

# Termodinámica

Trata sobre sistemas extensos.

Estudia las relaciones entre trabajo y calor.

La interpretación del calor como una forma de energía aparece a principios del s XX (antes, fluido calórico). Sin embargo, Carnot establece leyes que rigen la transformación del calor en trabajo a principios del siglo XIX.



Nicolas Léonard Sadi Carnot (1 Junio 1796 – 24 Agosto 1832) fue un ingeniero militar francés que en 1824 presentó la primera descripción teórica del por qué de la eficiencia de los motores a calor. Lo hizo cuando ya hacía bastante tiempo que se utilizaban los motores a vapor. Fue el más celebrado de los contemporáneos de Fourier que se interesaron en el calor.

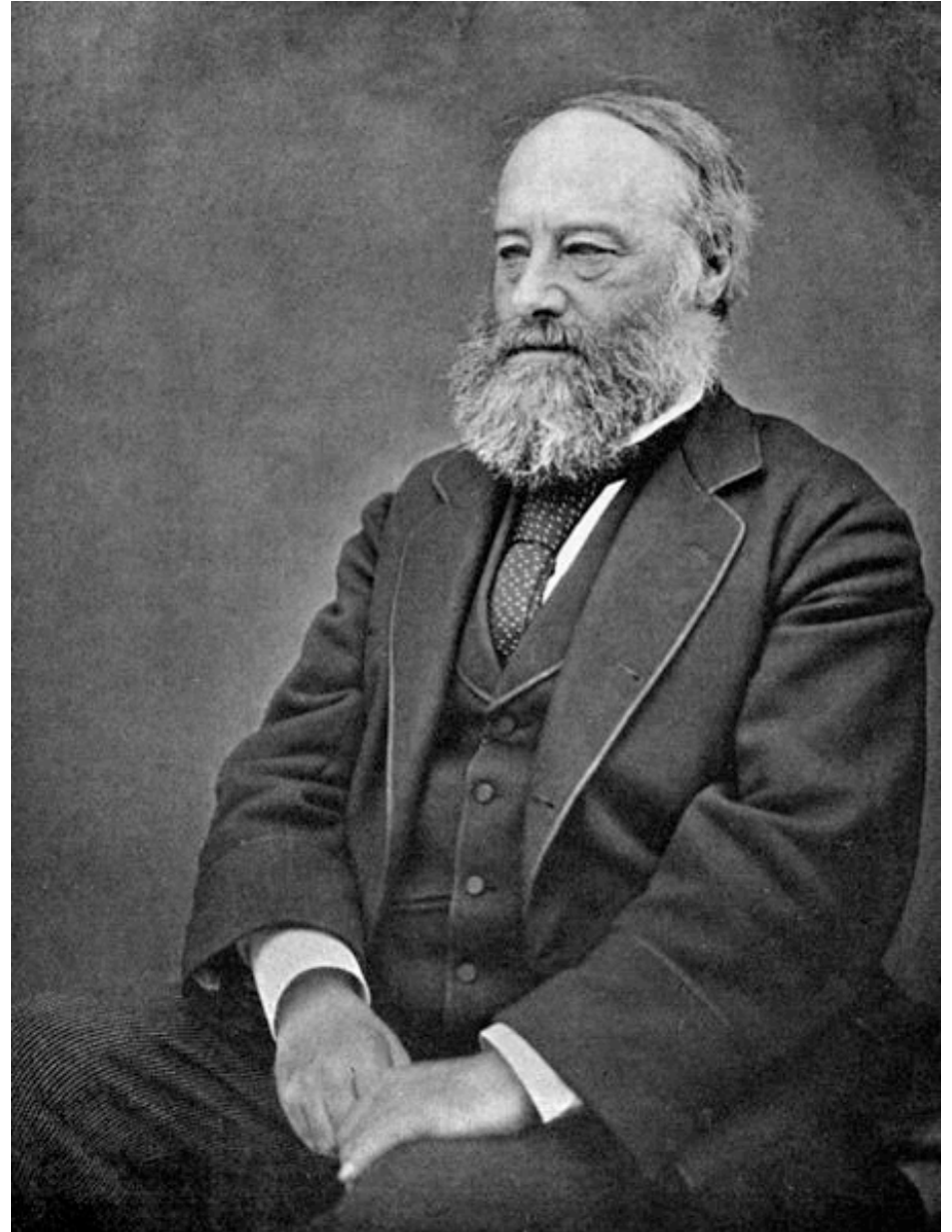


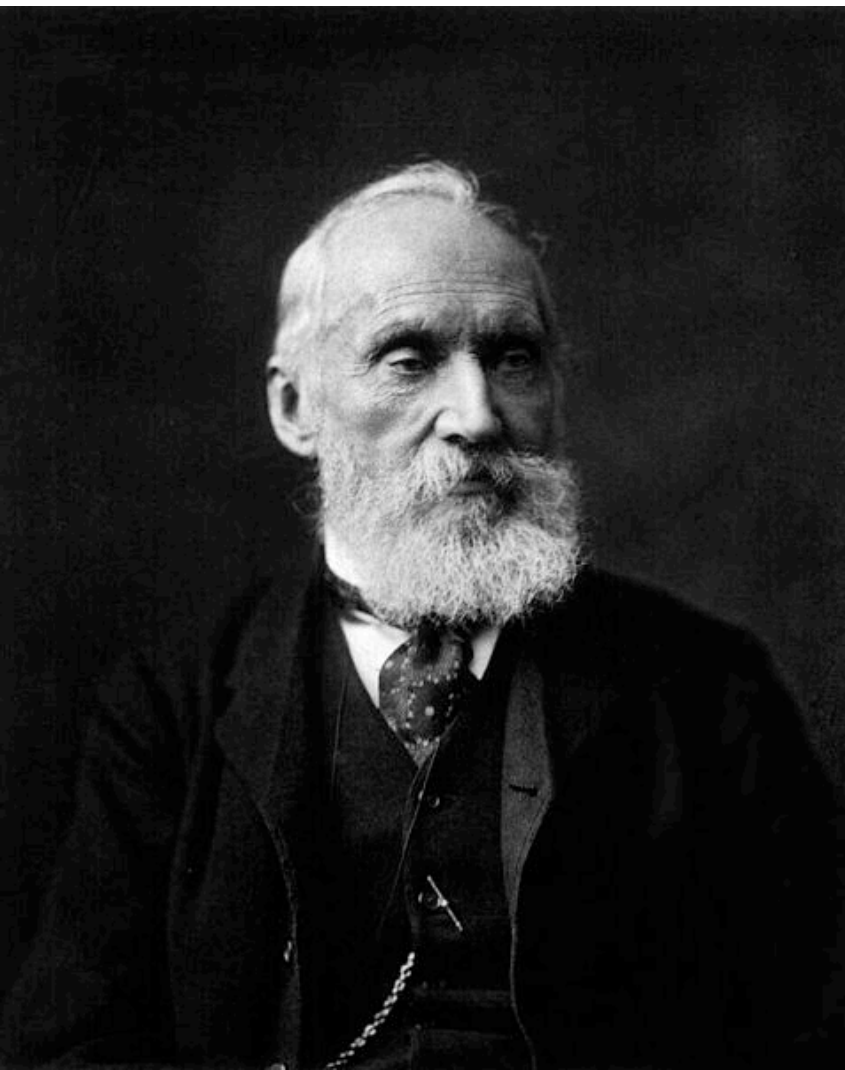
Fr. Berrer.

Heilbronn.

Julius Robert von Mayer (Noviembre 25, 1814 – Marzo 20, 1878) fue un médico y físico alemán. En 1841 enunció el principio de conservación de la energía: la energía no se crea ni se destruye. En 1842 describió a la oxidación como la fuente primaria de energía para los seres vivos. La equivalencia entre calor y energía se le atribuyó a Joule quien la formuló un año después.

James Prescott Joule 24  
Diciembre 1818 – 11 Octubre  
1889 fue un físico y destilador  
inglés que estudió la naturaleza  
del calor. Su apellido se usó para  
darle el nombre a la unidad de  
energía. Trabajó con Lord Kelvin  
para desarrollar una escala  
absoluta de temperatura.





William Thomson, Primer Barón de Kelvin (26 Junio 1824 – 17 Diciembre 1907) fue un físico matemático e ingeniero que trabajó en el análisis matemático de la electricidad y en la formulación de las leyes de la termodinámica. También fue ingeniero e inventor y esto lo hizo famoso frente al público. Fue nombrado caballero por su trabajo en el proyecto de telégrafo transatlántico. Fue quien se dio cuenta de que debía existir un límite inferior para la temperatura: el cero absoluto. Los grados en la escala de temperatura absoluta llevan su nombre. Fue el primer científico británico en ser elevado a la Casa de los Lores.

# Sistemas termodinámicos

**Sistema:** conjunto de materia delimitado por una superficie

**Sistema cerrado:** si no intercambia materia con otros sistemas.

**Sistema aislado:** si no intercambia energía con otros sistemas.

**Medio ambiente:** otros sistemas con los que el sistema de interés intercambia energía.

**Variables o coordenadas termodinámicas:** Son las que tienen relación con el estado interno de un sistema, e.g.: masa, volumen, presión, temperatura.

**Sistema termodinámico:** Es aquél en que la situación en la que se encuentra queda definido por un conjunto de variables termodinámicas.

**Estado:** la situación en la que se encuentra un sistema (definido por los valores que toman sus variables termodinámicas. Típicamente se trabaja con sistemas donde las variables valen lo mismo en todos sus puntos).

Dado un **sistema aislado**, el estado final estacionario del mismo se denomina **equilibrio termodinámico**. Cuando el sistema está formado por una sustancia homogénea, en el equilibrio termodinámico las coordenadas termodinámicas valen lo mismo en todos los puntos del sistema.

Éxito de la termodinámica: *estados de equilibrio*

**Procesos o transformaciones:** son los que dan lugar a cambios en los valores de las variables termodinámicas

**Transformaciones reversibles:** cuando el sistema pasa por una sucesión de estados que difieren del equilibrio en cantidades infinitesimales. Son transformaciones “lentas” que se pueden revertir. A lo largo de ellas, la presión, temperatura y densidad de cada porción homogénea del sistema permanecen uniformes.

**Transformaciones irreversibles:** las que no son reversibles, son las que ocurren en la mayoría de los casos.

# Más nombres

**Transformación isobárica:** a presión constante

**Transformación isocórica:** a volumen constante

**Transformación isotérmica:** a temperatura constante

**Transformación adiabática:** sin intercambio de calor (ya veremos que significa!). Por ahora podemos decir “aislado termicamente”.



# Temperatura

Un sistema aislado alcanza eventualmente una temperatura uniforme. **El equilibrio termodinámico de un sistema está caracterizado por una temperatura.**

¿Qué pasa si tomamos dos sistemas en equilibrio y los ponemos en contacto entre sí?

Si no hay variación de sus variables termodinámicas diremos que están a la misma temperatura.

Consideremos 3 sistemas, A, B y C. Repetimos el experimento anterior para A y B y para B y C comprobando que A y B están en equilibrio térmico entre sí y que lo mismo ocurre con B y C. Entonces A y C están a la misma temperatura.

La termometría se encarga de la medición de la temperatura. Para este fin, se utiliza el termómetro, que es un instrumento que posee alguna propiedad que varía con la temperatura (volumen que ocupa el material que se usa para medir, resistencia eléctrica, etc).

# Escala de temperatura

Es fácil comparar temperaturas. ¿Cómo definir una escala?

Se definen dos puntos fijos:

- Punto de fusión de hielo: temperatura del hielo y agua saturada de aire a una atmósfera de presión.
- Punto de ebullición del agua: temperatura de equilibrio de agua pura y vapor de agua a una atmósfera de presión.

se le asignan dos valores arbitrarios (e.g., 0 y 100 °C) y se supone una relación lineal entre la temperatura para cualquier situación intermedia y la propiedad que se usa para medirla.

Esta definición depende totalmente del instrumento utilizado!!

Después de ver el segundo principio de la termodinámica podremos definir una “temperatura absoluta”.

# Volvamos a las variables

**Variables intensivas:** aquéllas cuyo valor no depende de la masa (o de la cantidad de materia). Ej: presión, temperatura (valen lo mismo para todo el sistema o para una parte de él).

**Variables extensivas:** las no intensivas. Ej: volumen.

**Valor específico de una variable extensiva:** cociente entre el valor de la variable y la masa del sistema.

**Valor molar específico de una variable extensiva:** cociente entre el valor de la variable y el número de moles.

**Número de moles:** cociente entre la masa del sistema y el peso (masa) molecular de la sustancia que lo compone

**Peso molecular:** cociente entre la masa promedio de los átomos de un elemento y la doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12 (u.m.a o Dalton).

**¿Cuáles son las variables que definen unívocamente el estado de un sistema? ¿Puedo elegir las arbitrariamente?**

Ejemplo: sistema compuesto por un fluido homogéneo químicamente definido. Dada una cantidad fija de este material, hay una **ecuación de estado** que vincula a la presión,  $P$ , la temperatura,  $T$ , y el volumen,  $V$ , entre sí:

$$\mathbf{F(V, P, T) = 0}$$

Por lo tanto, el estado queda definido por dos de estas variables.

Termómetro de gas a volumen constante. Mide  $P$  para inferir  $T$ .

La escala internacional de temperatura de 1990 (ITS-90) fue diseñada para representar la escala absoluta de temperatura. Es un “standard” de calibración que permite comparar mediciones de temperatura. Define puntos de calibración entre 0.65 K y 1358 K y subdivide la escala en rangos que a veces se superponen. Es necesario utilizar diversos termómetros en distintos rangos, entre los que se encuentran termómetros de helio, resistencia de platino y otros.

La tabla muestra los puntos fijos.

Substance and its state	Defining point in kelvins (range)	Defining point in degrees Celsius (range)
<a href="#">Vapor-pressure</a> / temperature relation of <a href="#">helium-3</a> (by equation)	(0.65 to 3.2)	(−272.50 to −269.95)
Vapor-pressure / temperature relation of <a href="#">helium-4</a> below its lambda point (by equation)	(1.25 to 2.1768)	(−271.90 to −270.9732)
Vapor-pressure / temperature relation of helium-4 above its lambda point (by equation)	(2.1768 to 5.0)	(−270.9732 to −268.15)
Vapor-pressure / temperature relation of <a href="#">helium</a> (by equation)	(3 to 5)	(−270.15 to −268.15)
<a href="#">Triple point</a> of <a href="#">hydrogen</a>	13.8033	−259.3467
<a href="#">Triple point</a> of <a href="#">neon</a>	24.5561	−248.5939
<a href="#">Triple point</a> of <a href="#">oxygen</a>	54.3584	−218.7916
<a href="#">Triple point</a> of <a href="#">argon</a>	83.8058	−189.3442
<a href="#">Triple point</a> of <a href="#">mercury</a>	234.3156	−38.8344
<a href="#">Triple point</a> of <a href="#">water</a> <sup>1</sup>	273.16	0.01
<a href="#">Melting point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">gallium</a>	302.9146	29.7646
<a href="#">Freezing point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">indium</a>	429.7485	156.5985
<a href="#">Freezing point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">tin</a>	505.078	231.928
<a href="#">Freezing point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">zinc</a>	692.677	419.527
<a href="#">Freezing point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">aluminum</a>	933.473	660.323
<a href="#">Freezing point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">silver</a>	1234.93	961.78
<a href="#">Freezing point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">gold</a>	1337.33	1064.18
<a href="#">Freezing point</a> <sup>2</sup> of <a href="#">copper</a>	1357.77	1084.62

# Gas ideal

Para presiones bajas los gases satisfacen que  $pV/T$  (donde  $v$  es el volumen molar específico) vale aproximadamente lo mismo. Esta constante,  $R$ , es la constante de los gases.

Los gases ideales son aquéllos para los que se supone que esta relación vale siempre.

**Ecuación de estado de un gas ideal:**

$$pV = m/M RT$$

$m$ =masa del gas,  $M$ =peso (o masa) molecular

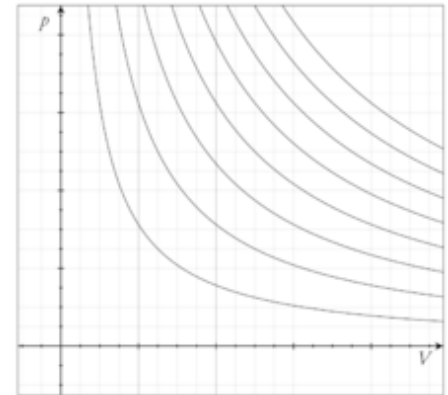
$R$ = constante de los gases=  $8.314 \text{ J}/(\text{mol } ^\circ\text{K})$

$p$ =presión,  $V$ =volumen,  $T$ =temperatura absoluta

$k_B$ =constante de Boltzmann= $R/N_A = 1.380$

$6488 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$N_A$  = número de Avogadro= $6.02214179 \times 10^{23}/\text{mol}$



**Isotermas**



# Equation of State (Ideal Gas)

Glenn  
Research  
Center

## Properties

Density =  $\rho$     Pressure =  $p$     Temperature =  $T$     Volume =  $V$     Mass =  $M$

## Observations

**Boyle:**

For a given mass, at constant temperature, the pressure times the volume is a constant.  $pV = C_1$

**Charles and  
Gay-Lussac:**

For a given mass, at constant pressure, the volume is directly proportional to the temperature.  $V = C_2 T$

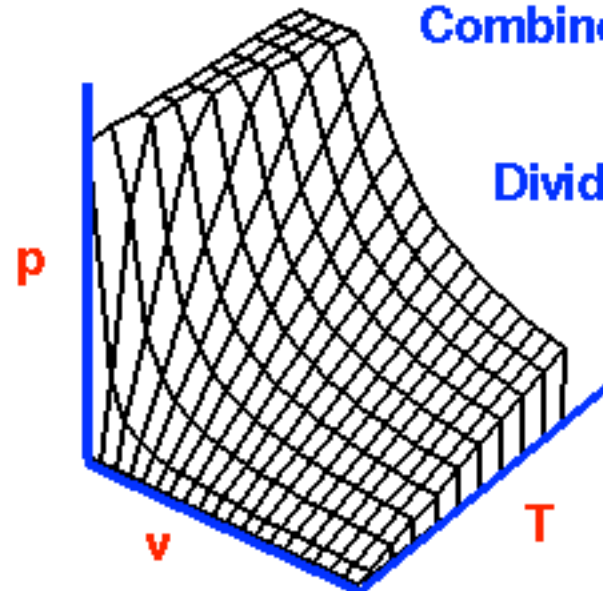
**Combine:**  $pV/T = n\bar{R}$      $\bar{R} = 8.31 \text{ J/mole/K}$     (Universal)

$pV = n\bar{R}T$      $n = \text{number of moles}$

**Divide by mass:**  $pv = \frac{n\bar{R}T}{M}$     Specific Volume =  $v$   
 $v = \frac{\text{volume}}{\text{mass}} = \frac{1}{\rho}$

$$pv = RT \quad \text{or} \quad p = R\rho T$$

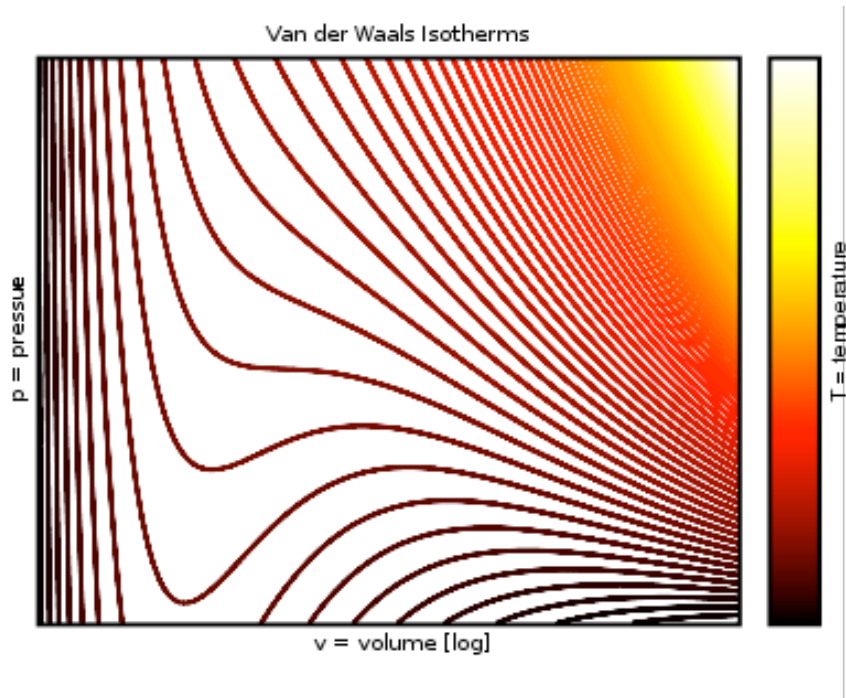
$R = \text{Constant value for each gas}$   
 $= .286 \text{ kJ/kg/K}$     (for air)



# Otras ecuaciones de estado para gases “famosas”

## Gas de Van der Waals

Ecuación de estado:  $(p + a/v^2)(v-b) = RT$



Isotermas

En estas ecuaciones  $v$  y  $V_m$  son el volumen molar específico.

## Ecuación del virial

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$





The world's first ice-calorimeter, used in the winter of 1782-83, by Antoine Lavoisier and Pierre-Simon Laplace, to determine the heat evolved in various chemical changes; calculations which were based on Joseph Black's prior discovery of latent heat. These experiments mark the foundation of thermochemistry.

