

CONTENIDO

- **Termodinámica: concepto**
- **Sistema termodinámico**
- **Gas ideal**
- **Definiciones**
- **Diagramas P-V**
- **Presión**
- **Trabajo**
- **Temperatura**
- **Dilatación térmica. Coeficientes térmicos**

TIPLER, PA. FÍSICA PARA LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA Ed Reverté, 5ª edición
Cap. 17.1-17.4, 18.5, 20.1

SUSAN M. LEA, J.R. BURKE. La naturaleza de las cosas
Cap. 19.1, 19.2.1, 19.4, 20.3

SEARS, ZEMANSKY, YOUNG, FREEDMAN. FÍSICA UNIVERSITARIA Pearson-Addison Wesley, 1998
Cap. 16.1, 16.2, 17.3 (trabajo con criterio de signo contrario)

YUNUS A. ÇENGEL, MICHAEL A. BOLES Termodinámica Mc Graw Hill 2006
Cap. 1

¿QUÉ ESTUDIA LA TERMODINÁMICA?

- El modo en que la energía se almacena en un objeto
- Las transformaciones de energía que involucran calor y trabajo

ES UNA EXPRESIÓN DE LA LEY DE CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

Dos acercamientos al problema:

MACROSCÓPICO: Una sustancia está formada por un gran número de moléculas. Sus propiedades dependen de las características mecánicas de cada una de ellas (posición, velocidad, fuerzas, etc.). Sin embargo se puede describir el comportamiento de esa sustancia a través de algunas propiedades medibles como son la presión, el volumen, la composición, la temperatura Este acercamiento al problema constituye la **TERMODINÁMICA CLÁSICA**

MICROSCÓPICO: Consiste en analizar el comportamiento medio de un gran número de moléculas. Constituye la **FÍSICA O TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA**.

Salvo raras excepciones nuestro acercamiento será el de la **TERMODINÁMICA CLÁSICA**

SISTEMA TERMODINÁMICO

SISTEMA: Cantidad de materia en una región del espacio que elegimos para su estudio

ENTORNO: El resto del Universo

FRONTERA: Superficie real o imaginaria que separa el sistema del entorno. Puede ser fija o móvil.

TIPOS DE SISTEMAS SEGÚN COMO SEA LA FRONTERA

- **AISLADOS:** No intercambian materia ni energía con el exterior. Ej: un termo
- **CERRADOS:** No intercambian materia con el exterior pero si energía. Ej: una botella de agua cerrada. Atención: La frontera puede moverse, es decir el volumen del sistema puede cambiar
- **ABIERTOS:** Intercambia materia y energía con el exterior. Ej: un ser vivo, un compresor, una bomba

Es importantísimo que antes que empecemos a estudiar un sistema, reconozcamos de qué tipo es

TIPOS DE SISTEMAS SEGÚN SU CONTENIDO

HOMOGÉNEOS: Sólo un tipo de material. Las propiedades físicas son iguales en todo punto

HETEROGÉNEOS: Dentro del sistema hay más de un material. A cada uno le llamaremos fase

PROPIEDADES DE UN SISTEMA

Una propiedad es cualquier magnitud física medible de un sistema que esté en equilibrio. El valor de estas magnitudes determina el **ESTADO DEL SISTEMA**. Un ejemplo de estas magnitudes son la presión, el volumen, la temperatura, la masa... También las llamaremos **variables**. En un estado determinado todas las propiedades se conocen (o se pueden determinar). Si cambia una propiedad, el estado del sistema cambia.

Hay variables que se derivan unas de otras. Las ecuaciones que relacionan entre sí las variables termodinámicas se denominan **ECUACIONES DE ESTADO**

Las propiedades o variables pueden ser:

- **EXTENSIVAS:**

Aquellas cuyo valor depende del tamaño o la masa del sistema.

Ej: masa, volumen, energía

- **INTENSIVAS:**

Aquellas cuyo valor es independiente del tamaño del sistema.

Ej: temperatura, presión

Una propiedad extensiva por unidad de masa o de volumen, es una propiedad intensiva.

Ej: densidad de masa

RECORDATORIO: GAS IDEAL

Moléculas, átomos y moles

Avogadro (1776-1856): Todos los gases a la misma presión, volumen y temperatura tienen el mismo número de moléculas

La cantidad de gas se expresa en moles. Un mol de una sustancia contiene tantos átomos o moléculas como número de átomos de carbono hay en 12 g of C_{12} , es decir, 6.022×10^{23} atoms.

El número de Avogadro es $N_A = 6.022 \times 10^{23}$

$$\begin{aligned} \text{número de moles} &= \text{número de partículas}/N_A \\ n &= N/N_A \end{aligned}$$

$$\text{número de moles} = \frac{\text{masa(gramos)}}{\text{masa de un mol(gramos/mol)}}$$

Ejemplo: 1 mol de N_2 tiene una masa de $2 \times 14 = 28$ gramos

GAS IDEAL

Un gas a baja densidad. La única interacción que ocurre entre las partículas del gas y las paredes del recipiente son colisiones elásticas

$$PV = Nk_B T$$

P = presión en N/m^2 (Pa)

V = volumen in m^3

N = número de moléculas

T = temperatura absoluta (K)

k_B = constante de Boltzmann

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

nota: pV tiene unidades de N m or J (energía)

Si escribimos

N = número de moles (n) $\times N_A$ moléculas/mol

$$P V = N k_B T$$

$$= n N_A k_B T$$

$$= n (N_A k_B) T$$

$$= n R T$$

$$PV = nRT$$

Con R = cte universal de los gases

$$R = N_A k_B = 8.31 \text{ J/(mol K)} = 0.08206 \text{ atm.L/(mol.K)}$$

DEFINICIONES

EQUILIBRIO:

Para que un sistema esté en equilibrio termodinámico tiene que estar en:

- Equilibrio mecánico: $\sum \vec{F} = 0$
- Equilibrio térmico: temperatura uniforme y constante
- Equilibrio de fases: la masa de cada fase alcanza un valor de equilibrio y permanece en él. Ej: una mezcla entre hielo y agua
- Equilibrio químico: no hay reacciones químicas

Cuando el sistema está en equilibrio se dice que está en un **ESTADO DE EQUILIBRIO**

PROCESO:

Es el cambio entre un estado y otro. La serie de estados por los que pasa un sistema durante el proceso se llama trayectoria. Los procesos pueden ser:

- Cuasiestáticos: el sistema pasa sucesivamente por estados de equilibrio. Es un proceso lo suficientemente lento como para que todas las propiedades vayan cambiando a la vez.
- Reversibles: Una vez finalizado puede recorrerse en sentido inverso, de modo que se vuelva al estado inicial. Para que sea reversible tiene que haber sido cuasiestático
- Irreversibles: Si se recorre en sentido inverso no se vuelve al estado inicial. Por ejemplo pasa si hay rozamiento

DEFINICIONES

PROCESO:

Atendiendo a si alguna variable termodinámica permanece constante durante el proceso, se establece otra clasificación:

Proceso	Propiedad que se mantiene constante
Isobaro	Presión
Isotermo	Temperatura
Isocoro	Volumen

Un tipo de procesos muy importante y habitual es el **ADIABÁTICO**. En estos procesos el sistema no puede intercambiar calor con el entorno

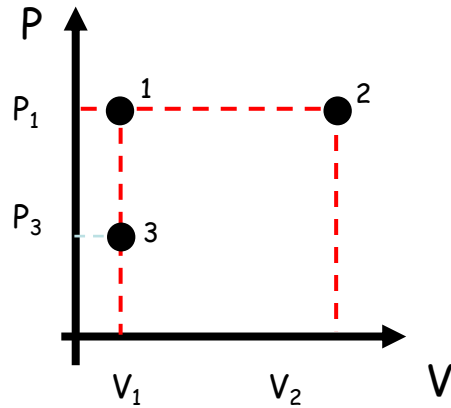
TIPOS DE FRONTERA

El tipo de frontera (o pared) determina cómo va a ser el proceso

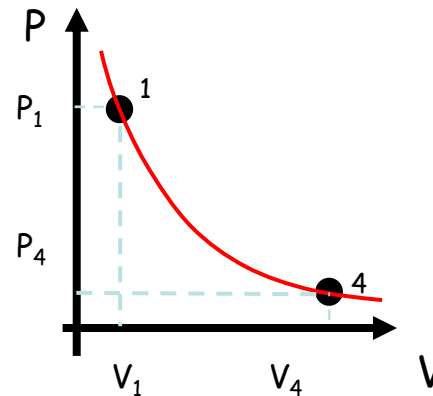
¿Qué permiten?	SI	NO
Que el volumen varíe	Móvil	Rígida
Que haya intercambio de calor con el entorno	Diaterma	Adiabática
Que haya intercambio de materia con el entorno (varíe el n° de moles)	Permeable	Impermeable

Representación de estados. Diagramas P-V

Para un número fijo de moles, la presión y el volumen determinan el estado del sistema



Procesos: $1 \rightarrow 2$ ISOBARO
 $1 \rightarrow 3$ ISOCORO



Proceso: $1 \rightarrow 4$ ISOTERMO

Si tenemos un gas ideal, ¿en qué estado de estas figuras la temperatura es más alta?

Si tenemos un líquido o un gas, la presión es la fuerza que ejerce dicho medio por unidad de superficie

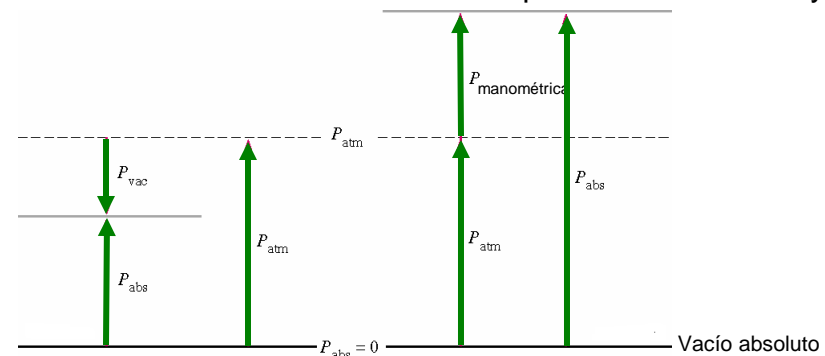
Unidades	
Pascal (S.I) Pa	N/m ²
bar	= 10 ⁵ Pa
atmósfera	=101.325 Pa = 1.01325 bar
Kgf/cm ²	= 9.8 10 ⁴ Pa
Lbf/pulg ² : psi	=1489 Pa

Cuando hablamos de la presión de un gas o fluido podemos referirnos a:

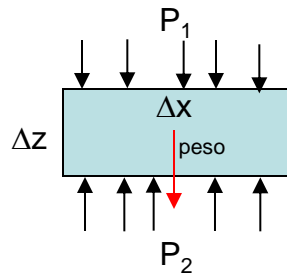
- **PRESIÓN ABSOLUTA:** Se mide respecto al vacío
- **PRESIÓN MANOMÉTRICA:** Medida respecto a la atmosférica
- **PRESIÓN DE VACÍO:** Por debajo de la atmosférica. Es la diferencia entre la presión atmosférica y la absoluta

$$P_{\text{manométrica}} = P_{\text{absoluta}} - P_{\text{atm}}$$

$$P_{\text{vacío}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{absoluta}}$$



Variación con la profundidad en un fluido en reposo: la presión aumenta con la profundidad debido al “peso extra” de las capas superiores



$$\text{eje } z \quad \sum F_z = 0$$

$$P_2 \Delta x - P_1 \Delta x - \rho g \Delta x \Delta z = 0$$

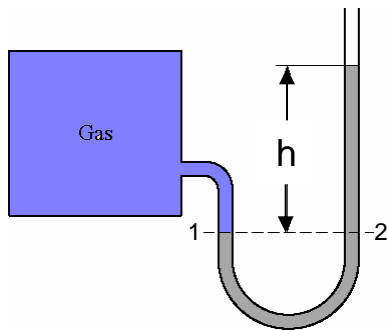
$$\Delta P = P_2 - P_1 = \rho g \Delta z$$

La presión aumenta linealmente con la profundidad

Los puntos que están a la misma profundidad, están a igual presión, independientemente de la forma del recipiente

En un depósito de gas no hay casi diferencia entre la presión en la parte superior y la inferior porque la densidad de un gas es muy pequeña

Manómetro: Sirve para medir diferencias de presión pequeñas. La diferencia de altura h en el dispositivo (ver figura) corresponde a la diferencia entre la presión del sistema y el exterior.



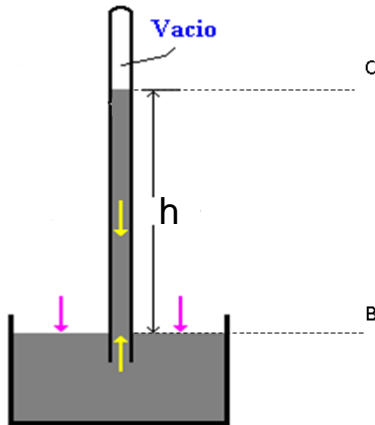
- La presión en cualquier punto del recipiente es la misma que en el punto 1
- La presión en el punto 1 = presión en el punto 2
- Presión en el punto 2 = $P_{\text{atm}} + \rho gh$

$$\text{Por tanto } P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + \rho gh$$

Barómetro: dispositivo para medir la presión atmosférica

Experimento de Torricelli

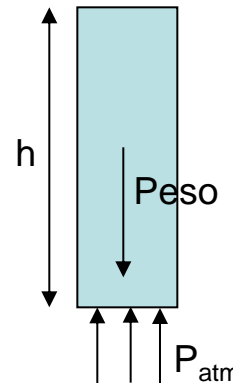
Columna de mercurio



En C la Presión ≈ 0

En B la Presión = presión atmosférica

Columna de mercurio

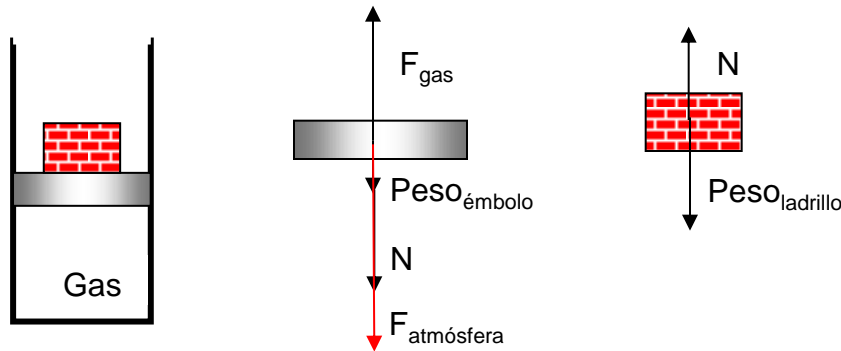


$$\sum \vec{F} = 0$$

$$P_{\text{atm}} = \rho gh$$

ρ es la densidad del líquido (mercurio), y h la altura de la columna de líquido desde la superficie del líquido en el recipiente

Ejemplo de proceso a presión constante: Un gas dentro de un cilindro con un émbolo que se puede mover sin rozamiento.



El sistema evoluciona hasta que se consigue el equilibrio mecánico

$$F_{\text{gas}} = P_{\text{gas}} \cdot \text{Superficie}_{\text{émbolo}}$$

$$F_{\text{atmósfera}} = P_{\text{atmósfera}} \cdot \text{Superficie}_{\text{émbolo}}$$

$$F_{\text{gas}} = F_{\text{atmósfera}} + \text{Peso}_{\text{émbolo}} + \text{Peso}_{\text{ladrillo}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atmósfera}} + \frac{\text{Peso}_{\text{émbolo}}}{\text{Superficie}_{\text{émbolo}}} + \frac{\text{Peso}_{\text{ladrillo}}}{\text{Superficie}_{\text{émbolo}}}$$

¿Qué pasa si calentamos el gas? el sistema evoluciona de manera que se sigue manteniendo el equilibrio mecánico. La presión del gas es la misma que antes porque sólo depende de los pesos del émbolo y del ladrillo, y de la superficie del émbolo. Como $PV=nRT$, el émbolo sube para que el volumen del gas aumente y la presión del gas siga siendo la misma

TEMPERATURA

Propiedad termodinámica relacionada con la energía de una cantidad de masa. Cuando dos objetos se ponen en **CONTACTO TÉRMICO**, la energía se transfiere del que está más caliente al más frío, hasta que alcanzan la misma temperatura. En ese momento se dice que están en **EQUILIBRIO TÉRMICO**.

La **LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA** establece que si dos cuerpos A y B están en equilibrio térmico con un tercero C, también lo están entre sí.

$$\text{Y por tanto } T_A = T_B = T_C$$

La ley cero permite construir termómetros. El fundamento de la medida de la temperatura es que muchas propiedades de los materiales cambian de manera repetible con la temperatura

ESCALA DE TEMPERATURA

Se mide una propiedad de un material (por ejemplo el volumen) situándolo en unas condiciones fijas. Por ejemplo fabricamos un termómetro de mercurio (ponemos una cantidad fija de mercurio en un tubo de vidrio) y medimos la longitud de la columna de mercurio en dos situaciones: a) en una mezcla de hielo+agua en equilibrio y b) en agua hirviendo a una presión de 1 atm.

	Mezcla de agua y hielo	Agua hirviendo a 1 atm	Nº Divisiones
Celsius	0°C	100 °C	100
Fahrenheit	32°F	212°F	180

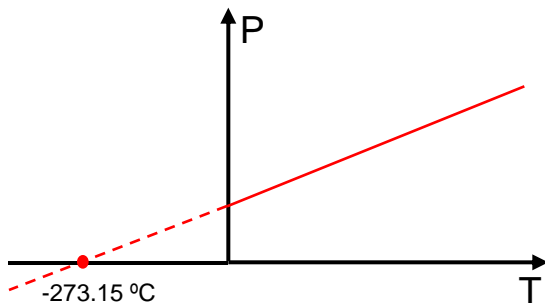
$$\Delta 1^{\circ}\text{C} = \Delta \frac{9}{5}^{\circ}\text{F}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9}(T(^{\circ}\text{F}) - 32)$$

ESCALA TERMOMÉTRICA UNIVERSAL

Termómetros contruidos utilizando diferentes sustancias coincidirán al dar el valor de la temperatura en los puntos de calibración, pero fuera de esos puntos el valor de la temperatura puede diferir porque no se dilatan de la misma manera.

Sin embargo, los termómetros contruidos con un gas ideal a $V = \text{cte}$ dan el mismo valor de T independientemente del gas que se utilice. El único requisito es que la densidad del gas sea muy baja. La propiedad termométrica que se utiliza es la presión del gas



$$P = \frac{nR}{V_{\text{cte}}} T$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \times 100$$

$$P = \frac{P_{100} - P_0}{100} T(^{\circ}\text{C}) + P_0$$

Todos los termómetros de gas ideal cortan el eje y ($P=0$) en $T = -273.15^{\circ}\text{C}$

Actualmente el punto de calibración de $T = 0^{\circ}\text{C}$ es el punto triple del agua, con una $T = 0.01^{\circ}\text{C}$ y $P = 4.58 \text{ mmHg}$

ESCALA KELVIN

Esta escala se llama también universal o de temperatura absoluta

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

$$\Delta 1^{\circ}\text{C} = \Delta 1\text{K}$$

DILATACIÓN TÉRMICA

Aumento de volumen que experimentan los objetos al elevar su temperatura.

El aumento en sus dimensiones depende de:

- el aumento de la temperatura
- las dimensiones iniciales
- el coeficiente de dilatación térmica

En 1 dimensión: dilatación lineal $L(T) = L_0 + \Delta L = L_0 + \alpha L_0 \Delta T$

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P$$

Coeficiente de dilatación lineal

¡OJO, EL PROCESO ES A P CONSTANTE!

En 3 dimensiones: dilatación cúbica $V(T) = V_0 + \Delta V = V_0 + \beta V_0 \Delta T$

Como $V = L_1 \cdot L_2 \cdot L_3$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

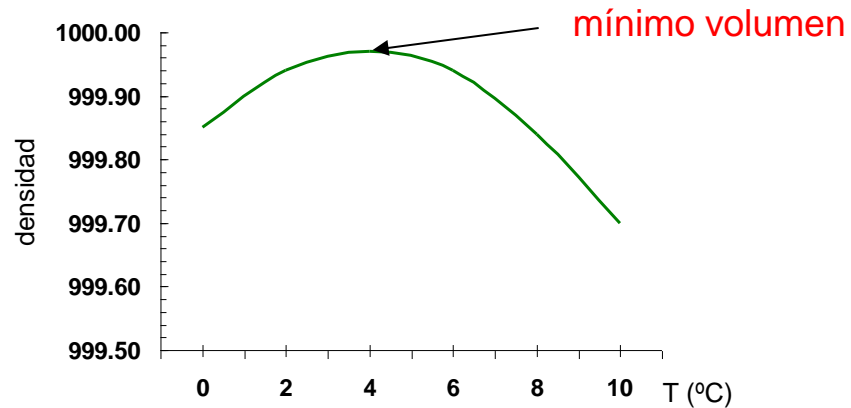
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = L_2 \cdot L_3 \cdot \frac{\partial L_1}{\partial T} + L_1 \cdot L_3 \cdot \frac{\partial L_2}{\partial T} + L_1 \cdot L_2 \cdot \frac{\partial L_3}{\partial T}$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{L_1} \cdot \frac{\partial L_1}{\partial T} + \frac{1}{L_2} \cdot \frac{\partial L_2}{\partial T} + \frac{1}{L_3} \cdot \frac{\partial L_3}{\partial T}$$

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad \text{Si es isótropo} \quad \beta = 3\alpha$$

Dilatación del agua

Casi todos los materiales se dilatan cuando se calientan. Una excepción es el agua para $0 < T < 4^{\circ}\text{C}$



Entre 0 y 4°C al calentar el agua se comprime

Esto permite que el agua de un lago no se congele en el fondo

COEFICIENTES TÉRMICOS

Miden algunas dependencias de las variables de estado. Se miden experimentalmente

Coeficiente de dilatación cúbica $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

OJO, EN ALGUNOS LIBROS LO LLAMAN α

Coeficiente piezotérmico. Determina el cambio de la presión con la temperatura a volumen constante

$$= \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V$$

OJO, EN
ALGUNOS
LIBROS LO
LLAMAN β

Coeficiente de compresibilidad isotérmica

Determina el cambio de volumen de una sustancia cuando se aumenta su presión

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T$$

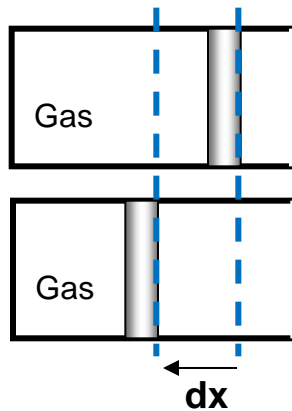
Se cumple:

Coeficiente de dilatación cúbica = Presión x Coef. piezotérmico x Coef. de compresibilidad isotérmica

TRABAJO

Imaginemos un gas contenido en un cilindro cerrado con un émbolo móvil que no tiene rozamiento.

Si el pistón se mueve cuasiestáticamente (es decir, en pequeños desplazamientos permitiendo que se reestablezca el equilibrio), el gas va pasando por una serie de estados de equilibrio, en los cuales podemos determinar P, V y T.



Si P es la presión del gas, A el área de la sección y dx la distancia que se mueve el pistón

El trabajo que se realiza sobre el gas se define como:

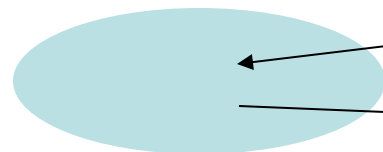
$$\delta W = -P \cdot A \cdot dx = -P \cdot dV$$

$$W = - \int_{V_{ini}}^{V_{final}} P \cdot dV$$

Unidades: Pa. m³ o atm.l
1 atm.l ~ 101 J

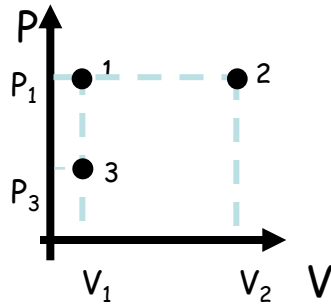
En una compresión $\Delta V < 0$, y el trabajo es positivo
En una expansión $\Delta V > 0$, y el trabajo es negativo

Criterio de signos:



Trabajo realizado sobre el sistema $W > 0$

Trabajo realizado por el sistema $W < 0$

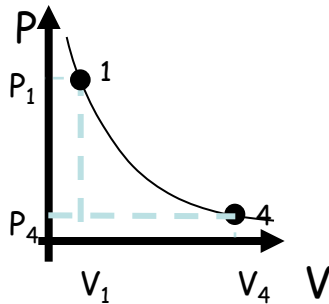


Proceso isóbaro

$$W \text{ del estado 1 al 2} \Rightarrow W_{12} = -P_1 \cdot (V_2 - V_1)$$

Proceso isócoro

$$W \text{ del estado 1 al 3} \Rightarrow W_{13} = -P_1 \cdot (V_1 - V_1) = 0$$



Proceso isoterma en un gas ideal

$$W \text{ del estado 1 al 4} \Rightarrow W_{14} = -\int_{V_1}^{V_4} P dV = -\int_{V_1}^{V_4} \frac{nRT}{V} dV$$

$$-nRT \int_{V_1}^{V_4} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_4}{V_1}$$