

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Julio de 2007

#1 Definiciones

i) *Sistema*

Es la región del espacio bajo estudio, con todo lo que contiene.

Esta región ocupa un volumen V y está rodeado por una superficie cerrada Σ (el símbolo S se reserva para otro uso).

La frontera Σ del sistema es una superficie matemática, en el sentido de no tener volumen. Si la frontera física real del sistema es de interés, se la debe considerar como un nuevo sistema explícitamente.

ii) *Sistema aislado ideal*

Es un sistema que no interactúa con otros

Naturalmente, este sistema no existe

Si existiera, sería inútil: de hecho, ni siquiera podríamos saber que existe

iii) *Sistema aislado real*: se trata de una *aproximación*

Se dirá que un sistema es aislado si interactúa muy débilmente con otros sistemas

Esto significa que sus propiedades cambian muy poco en relación a la duración y precisión del experimento

Muy poco significa menos que el error asociado a las mediciones

Lo anterior puede ser del orden de una parte en un millón si se trata de la determinación de una constante física

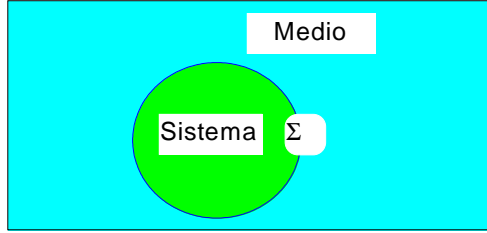
Por otra parte, la tolerancia puede ser del 1% en algunas aplicaciones prácticas, y asume valores intermedios en general

Esta definición será precisada más adelante en términos del intercambio de magnitudes extensivas

iv) *Ambiente, medio o alrededores* de un sistema:

Conjunto de sistemas que interactúan con él (interacción apreciable dentro de la precisión)

v) *Universo local*

<p>Es el conjunto constituido por el sistema y su medio Esta palabra no tiene aquí ninguna implicación cosmológica.</p>	<p>Universo local = (Medio) U (Sistema)</p> 
---	--

#2 Estados

La experiencia muestra que los sistemas se pueden caracterizar apropiadamente a través de los valores numéricos de sus propiedades físicas. Se dirá que un sistema se encuentra en un *estado* si todas sus propiedades tienen un valor definido, valores que caracterizan al estado. Esta definición sólo es aplicable a sistemas macroscópicos.

Nota: en sistemas microscópicos hay propiedades que no pueden asumir valores definidos simultáneamente, como la posición y el momentum de una partícula (principio de incertidumbre de Heisenberg).

Simbólicamente puede ponerse:

$$\text{Estado} = (\text{Propiedad}_1, \text{Propiedad}_2, \dots)$$

Ejemplo 1: estado de una partícula en un instante dado. Especificar el estado significa especificar 7 números:

la masa m (1 número)

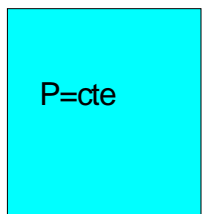
la posición x (3 números)

el momentum p (3 números)

Puesto que la masa es en general constante, sólo x y p son variables, por lo tanto hay 6 *variables independientes*. Estas variables se denominan *variables de estado*, porque especifican el estado del sistema.

Ejemplo 2 Una porción de gas "tranquilo" en un recipiente. "Tranquilo" significa, en este caso, que su composición, presión y temperatura son uniformes.

Hay que especificar:



composición

presión P

volumen V

cantidad

temperatura

Si el recipiente es hermético, la composición y cantidad no varían, siendo suficiente especificar presión, volumen y temperatura. La experiencia muestra que estas tres

magnitudes no son independientes, y basta con especificar dos de ellas, por ejemplo, volumen y presión. En este caso se dice que hay 2 variables de estado independientes.

Ejemplo 3 El gas del ejemplo anterior, pero "agitado" (presión no uniforme, debido a una onda de sonido, el sonido es una onda de presión). En este caso es necesario especificar la presión como función de las coordenadas en cada instante, es decir $P=P(x,t)$. Tratándose de una función, se especifica una cantidad no acotada ("infinita") de números, uno por cada punto (x,y,z,t) .

Está claro que los sistemas en los ejemplos 2 y 3 se encuentran en estados muy diferentes: 2 es un sistema en *equilibrio*, el 3 no.

Nota 1: En los sistemas físicos, incluso en el equilibrio (por definir), existen *fluctuaciones*.

Esto significa que en un estado dado los valores de una propiedad, por ejemplo la energía E , no están perfectamente definidos, teniendo una dispersión ΔE .

Diferentes mediciones entregarán resultados diferentes, aunque concentrados en torno a un valor promedio E_0

La importancia relativa de las fluctuaciones, expresadas como

$\Delta E/E_0$ decrece al aumentar el tamaño del sistema

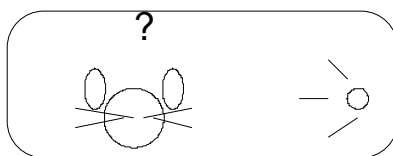
Aunque no se probará aquí, $\Delta E/E_0 \sim N^{-1/2}$, donde N es el número de partículas del sistema.

Nota 2: en los sistemas atómicos no siempre es posible asignar valores definidos a todas las variables

Ejemplo 4: partícula subatómica (electrón, protón)

No se puede especificar *simultáneamente* el momentum y la posición de una partícula (éste es un resultado importante de la mecánica cuántica).

Ejemplo 5: (para los efectos del curso, sólo anecdótico) el *gato de Schrödinger*



El animal ha sido encerrado en una caja perfectamente hermética, en presencia de una fuente radiactiva. En un instante posterior, ¿está vivo o está muerto?

Descripción clásica: o bien está vivo, o bien está muerto

Descripción cuántica: no se sabe mientras no se abra la caja. Mientras tanto $(\text{Gato}) = \alpha(\text{Gato vivo}) + \beta(\text{Gato muerto})$, con $\alpha^2 + \beta^2 = 1$

Al abrir la caja, se perturba al sistema y se fuerza al gato a estar o bien vivo o bien muerto

Antes de abrirla, el estado es una combinación lineal de vivo y muerto (!)

#3 Magnitudes extensivas

Existe un tipo fundamental de variables, llamadas extensivas o a veces "tipo masa" o "tipo sustancia", debido a que sus propiedades se parecen a las de una "sustancia".

1. **Se pueden cuantificar** diciendo que "existen", "hay", "están contenidas", etc. Sus características son:
2. **Tienen densidad:** están contenidas en una región del espacio, la que define al sistema y, por lo tanto, tienen densidad volumétrica:

Ejemplos, en cada uno de ellos se admite que la magnitud está "guardada" en el sistema

-Masa M , con densidad de masa $\rho_m=M/V$

-Energía E , con densidad de energía $\rho_E=E/V$

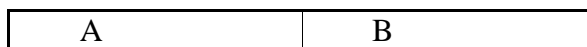
-Carga eléctrica e , con densidad de carga $\rho_e=e/V$

-Momentum, con densidad (vectorial, son tres componentes) $\rho_p=\mathbf{p}/V$

Contraejemplo: la fuerza representa la interacción entre un sistema mecánico y el medio, no es "interior" al sistema y no está "guardada" en él.

3. Aditividad

La magnitud extensiva contenida en un sistema es la suma de las contenidas en sus partes. Considerar un sistema constituido por dos subsistemas A y B:



Ejemplos de magnitudes aditivas siguen siendo las del ejemplo anterior (masa, energía, carga, momentum). Nótese los siguientes *contraejemplos*:

- 1) La velocidad no es aditiva: lo que se suma son los momenta, no las velocidades.
- 2) La temperatura: si un cuerpo está a temperatura T_1 y otro a T_2 , es incorrecto afirmar que la temperatura "total" sea T_1+T_2

4. Transporte

Las magnitudes extensivas son transportables, por lo que es posible definir *corrientes y densidades de corriente*:

carga e : $I_e=de/dt$ nombre común: *corriente eléctrica*

masa M : $I_m=dM/dt$ nombre común: *flujo de masa*

energía E : $I_E=dE/dt$ nombre común: *flujo de energía*

momentum \mathbf{p} (es un vector de tres componentes): $I_p=d\mathbf{p}/dt$ nombre común *fuerza*

Hay magnitudes como el tiempo, que no son clasificables dentro de las extensivas. Se aceptará que las coordenadas, entendidas como extensión de un sistema, su volumen V y su

superficie Σ son variables extensivas. Nótese que no todas las variables extensivas se conservan: la superficie que separa al sistema del medio puede aumentarse o disminuirse.

La energía como variable extensiva

Este esquema tiende a privilegiar a la energía. En efecto, se observa que la energía no puede ser transferida de un sistema a otro como energía "pura", sino siempre asociada a otras magnitudes extensivas. Esto permite interpretar a las variables extensivas como "portadores" de energía: combustible, carga eléctrica, etc

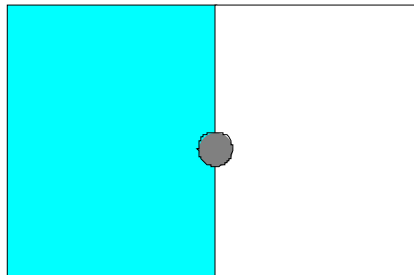
Anecdóticamente el dinero se parece a una magnitud extensiva. En efecto, está contenido en algún lugar (a través de instrumentos específicos), puede ser transportado, etc. Del mismo modo, no se puede transferir dinero "puro", sino que tiene que serlo a través de un instrumento: billetes, títulos, etc. En cierto modo la energía es como el "dinero del sistema", así como a nosotros nos permite comprar, al sistema le permite acceder a estados.

Definiciones complementarias

Ahora es posible agregar algunas definiciones y precisar algunas anteriores

Redefinición: de ahora en adelante se dirá que un sistema interactúa con el medio *si intercambia magnitudes extensivas* con éste, intercambio que se produce a través de la superficie entre el sistema y el medio.

Definición: se llamará *ligadura* o *restricción* a cualquier condición interna del sistema que le impida evolucionar. En el ejemplo, la llave cerrada representa una ligadura:



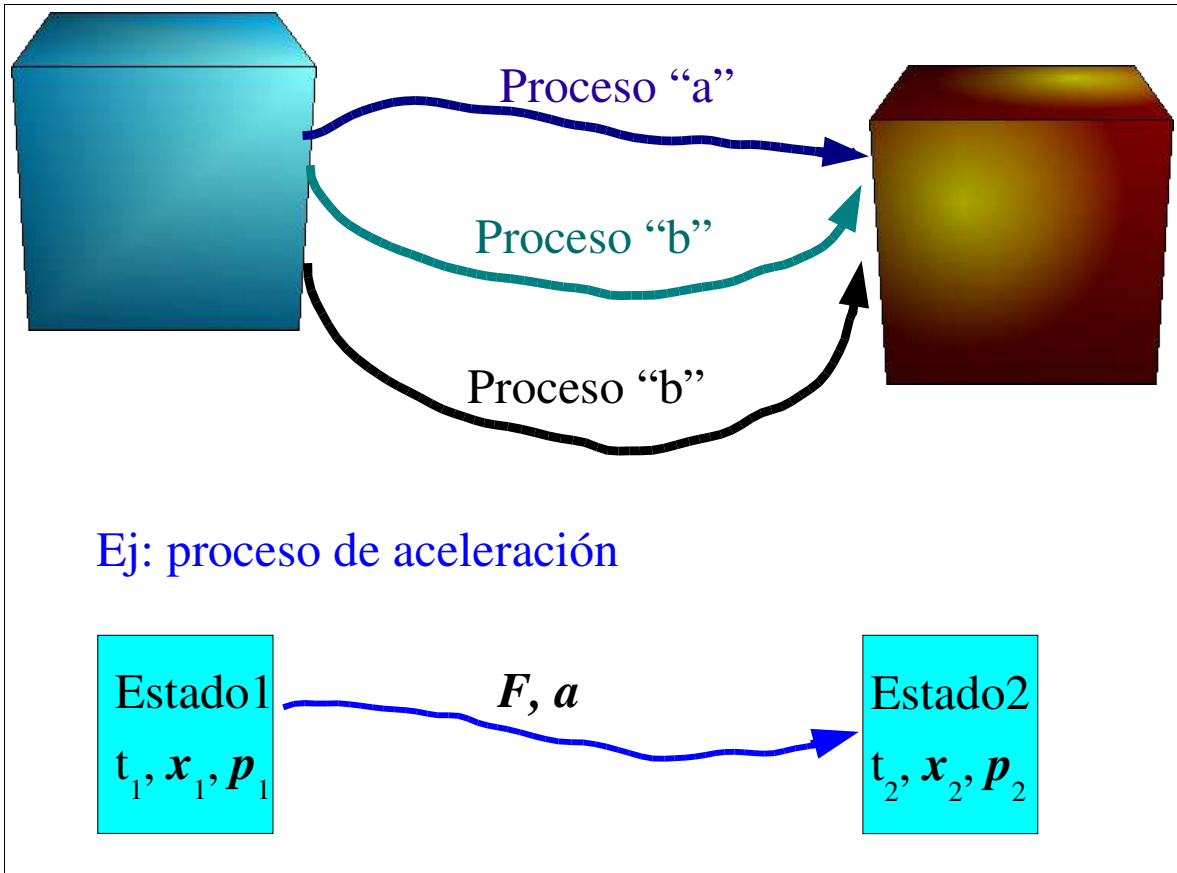
El lado izquierdo contiene gas a presión, mientras que el derecho está vacío. La llave impide el paso del gas, constituyendo así una ligadura.

Definición: se dirá que un sistema está aislado *en el sentido termodinámico* si su única interacción con el medio consiste en que éste puede relajar ligaduras internas al sistema sin intercambiar magnitudes extensivas de forma apreciable. En el ejemplo anterior, el medio puede abrir la llave sin transferir energía apreciable al sistema: No obstante, esta acción desencadena un proceso importante en el interior del sistema, sin que medie intercambio de magnitudes extensivas de ningún tipo con el medio.

#4 Procesos

Un *proceso* es la *transición* entre dos estados

Existe más de un proceso que lleva al sistema del mismo estado inicial al mismo estado final.



Las variables \mathbf{x} , \mathbf{p} caracterizan el *estado* de la partícula en cada instante; \mathbf{x} y \mathbf{p} se denominan, por eso, variables de estado.

Las variables \mathbf{F} , \mathbf{a} caracterizan el proceso; no se denominan variables de estado, porque no sirven para especificar un estado, sino la transición entre ellos

En el esquema gráfico, \mathbf{x} y \mathbf{p} "existen" dentro de las cajas que representan los estados del sistema, mientras que \mathbf{F} y \mathbf{a} "viven" fuera de ellas durante el proceso: contrariamente a \mathbf{x} y \mathbf{p} , \mathbf{F} y \mathbf{a} no existen con anterioridad ni posterioridad al proceso.

Sistemas macroscópicos:

Proceso = sucesión continua de estados
cada proceso se caracteriza por un conjunto (infinito) de estados intermedios

Sistemas microscópicos: lo anterior no es válido porque no se puede describir los estados intermedios (en la versión más ortodoxa de la física, simplemente se acepta que los estados intermedios no están definidos, manera elegante de decir que no existen)

Ejemplo, desintegración radiactiva



El proceso ocurre con vida media 7.07×10^8 años

En este caso no existe descripción del proceso de desintegración.

La pregunta "¿qué ocurre durante la desintegración?" no tiene respuesta (según la interpretación vigente de la mecánica cuántica, ni siquiera tiene sentido formularse)

La pregunta: ¿Cuándo se va a desintegrar? no se puede responder con certeza, sólo con una afirmación probabilística

Por el contrario, si el sistema consiste de un número grande de átomos (del orden de 10^{20}), es decir, es un sistema macroscópico, es posible describir estados intermedios. Esto requiere primero identificar la o las propiedades físicas necesarias para caracterizar completamente el sistema. La variable apropiada es $N(t)$, el número de átomos de uranio sin desintegrar.

Definiciones

Def. 1) Se llama **variables de estado** a aquellas propiedades que sirven para caracterizar el estado de un sistema. Pueden ser o no extensivas. Su número puede ser indefinidamente elevado.

Ejemplo 1: la Energía contenida en el sistema

Contra ejemplo: el trabajo mecánico, que caracteriza un proceso

Un sistema contiene energía, pero no contiene trabajo

Ejemplo 2: El momentum

Contraejemplo: la fuerza

Def. 2) Se llama **número de grados de libertad** al mínimo número de variables de estado necesarias para caracterizar un sistema.

#5 Equilibrio

i) **Equilibrio mecánico de un sistema:** corresponde a un sistema en reposo relativo, es decir, sin aceleraciones. Esta situación se expresa formalmente anulando las fuerzas y torques:

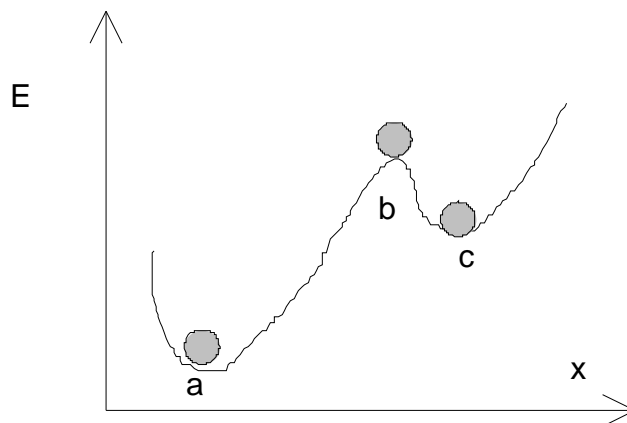
$$\Sigma \text{Fuerzas} = 0, \Sigma \text{Torques} = 0$$

Desde el punto de vista de este curso, es más conveniente expresar esta condición en términos de la energía, la que debe ser un extremo como función de las variables (normalmente coordenadas y ángulos). Dependiendo del tipo de extremo existen varias clases de equilibrio.

a) Equilibrio estable

La energía es un mínimo absoluto

Si la esfera de la figura se aparta un poco del mínimo a , aparecen fuerzas que la llevan de regreso a la posición a (fuerzas restitutivas).



b) Equilibrio inestable

Corresponde a un máximo de la energía

Si la esfera no es perturbada (situación imposible en la práctica) no pasa nada.

Si una pequeña perturbación la aparta algo de b , aparecen fuerzas que la alejan de b .

c) Equilibrio metaestable

Corresponde a un mínimo local de la energía: si la partícula se aleja ligeramente de c , aparecen fuerzas que la traen de regreso a c). El comportamiento del sistema depende de la magnitud de las perturbaciones:

-Resiste perturbaciones pequeñas, menores que $E_b - E_c$

-No resiste perturbaciones grandes, mayores que $E_{ac} = E_b - E_c$

$E_{ac} = E_b - E_c$ se llama energía de activación

El sistema en equilibrio metaestable "tratará" de evolucionar al equilibrio estable: En la práctica puede ser difícil establecer si una situación de equilibrio es estable o metaestable.

ii) Equilibrio químico: corresponde a la estabilidad en el tiempo de la composición de un sistema (y su contenido de masa)

a) Estable: -no entra ni sale masa al sistema

-composición química constante en el tiempo

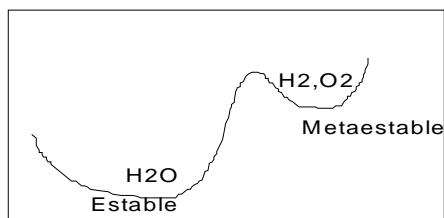
Ejemplo: un recipiente cerrado con agua. El agua H_2O es más estable que la mezcla de hidrógeno y oxígeno, por lo que no se disocia espontáneamente

Contraejemplo: el recipiente abierto: el agua se evapora

b) Metaestable (muy común) -la composición se mantiene constante en el tiempo si el sistema no es perturbado, pero una perturbación pequeña dispara una reacción

Ejemplo 1: los explosivos. Se pueden almacenar mucho tiempo, pero una chispa los hace explotar.

Ejemplo 2: mezcla estequiométrica de oxígeno e hidrógeno: $H_2 + (1/2)O_2$. Puede permanecer indefinidamente, pero una chispa genera una reacción química violenta que da lugar a la formación de agua. Eventualmente un catalizador podría catalizar la conversión lenta de la mezcla de hidrógeno y oxígeno en agua.



Ejemplo 3: agua y hielo a presión atmosférica y $0\text{ }^\circ\text{C}$. Aunque el sistema es inhomogéneo, está en equilibrio

iii) **Equilibrio eléctrico:** no hay corrientes.

iv) **Equilibrio térmico:** no fluye energía térmicamente

v) **Equilibrio termodinámico:** corresponde a la manifestación simultánea de todos los anteriores:

Un sistema en equilibrio termodinámico:

-no evoluciona en el tiempo: sus propiedades físicas son constantes

-no es necesariamente homogéneo (agua y hielo en equilibrio)

vi) **Tiempo de relajación τ :**

Se entiende por tal al tiempo característico τ que requiere un sistema, inicialmente no en equilibrio, para avanzar apreciablemente hacia el equilibrio (con frecuencia es difícil determinar si un sistema está en equilibrio o en una situación metaestable)

cambia mucho de un sistema a otro (femtosegundos a millones de años)

en un mismo sistema, depende de los procesos permitidos

NO se determina termodinámicamente (es decir, se necesita un análisis *dinámico* del sistema particular)

vii) **Equilibrio metaestable:** $\tau \gg$ tiempo disponible para la observación

viii) **Energía de activación:** energía que es necesario entregar a un sistema en equilibrio metaestable para que pueda evolucionar hacia el equilibrio estable (o a otro)

equilibrio metaestable, más estable que el estado de partida). En el caso mecánico, es dar un empujón).

Nota 1. Definición alternativa (Callen, 1-5)

Se postula la existencia de ciertos estados particulares de un sistema que quedan completamente caracterizados por su volumen V , su energía E , y el número de partículas (o la masa) de cada una de las especies químicas diferentes: $(E, V, N_1, N_2, N_3, \dots)$. Estos estados se llaman de equilibrio.

Nota 2. En la práctica, se acepta que un sistema está en equilibrio si la aplicación de la termodinámica conduce a resultados consistentes.

#6 Sistemas macroscópicos y microscópicos

Este curso se ocupa del estudio de las propiedades *macroscópicas* de la materia, a diferencia de la descripción microscópica usada en cursos anteriores. Debido al gran número de partículas presentes en un objeto macroscópico, las técnicas para tratar el problema son cualitativamente diferentes. Esta situación se ilustra en la siguiente tabla.

Una partícula (o dos, el problema de tres cuerpos es generalmente insoluble)	Muchas: 1 mm^3 equivale a 10^{20} partículas
Existe una descripción detallada, que es accesible. Se trata clásicamente de conocer en cada instante 6 números: $\mathbf{x}(t)$ y $\mathbf{p}(t)$	Aunque se acepte que la descripción detallada exista, ésta es inaccesible: requiere especificar las posiciones y momenta de un <i>enorme</i> número de partículas.
La descripción detallada es útil: en el caso del paso de una molécula por un tubo es suficiente conocer su <i>posición y momentum</i>	La descripción detallada es inútil. Conocer \mathbf{v} de cada molécula no ayuda a comprender el flujo del gas. Una magnitud más útil es la <i>velocidad promedio</i>
El problema se ataca resolviendo la ecuación de Newton: $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$	Técnicas diferentes

Las técnicas necesarias para tratar porciones de materia en el dominio macroscópico son esencialmente diferentes de las usadas en mecánica (sea clásica o cuántica), necesiándose métodos estadísticos.

Al tratar con grandes números de partículas la *probabilidad* (número de posibilidades o *configuraciones*) juega un papel relevante, tan importante como la energía en la Física tratada anteriormente.

Nota: existe también un dominio *mesoscópico*, que trata de sistemas de varias partículas, en número suficientemente grande para hacer prohibitiva la solución de la ec. de Newton (o la de Schrödinger), pero todavía no suficientes para que los métodos estadísticos proporcionen información útil. Así, por ejemplo, se puede entender bastante bien el comportamiento de un átomo de plata. También se conocen bien las propiedades de una barra de plata, que es un objeto macroscópico. No ocurre lo mismo, sin embargo, con las propiedades de una emulsión de plata como la usada en las antiguas películas fotográficas. En esas emulsiones la plata está presente en forma de nanoislas.