevier, 2011).
3. K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd. edition (John Wiley & Sons, 1987).
4. R. Kubo, *Statistical Mechanics, An Advanced Course with Problems and Solutions*, 2nd. edition (North Holland, Elsevier, 1988).

# Curso Física Estadística I

## Información General

### Contenido del curso

- |   |          |
|---|----------|
| 1. Termodinámica Clásica                      | (4 sem.) |
| 2. Mecánica Estadística Clásica               | (5 sem.) |
| 3. Mecánica Estadística Cuántica              | (4 sem.) |
| 4. Gases Ideales Cuánticos                    | (5 sem.) |
| 5. Introducción a la Teoría Cinética de Gases | (2 sem.) |

### Fuente de consulta e información

Las sesiones de clase y las tareas estarán disponibles *on-line* al término de cada tema en la siguiente dirección:

[http://www.ifuap.buap.mx/~oseaman/stat\\_physics\\_2020.html](http://www.ifuap.buap.mx/~oseaman/stat_physics_2020.html)

# Contenido

## 1. Termodinámica clásica



# Contenido: Tema 01

## 1. Termodinámica clásica

### 1.1 Conceptos y definiciones generales



# Contenido: Tema 01

## 1. Termodinámica clásica

### 1.1 Conceptos y definiciones generales



# Conceptos y definiciones generales

## Generalidades

### Función de la Termodinámica

Definir cantidades físicas apropiadas (**cantidades de estado**), las cuales caracterizan propiedades macroscópicas de la materia (**macroestado**) de manera inequívoca, relacionando tales propiedades entre ellas mediante ecuaciones válidas de manera universal (**ecuaciones de estado y leyes de la termodinámica**).

Aspectos importantes:

- La termodinámica **no puede** dar interpretaciones a nivel microscópico del porqué ciertas **ecuaciones de estado** describen a un sistema en particular.
- Tales ecuaciones de estado provienen de una variedad de relaciones **empíricas** establecidas entre cantidades de estado.

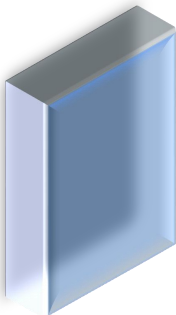
# Conceptos y definiciones generales

## Sistemas

### Sistema termodinámico

Conjunto arbitrario de materia confinada, cuyas propiedades pueden ser unívoca y completamente descritas, especificando ciertos parámetros macroscópicos.

### Sistema Aislado



**No interactúa** de ninguna manera con su ambiente, por lo que el contenedor es **impermeable** a cualquier intercambio de energía o materia.

La **energía  $E$** , el **número de partículas  $N$** , y el **volumen  $V$**  se pueden utilizar para caracterizar el macroestado.

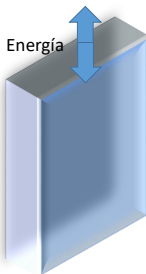




# Conceptos y definiciones generales

## Sistemas

### Sistema Cerrado



Se permite el **intercambio** de **energía** con el ambiente, pero no el de materia.

**Energía:** **no** es una cantidad **conservada**, sino que fluctúa debido al intercambio con el ambiente.

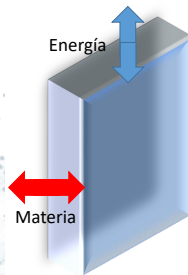
Por tanto, la temperatura  $T$ ,  $N$ , y  $V$  se pueden utilizar para caracterizar el macroestado.

### Sistema Abierto

Se permite el **intercambio** de **energía** y **materia** con el ambiente que lo rodea.

**Energía y núm. de partículas:** **no** son cantidades **conservadas**.

Por tanto, la temperatura  $T$  y el potencial químico  $\mu$  pueden ser utilizados para caracterizar el macroestado.

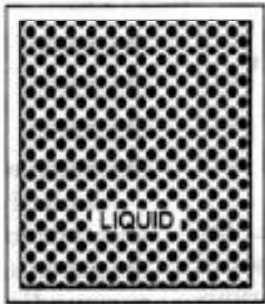


# Conceptos y definiciones generales

## Sistemas, fases

Los sistemas también se pueden caracterizar por su **composición**.

Homogéneo



Heterogéneo



- **Homogéneos:** si las propiedades del sistema **son las mismas** para cualquier parte del mismo, a lo que se conoce como **fase**.
- **Heterogéneos:** si las propiedades cambian de manera **discontinua** en cierta superficie marginal, conocida como **frontera de fase**, donde las partes homogéneas se les conocen como **fases**.

# Conceptos y definiciones generales

## Cantidades y ecuaciones de estado

### Cantidades de estado

**Cantidades macroscópicas** que describen a un sistema.

**Ejemplos:** energía, volumen, número de partículas, entropía, temperatura, presión, potencial químico, carga eléctrica, etc.<sup>a</sup>

**Tipos:** intensivas y extensivas.

---

<sup>a</sup>Cantidades **microscópicas** como la posición o el momento de las partículas individuales **no** se consideran cantidades de estado.

### Ecuaciones de estado

Se especifican por medios **empíricos**, y en ellas algunas cantidades de estado se relacionan con todas las demás de tal manera que las primeras determinan el valor de las segundas.

# Conceptos y definiciones generales

## Cantidades de estado: clasificación

**Cantidades extensivas:** son **proporcionales** a la cantidad de materia en el sistema (número de partículas, o masa).

- **Ejemplos:**  $E$ ,  $V$ ,  $N$ ,  $S$ , etc.
- Se pueden definir **densidades**:  
 $n = N/V$ ,  $m = M/V$ ,  $s = S/V$ .
- Una cantidad extensiva para un sistema heterogéneo será la **suma** de las propiedades extensivas correspondientes de cada una de las **fases** que lo componen.

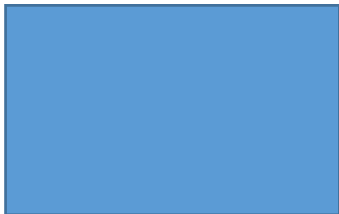
**Cantidades intensivas:** son **independientes** de la cantidad de materia en el sistema, y no son aditivas para las diferentes fases de un sistema heterogéneo.

- **Ejemplos:** densidad, presión, temperatura, índice de refracción, etc.
- Se pueden definir de manera **local**, es decir, pueden variar espacialmente.
- Pueden asumir **diferentes** valores para diferentes **fases** que lo pudieran conformar.

# Conceptos y definiciones generales

## Cantidades de estado

### Sistema inicial



Tenemos para prop. **extensivas**,

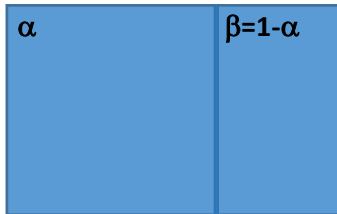
$$E = E_i,$$

$$N = N_i,$$

$$S = S_i,$$

$$V = V_i.$$

### Sistema final



Tenemos, para prop. **extensivas**,

$$E : \alpha E, \beta E,$$

$$N : \alpha N, \beta N,$$

$$S : \alpha S, \beta S,$$

$$V : \alpha V, \beta V.$$

Las propiedades **intensivas** ( $p$ ,  $T$ ,  $\mu$ ) **permanecen igual** tanto en el sistema inicial como final, siempre y cuando la división se haya realizado **lentamente**.

# Conceptos y definiciones generales

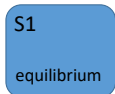
## Equilibrio y temperatura

La **temperatura** es una cantidad de estado **intensiva**, íntimamente relacionada con el concepto de **equilibrio térmico**.

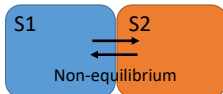
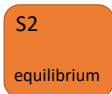
**Igualdad de temperaturas**: condición de equilibrio térmico entre dos cuerpos.

### Estado en equilibrio

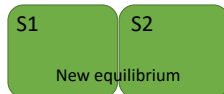
Es el estado microscópico de un sistema cerrado, el cual es alcanzado de manera automática después de un periodo de tiempo suficientemente largo, tal que las cantidades de estado macroscópicas ya no cambien con el tiempo.



$t = 0$



$t > 0$



$t \gg 0$

# Conceptos y definiciones generales

## Equilibrio y temperatura

### Ley cero de la termodinámica

Si dos sistemas se encuentran en **equilibrio térmico** con un tercero, entonces también están en equilibrio térmico **entre ellos**.

Por tanto, sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre ellos, tienen en común una cantidad de estado **intensiva**, que llamaremos **temperatura**.

### Estado estacionario *vs* estado en equilibrio

En el estado estacionario, las cantidades macroscópicas son también independientes del tiempo, pero están conectadas con un **flujo de energía**, mientras que en el estado de equilibrio **no**.

**Ejemplo:** un recipiente de agua sobre una estufa eléctrica tendrá cierta temperatura estable, lo cual se considera como un **estado estacionario**, ya que el sistema no se encuentra **aislado** (se transfiere energía a la estufa para que mantenga la temp. del agua).

# Conceptos y definiciones generales

## Gas ideal

El **gas ideal** se caracteriza por considerar:

- partículas puntuales,
- las cuales **no** interactúan entre ellas.<sup>1</sup>

Boyle (1664) y Mariotte (1676) encontraron una **relación general** entre la presión y el volumen de un gas a **temperatura constante**,

$$pV = p_0V_0 \quad \forall \quad T = \text{cte.},$$

mientras que en 1802 Gay-Lussac consideró la **dependencia** del volumen de un gas en función de la temperatura,

$$V = \frac{T}{T_0}V_0 \quad \forall \quad p_0 = \text{cte.},$$

donde  $V_0$ ,  $T_0$ , y  $p_0$  son referenciadas a un estado fijo arbitrario.

---

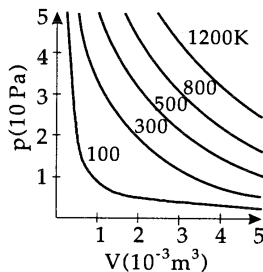
<sup>1</sup>válido para sistemas diluídos.



# Conceptos y definiciones generales

## Gas ideal

Analizando qué relación se mantiene entre estas tres cantidades, cuando se pasa de un punto inicial  $(p_0, V_0, T_0)$  a uno final  $(p, V, T)$ , tenemos:



(1) Primero cambiamos  $p$  a  $T = \text{cte.}$ , hasta obtener una  $p$  deseada, dada en un vol.  $V'_0$ ,

$$pV'_0 = p_0V_0 \quad \forall \quad T_0 = \text{cte.}$$

(2) Ahora cambiamos la temperatura a  $p = \text{cte.}$  mientras que  $V$  puede variar,

$$V = (T/T_0)V'_0 \quad \forall \quad p = \text{cte.}$$

(3) Relacionando ambas ecs., mediante la eliminación del vol.  $V'_0$ ,

$$\frac{VT_0}{T} = \frac{p_0V_0}{p} \quad \Rightarrow \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{cte.}$$

# Conceptos y definiciones generales

## Gas ideal

Ahora, debido a que:

$$\frac{pV}{T} = \text{cte.}$$

es una cantidad **extensiva**, debe poder expresarse de manera proporcional al **número de partículas** que la integran:

$$\frac{pV}{T} \propto N \Rightarrow \frac{pV}{T} = kN,$$

en donde  $k = 1.380658 \times 10^{-23}$  J/K y se le conoce como la **cte. de proporcionalidad de Boltzmann**,

$$\Rightarrow pV = NkT,$$

$$\therefore p = \frac{N}{V}kT = \rho kT \quad \forall \quad \rho = \frac{N}{V},$$

lo que se conoce como la **ley del gas ideal**.

# Conceptos y definiciones generales

## Teoría cinética del gas ideal

Para determinar el origen microscópico del concepto de **temperatura**, tomemos en cuenta algunas consideraciones de mecánica estadística,

- Cada partícula del gas posee una vel.  $\mathbf{v}(t)$ ,
- En el estado de **equilibrio**, habrá en promedio el mismo número de partículas en un intervalo  $d^3\mathbf{v}$ .

Por tanto, expresando el número de part. en el intervalo de velocidad,

$$dN = N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \Rightarrow f(\mathbf{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d^3\mathbf{v}},$$

en donde  $f(\mathbf{v})$  es la función de **distribución de velocidades**,<sup>2</sup>y cumple con,

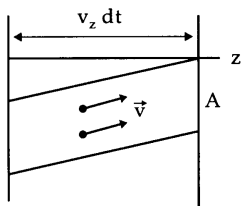
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = 1.$$

---

<sup>2</sup>de la cual no conocemos su forma, pero si sabemos que no cambia en el tiempo cuando se esta en equilibrio térmico.

# Conceptos y definiciones generales

## Teoría cinética del gas ideal



Recordando que la presión se origina de la **transferencia de momento** de las part. del gas cuando son reflejadas en una sup. de área  $A$ , tenemos,

$$p_i = mv_z, \quad p_f = -mv_z, \quad \Rightarrow \quad p = p_i - p_f = 2mv_z,$$

en donde  $p$  es el momento transf. al área  $A$ .

Ahora, el número de part. que generan la presión en  $A$  serán las contenidas en un vol.  $dV$  determinado al comienzo del experimento,

$$dN = N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \frac{dV}{V} \quad \forall \quad dV = Av_z dt.$$

Calculando el impulso de las partículas en la superficie  $A$ ,

$$dF_A \times dt = \frac{p}{dt} \times dN \times dt = 2mv_z dN,$$

# Conceptos y definiciones generales

## Teoría cinética del gas ideal

por tanto,

$$\begin{aligned}dF_A \times dt &= 2mv_z dN, \\&= 2mv_z N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \frac{Av_z}{V} dt, \\ \Rightarrow dF_A &= 2Nmv_z^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \frac{A}{V},\end{aligned}$$

lo cual representa la fuerza **ejercida** en la superficie por las partículas con velocidad  $\mathbf{v}$ .

Ya con la expresión anterior, es posible calcular la **presión total**, integrando sobre todas las posibles velocidades con comp.  $v_z$ ,

$$p = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_z 2mv_z^2 f(\mathbf{v}),$$

siendo que las vel. negativas en  $z$  **no** contribuyen, ya que no chocan con la superficie  $A$ .

# Conceptos y definiciones generales

## Teoría cinética del gas ideal

Debido a que el gas se encuentra en **reposo**, la distribución  $f(\mathbf{v})$  **no** depende de la dirección, sino de la magnitud de  $\mathbf{v}$ ,

$$\therefore \int_0^\infty dv_z = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dv_z,$$

por lo que la expresión de la presión se reduce,

$$pV = mN \int_{-\infty}^\infty d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_z^2,$$

lo que representa el **valor medio cuadrado** de la vel. en la dirección  $\perp$  a la superficie  $A$ , y el cual debe ser el **mismo** en todas direcciones, debido a que el gas es isotrópico,

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^\infty d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_z^2 = \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle.$$

# Conceptos y definiciones generales

## Teoría cinética del gas ideal

Ahora,

$$\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle),$$

por tanto,

$$pV = mN \langle v_z^2 \rangle = mN \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle,$$

pero además, se sabe que para la energía media de una partícula:

$$\langle \epsilon_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 \rangle,$$

donde sustituyendo,

$$pV = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{kin} \rangle,$$

y comparando con la ec. del **gas ideal** se obtiene,

$$pV = NkT \Rightarrow \langle \epsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

$\therefore kT$  **mide** la energía cinética media de una partícula en un gas ideal

# Conceptos y definiciones generales

## Ecuación de estado de un gas ideal

Consideremos la ecuación de estado del gas ideal,

$$pV = NkT,$$

como una aproximación a bajas presiones ( $p \approx 0$ ) de una ec. más general, la cual se puede proponer como una **expansión virial**,

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots,$$

en donde a primera aproximación la ec. anterior se corta en el término lineal en  $p$ , siendo que el **coeficiente virial**  $B(T)$  puede ser determinado experimentalmente.

La expansión virial también se puede realizar en términos de **densidades**,<sup>3</sup>

$$pV = NkT + B'(T)\frac{N}{V} + C'(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots$$

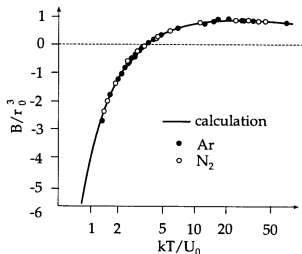
---

<sup>3</sup>en el límite de bajas densidades para que la expansión tenga sentido.



# Conceptos y definiciones generales

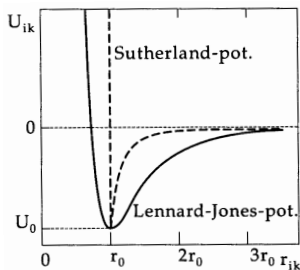
## Ecuación de estado de un gas ideal



Muchos gases pueden ser descritos por el mismo **coeficiente virial**, escalando la ec. de estado con cantidades propias de la interacción,

- profundidad del potencial  $U_0$ ,
- rango de la interacción  $r_0$ .

- Si  $r \rightarrow \infty \Rightarrow U \rightarrow 0$ , lo cual representa el límite de **bajas densidades**, es decir, el **gas ideal**.
- Si  $r \approx r_0 \Rightarrow$  el potencial es **atractivo** ( $U < 0$ ).
- Si  $r \ll r_0 \Rightarrow$  el potencial es fuertemente **repulsivo** ( $U \gg 0$ ), debido a la alta repulsión de las nubes electrónicas.



# Conceptos y definiciones generales

## Ecuación de estado de un gas ideal

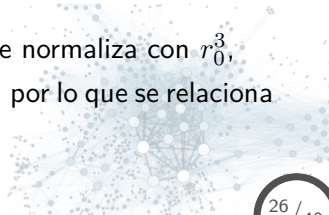
Debido al comportamiento del potencial, podemos asumir a los átomos como **esferas duras** en un cierto volumen, el cual es dado por el **radio medio** de sus nubes electrónicas.

De manera adicional, las diferencias observadas entre los diferentes gases (Ar, Ne, etc.) son debidas a:

- El **tamaño** de los átomos (dado por  $r_0$ ),
- la **fuerza** de la interacción entre ellos (dada por  $U_0$ ).

Para entender la **universalidad** de las curvas  $B(T)/r_0^3$  vs  $kT/U_0$ , analizemos:

- $B(T)$  tiene unidades de volumen, entonces se normaliza con  $r_0^3$ ,
- $T$  es una representación de la energía cinética, por lo que se relaciona con  $U_0$ .



# Conceptos y definiciones generales

## Ecuación de estado de un gas ideal

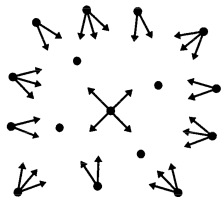
Otra ecuación de estado para gases reales es la de **van der Waals** (1873), que depende de las siguientes consideraciones y observaciones a la ec. del **gas ideal**.

(1) Erróneamente **anula** el volumen de las partículas:  $V \rightarrow 0 \quad \forall \quad T \rightarrow 0$ , para evitar esto, se debe **considerar** el volumen de cada partícula  $b$ :  $V \rightarrow V - Nb$ .

(2) No se considera la **interacción** entre partículas, la cual normalmente es **atractiva**  $\therefore$  se contempla una **presión interna**  $p_0$ , conteniendo a las part. juntas como un todo, y afecta a las que se localizan en la superficie:

$$p_{id} \rightarrow p_{id} = p_{real} + p_0 \quad \forall \quad p_{id} > p_{real},$$

siendo que  $p_0$  depende de la **distancia media** entre partículas, así como también de **cuantas** se encuentran en la superficie.



# Conceptos y definiciones generales

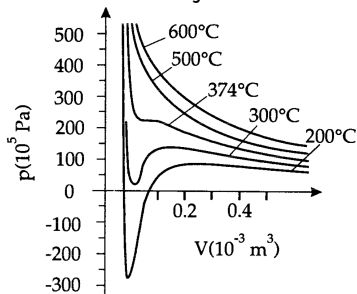
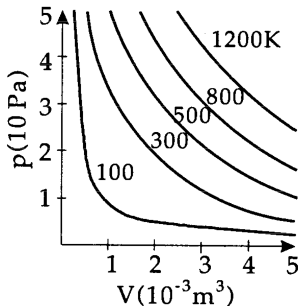
## Ecuación de estado de un gas ideal

Con las obs. a la **presión**, y considerando que ambas dependencias de  $p_0$  son proporcionales a la densidad de partículas  $N/V$ , se propone  $p_0 = a(N/V)^2$ , por tanto, la ec. de estado de **van der Waals** es,

$$pV = NkT \Rightarrow (p + p_0)(V - Nb) = NkT,$$

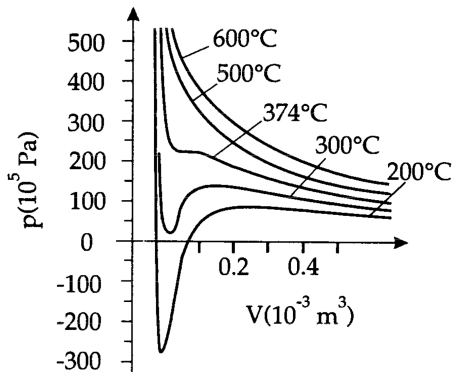
$$\therefore \left[ p + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = NkT,$$

en donde  $a$  y  $b$  son ctes. que dependen del material bajo estudio.



# Conceptos y definiciones generales

## Ecuación de estado de un gas ideal



- A bajas temperaturas y ciertos volúmenes se tiene  $p < 0$ , debido a que  $p_0$  es **muy grande** y  $p$  debe contrarestar tal comportamiento.
- En  $p > 0$ , hay ciertas regiones en donde  $p$  **decrece** cuando  $V$  también lo hace, lo cual indica a un sistema **inestable**, ya que se comprime a si mismo espontáneamente a un volumen más pequeño.

# Conceptos y definiciones generales

## Ecuación de estado de un gas ideal

Aplicando aproximaciones a la ec. de van der Waals, para hacerla mas tratable, consideremos:

$$\left[ p + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = NkT,$$

$$\text{pero } pV = NkT \Rightarrow N/V = p/kT,$$

$$\Rightarrow \left[ p + \frac{p^2}{(kT)^2} a \right] (V - Nb) = NkT,$$

$$p \left[ 1 + \frac{ap}{(kT)^2} \right] (V - Nb) = NkT,$$

$$\therefore \frac{NkT}{1 + ap/(kT)^2} + pNb = pV.$$



# Conceptos y definiciones generales

## Ecuación de estado de un gas ideal

Consideremos el **límite diluido** (bajas presiones y altas temperaturas),

$$\Rightarrow pa/(kT)^2 \ll 1,$$

$$\begin{aligned}\text{por tanto: } pV &= \frac{NkT}{1 + ap/(kT)^2} + pNb, \\ &\approx NkT \left(1 - ap/(kT)^2\right) + pNb + O(p^2),^4 \\ &\approx NkT - Nap/kT + pNb + O(p^2), \\ &\approx NkT + N(b - a/kT)p + O(p^2),\end{aligned}$$

lo cual puede ser comparado con la **expansión virial**,

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

obteniendo para el **coeficiente virial**  $B(T)$ ,

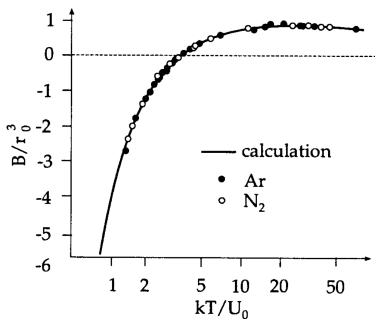
$$B(T) = N(b - a/kT).$$

---

<sup>4</sup>aplicando la expansión binomial al denominador.

# Conceptos y definiciones generales

## Ecuación de estado de un gas ideal



Observando la expresión para el **coeficiente virial**,

$$B(T) = N (b - a/kT),$$

obtenida anteriormente en el modelo de van der Waals,

- A muy altas temperaturas  $B(T) \approx Nb$ , lo cual determina el volumen de las partículas,
- Cuando  $B(T) = 0 \Rightarrow kT = a/b$ ,
- cuando  $kT \rightarrow 0 \Rightarrow B(T) \ll 0$ .





# Conceptos y definiciones generales

## Trabajo y energía

El **trabajo** lo definimos como,

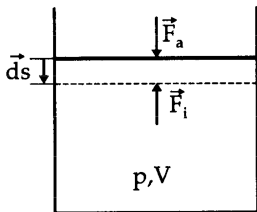
$$\delta W = -\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{s},$$

$\forall \mathbf{F}_i$  = fuerza ejercida **por** el sistema,

$d\mathbf{s}$  = elemento lineal de desplazamiento.

Se utiliza la siguiente convención de signos para el trabajo,

- **Positivo (+)**: energía que se **añade** al sistema.
- **Negativo (-)**: energía que se **sustraе** del sistema.



Consideremos un pistón que ejerce una presión en un gas, en el **equilibrio**  $\mathbf{F}_a = -\mathbf{F}_i$   
 $\forall F_i = pA$ , mientras que cuando se presiona hacia **abajo**:

$$\delta W = -\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{s} = pA ds > 0,$$

$$A ds = -dV \quad \forall \quad dV < 0 \quad (\text{compresión}),$$

$$\Rightarrow \delta W = -pdV \quad \forall \quad dV < 0.$$

# Conceptos y definiciones generales

## Calor y capacidad calorífica

R.J. Mayer (1842) propuso que el **calor** es una forma especial de **energía**, ya que todo trabajo realizado en un sistema frecuentemente incrementa la temperatura del mismo, se puede definir, entonces,

$$\delta Q = C dT,$$

donde:

$\delta Q$  = pequeña cantidad de **calor** que causa un incremento  $dT$  en temp.

$C$  = **capacidad calorífica** total del sistema.

Al ser  $C$  una propiedad **extensiva**, se puede definir:

$$C = cm \quad \forall \quad c = \text{calor específico},$$

en donde  $c$  depende de las condiciones externas bajo las cuales el calor se transfiere al sistema, por tanto:

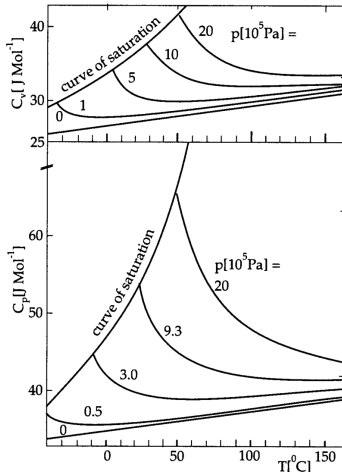
$c_v$  = calor específico a **volumen** constante,

$c_p$  = calor específico a **presión** constante.

# Conceptos y definiciones generales

## Calor específico

Algunas observaciones del comportamiento de  $c_p$  y  $c_v$  en función de la presión y la temperatura,



- $c_p > c_v$  **siempre** (para una misma temperatura y presión).
- $c_p$  y  $c_v$  muestran un comportamiento **divergente** al acercarse a una **transición** (línea de saturación).
- $c_p$  y  $c_v$  se **incrementan** de manera continua como función de la presión.
- Para sólidos, se tiene que  $c_p \rightarrow 3kN_A \approx 25.94 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ , conocida como la **ley de Dulong-Petit**, para un rango amplio de temperaturas.

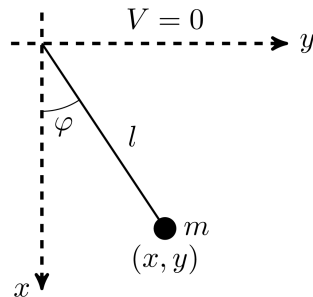
# Conceptos y definiciones generales

## Procesos reversibles e irreversibles

Consideremos el péndulo como ejemplo de un proceso termodinámico, el cual después de un tiempo se detendrá. Lo anterior debido a que la energía mecánica se transforma en calor por la fricción.

- El sistema será **irreversible**.
- Los procesos irreversibles tienen lugar a través de estados fuera del **equilibrio**.
- Los procesos que tienen lugar solo a través de estados en **equilibrio** serán **reversibles**.

Aunque un proceso reversible es ideal, éste se puede simular por cambios infinitesimales de las variables de estado, en donde el estado de equilibrio cambia **ligeramente**, tales cambios se les conoce como **cuasi-reversibles**.



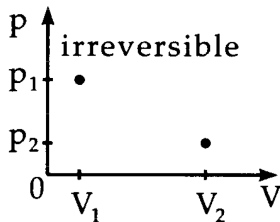
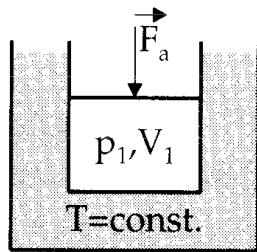
# Conceptos y definiciones generales

## Procesos reversibles e irreversibles: expansión isotérmica

Consideremos un gas, el cual se mantiene a  $V_1$  y  $p_1$  mediante un pistón, a  $T = \text{cte.}$  Dependiendo de la manera en que se realiza la expansión, tendremos diferentes comportamientos.

### Proceso irreversible

Si el pistón se libera de manera **abrupta**, durante la expansión no se le pueden atribuir valores a las cantidades de estado (como  $V$ , o  $p$ ), ya que habrá diferencias de presión local, turbulencia, gradientes de temperatura, etc. Por tanto, el **trabajo** realizado por el sistema será **cero**.



# Conceptos y definiciones generales

## Procesos reversibles e irreversibles: expansión isotérmica

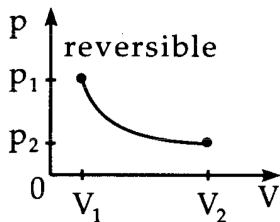
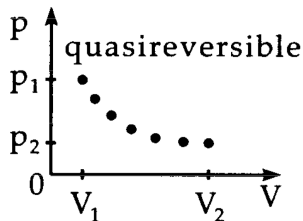
### Proceso reversible (cuasi-reversible)

Si la fuerza  $F_a$  decrece de manera **infinitesimal**, y en cada paso se espera un tiempo determinado (tiempo de **relajación**) a que el equilibrio se restablezca. Por tanto, las variables termodinámicas tendrán valores definidos para cada paso intermedio.

Es por ello que se puede considerar este proceso como una opción a la idealización del proceso **reversible**.

Aplicando entonces la ec. de estado  $pV = NkT$  para el cálculo del trabajo realizado por el gas,

$$\int_1^2 \delta W = - \int_1^2 p dV = -NkT \int_{V_1}^{V_2} dV/V < 0,$$



# Conceptos y definiciones generales

Procesos reversibles e irreversibles: expansión isotérmica

por tanto,

$$\int_1^2 \delta W = -NkT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = -NkT \ln(V_2/V_1) \quad \forall \quad V_2 > V_1.$$

La expresión anterior representa el trabajo **máximo** que el sistema puede realizar, ya que es el caso ideal (reversible) y no hay pérdidas.

Para un caso más realista, el trabajo se encontrará entre cero (caso **irreversible**) y  $-NkT \ln(V_2/V_1)$  (**reversible**).

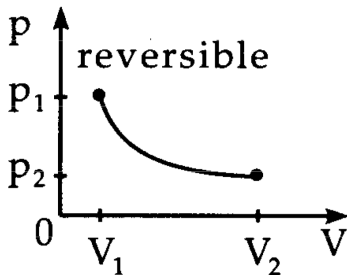
Si tenemos el caso de que ahora se hace trabajo **en el sistema**, entonces,

$$\begin{aligned} \int_2^1 \delta W &= - \int_2^1 p dV = -NkT \int_{V_2}^{V_1} dV/V, \\ &= -NkT \ln(V_1/V_2), \\ &= NkT \ln(V_2/V_1) > 0 \quad \forall \quad V_2 > V_1. \end{aligned}$$

# Conceptos y definiciones generales

## Cantidades que dependen de la trayectoria

En el ejemplo anterior, se calculó el trabajo desde el punto 1 al 2 siguiendo como trayectoria una **isoterma**, es decir, mediante una expansión **isotérmica**.



Sin embargo, si se hubiera calculado siguiendo otra trayectoria, el valor del trabajo hubiera cambiado, es decir, el trabajo (y el calor) dependen de la **trayectoria**, además de los **puntos frontera**.

Matemáticamente hablando, se dice que el trabajo y el calor no son **diferenciales exactas**.