

**Primera Parte:**  
**TERMODINÁMICA**

**Clase 1: Generalidades y definiciones - Gas ideal - Ecuación de estado**

**Termodinámica:** estudio de las transformaciones calor  $\leftrightarrow$  trabajo mecánico. El objeto de nuestro estudio son los sistemas con un gran número de partículas:

- materia: gases, líquidos, sólidos
- radiación electromagnética  $\rightarrow$  gases de fotones
- gas de electrones
- fonones, etc.

Por qué necesitamos un método “distinto” para tratar cómo evolucionan estos sistemas?

Analicemos a nuestro sistema bajo estudio. Por ejemplo:

**Materia:** a nivel microscópico ( $\leq 10\text{\AA}$ )

- formada por moléculas  $\rightarrow$  átomos  $\rightarrow$  nucleones y electrones
- comportamiento cuántico
- interacciones a distancia fundamentalmente electromagnéticas

Parecería bastar, conociendo el estado de todas las partículas individuales del sistema en algún instante, para poder predecir su comportamiento posterior. Sin embargo, considerando que, en la porción más pequeña de materia hay del orden de  $10^{24}$  partículas, en la mayoría de los casos resulta imposible conocer el estado exacto de las partículas a un cierto tiempo. Y aunque así fuera y se pudieran formular las ecuaciones de movimiento, su complejidad sería tan descomunal que sería prácticamente imposible resolver el sistema o sacar conclusiones útiles. Ciertamente, aun cuando las interacciones entre partículas son más bien simples, la complejidad resultante de la interacción de un gran número de ellas puede dar lugar a comportamientos cualitativos del sistema totalmente inesperados. Por ejemplo, es un hecho difícil de comprender en su detalle microscópico, que los átomos simples que forman un gas puedan condensarse bruscamente para formar un líquido con propiedades muy diferentes. Y más aún: es mucho más difícil de comprender que moléculas formadas por esos mismos átomos simples puedan ser capaces de crecimiento y reproducción biológica.

- Entonces?

Empecemos viendo que definimos el *estado termodinámico* de un sistema como un todo (no el estado de las partículas individualmente) por medio de un conjunto de propiedades que lo caracterizan. Dos puntos de vista:

*Propiedades o parámetros macroscópicos:* caracterizan al sistema como un todo, sin referirse a las partículas que lo forman. Por ejemplo, son propiedades macroscópicas: volumen ( $V$ ), presión ( $p$ ), temperatura ( $T$ ), conductividad térmica ( $\sigma$ ), energía del sistema ( $E$ ), etc.

*Propiedades o parámetros microscópicos:* también caracterizan al sistema como un todo, pero a través de propiedades moleculares promediadas sobre todo el sistema. Así: energía media por partícula ( $\langle \mathcal{E} \rangle$ ), volumen medio por partícula ( $\langle v \rangle$ ), velocidad media por partícula ( $\langle \bar{v} \rangle$ ), etc.

Si el estado del sistema se caracteriza por propiedades macroscópicas: **macroestado**.

Si el estado del sistema se caracteriza por propiedades microscópicas: **microestado**.

Son dos formas de caracterizar lo mismo, por eso, existe una relación entre las propiedades macroscópicas y las microscópicas. Además, resulta bastante obvio que diversos microestados pueden corresponder a un mismo macroestado. Se llama *multiplicidad del macroestado* al número de microestados que corresponden a ese macroestado particular.

- Cómo trabaja la Termodinámica? Dos puntos de vista:

- *Termodinámica pura o macroscópica (TM)*: las leyes fundamentales se toman como postulados basados en la experiencia y, a partir de allí, se extraen conclusiones sin adentrarse en el mecanismo cinético de los fenómenos (fenómenos térmicos  $\leftrightarrow$  cinética de las partículas). Es fenomenológica, con un punto de vista macroscópico. Los resultados son sumamente precisos en general, pero no se mete con los fenómenos microscópicos. Para sistemas en *equilibrio* se pueden sentar principios generales respecto de las relaciones existentes entre los parámetros macroscópicos, sin necesidad de hipótesis detalladas sobre las propiedades microscópicas.

- *Termodinámica estadística (TE)*: a partir del conocimiento de las propiedades microscópicas y también basándose en principios muy generales. Proporciona todos los resultados de la TM más un gran número de relaciones generales para el cálculo de los parámetros macroscópicos a partir de sus propiedades microscópicas. La TE aprovecha el hecho que los sistemas tan complicados tienen, sin embargo, una ventaja. Se sabe que las predicciones estadísticas dan resultados tanto más precisos cuanto más grande es el número de sucesos intervinientes. Por lo tanto, se puede esperar que la estadística aplicada a  $10^{24}$  partículas dará resultados muy confiables. Lo que hace la TE es asignar (o calcular) la probabilidad de que un sistema se encuentre en un determinado estado. El postulado básico de la TE es, entonces, que *los sistemas evolucionan hacia el estado de máxima probabilidad compatible con los vínculos que tenga* (esto también es un principio, ie, no demostrable más que a través de la experiencia).

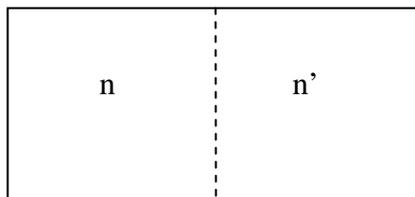
### **Ejemplo:**

Definamos lo que vamos a llamar un **gas ideal**: gas diluido de moléculas idénticas.

Diluido: número de moléculas por unidad de volumen pequeño  $\Rightarrow$  la mayor parte del tiempo se comportan como libres. La interacción entre ellas  $V_{ij}$  es “casi” despreciable frente a la energía cinética  $K_i$ , es decir,  $V_{ij} \ll K_i$ , pero suficientemente grande como para que las moléculas puedan intercambiar energía cuando se acercan unas a otras. Como el tiempo de interacción es mucho menor que el tiempo total del proceso, las interacciones pueden tratarse como choques. Además, como la separación entre ellas en promedio es grande, los efectos cuánticos son irrelevantes  $\Rightarrow$  se comportan como partículas clásicas.

Supongamos  $N$  moléculas de un gas ideal dentro de un recipiente. Si consideramos cada mitad del recipiente, cuántas moléculas *en promedio* vamos a tener en cada mitad?

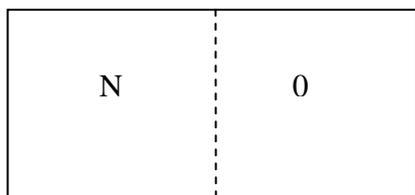
a)



$$n + n' = N \rightarrow \text{vínculo}$$

Intuición:  $n \cong n' = N/2$  sii  $N$  suficientemente grande

b)



Situación mecánicamente posible pero estadísticamente improbable.

Definimos:

**Configuración:** cada uno de las diferentes maneras en las que pueden repartirse las moléculas (en este ejemplo, en las dos mitades).

La probabilidad de un determinado estado va a ser tanto más grande cuantas más formas haya de “armar” una configuración. Sin demostración (lo vamos a hacer más adelante), en el caso a), ese número de formas es el

combinatorio  $\binom{N}{n}$ , mientras que en el caso b), hay una sola manera de armar esa configuración (ponemos

todas las moléculas en una sola de las mitades). Se puede demostrar que  $\binom{N}{n}$  es máximo para  $n = \frac{N}{2}$ , siempre

y cuando  $N$  sea un número muy grande.

Una configuración en la que  $n \ll N/2$  (o  $n' \gg N/2$ ) se dice que está relativamente *ordenada* o *no distribuida al azar*. Si  $n \approx n' \approx N/2$ , se dice que es la configuración *más desordenada* y es la de máxima probabilidad, compatible con sus vínculos.

Más allá de la matemática, la razón física es sencilla: las moléculas deberían moverse de una forma muy particular para concentrarse en una región del recipiente. Por supuesto, esto no significa que  $\forall t \ n = n' = N/2$ , sino que transcurrido suficiente tiempo, el valor alrededor del cual fluctúa  $n$  (es decir, su valor medio o promedio) no tiende a variar con el tiempo y es  $N/2$ . En ese caso, se dice que el sistema está en **equilibrio**.

Entonces:

**Equilibrio:** estado tq los valores medios de todos los parámetros macroscópicos (o microscópicos) no varían con el tiempo, aunque ellos mismos puedan sufrir pequeñas fluctuaciones.

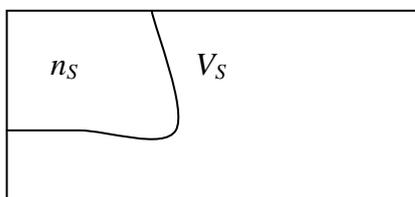
- Notemos lo siguiente. Si un sistema aislado está en una situación poco desordenada (cf. el ejemplo anterior), variará en el tiempo aproximándose finalmente a la situación más desordenada o aleatoria posible, compatible con las condiciones impuestas (es decir, los vínculos:  $V$ ,  $E$ ,  $N$ , etc). La razón física, grosso modo, es simple. Salvo condiciones impuestas desde afuera, todas las direcciones de movimiento de cada molécula son equiprobables. Esto es equivalente a decir que *el equilibrio es el estado del sistema más aleatorio posible*,

compatible con sus vínculos. Notar: las propiedades del sistema  $\rightarrow$  valores medios estables en el equilibrio, solo se pueden definir en el equilibrio. Resumiendo, para el estado de equilibrio:

- Cuando un sistema está en equilibrio, los valores medios de todos sus parámetros macroscópicos permanecen constantes.
- Es el estado del sistema más desordenado (=aleatorio) compatible con las condiciones impuestas (=vínculos).
- Una vez alcanzado el equilibrio, el sistema “olvida” sus condiciones anteriores (es decir, del estado de equilibrio alcanzado no se puede deducir cuál fue su estado anterior).
- El estado de equilibrio se puede caracterizar por unos pocos parámetros macroscópicos o microscópicos (eso ya lo vamos a ver).

Por ejemplo, para un gas ideal, el estado de equilibrio corresponde a la distribución más aleatoria de las moléculas, compatible con los vínculos  $\Rightarrow$  distribución uniforme. Es decir:

$$\langle n_s \rangle = N \frac{V_s}{V}$$



Qué podemos decir de la energía media por molécula  $\langle \varepsilon \rangle$ ? Supongamos que un grupo de moléculas tuviera una  $\langle \varepsilon \rangle$  mayor que las otras. Esta situación no puede persistir cuando las moléculas chocan entre sí, ya que, se producen intercambios de energía entre ellas hasta que, en promedio, todas tengan la misma energía media. Por lo tanto, en el equilibrio:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} \text{ donde } E \text{ es energía total del sistema.}$$

### Reversibilidad e irreversibilidad.

De acuerdo a lo anterior, cuando un sistema aislado evoluciona tiende a hacerlo en un sentido definido. Por ejemplo, supongamos que nuestro gas se encuentra confinado por un tabique en la mitad del recipiente. Su vínculo es  $V/2$ . Si sacamos el tabique, cambiamos el vínculo (ahora es todo el volumen  $V$  del recipiente) y el sistema, inicialmente más ordenado (las  $N$  moléculas están en una mitad) evoluciona hacia el estado de equilibrio compatible con el nuevo vínculo:



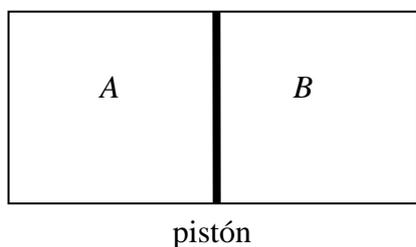
Si invertimos el proceso en el tiempo (cambiamos el orden de las flechas), intuitivamente podemos ver que este es un proceso que no se observa en la realidad. Notemos que el proceso invertido corresponde a pasar de un estado más desordenado (equilibrio) a uno más ordenado (no equilibrio). Entonces, definimos:

**Proceso irreversible:** si el proceso invertido es  $t_q$  no ocurre en la realidad. Todos los sistemas fuera del equilibrio tienden a este, ie, son todos irreversibles. Notar que no hay nada intrínseco en las ecuaciones de movimiento (es decir, en la mecánica) que dé al tiempo un sentido definido y es la estadística (ie, el número tan grande de partículas y su comportamiento conjunto) lo que define un sentido temporal  $\Rightarrow$  la irreversibilidad es tanto más pronunciada cuanto más partículas contenga el sistema.

- Cuándo tendremos entonces, un **proceso reversible** (ie, cuándo el proceso invertido es posible)? Esto puede darse cuando un sistema evoluciona de tal manera que todos los estados intermedios son de equilibrio. Por supuesto, esto es una aproximación, ya que para que un sistema evolucione se lo debe sacar del equilibrio. Entonces? La idea es que el proceso sea suficientemente lento como para que el sistema se “reacomode” y alcance el equilibrio en cada paso antes de dar el paso siguiente. O sea que el tiempo que pase en estados de no equilibrio sea mucho menor que el tiempo total del proceso. La pregunta es, cuánto es suficientemente lento? El tiempo que debe durar el proceso para permitir que el sistema alcance el equilibrio en cada paso debe ser mucho mayor que el tiempo de relajación  $\tau$  del sistema. Qué es esto? El tiempo de relajación es el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio si se lo saca abruptamente de este (por ejemplo, si en el caso anterior sacamos el tabique “de una”). Entonces si nuestro proceso dura un tiempo  $t$   $t \gg \tau$ , podemos garantizar que el sistema puede ir alcanzando sucesivos estados de equilibrio hasta alcanzar el equilibrio final. Los tiempos de relajación son del orden (eso depende del proceso, obviamente) de  $10^{-3}$  s. Por lo tanto, si nuestro proceso dura  $10^{-1}$  s, puede considerarse suficientemente lento (dos órdenes de magnitud mayor que  $\tau$ ). Los procesos reversibles también se llaman “cuasiestáticos”.

### Calor $Q$ y temperatura absoluta $T$

Los sistemas que no están aislados pueden sufrir interacciones mutuas y, por lo tanto, intercambiar energía.



Por ejemplo, supongamos dos sistemas,  $A$  y  $B$  separados por un pistón y aislados del exterior. Cuando el pistón se suelta, las moléculas de ambos gases golpean contra el pistón transfiriéndole impulso. Aquel gas que transfiere mayor impulso, mueve el pistón y, por lo tanto realiza trabajo  $W$  sobre el otro gas y hay intercambio de energía entre ellos.

Sin embargo, también puede suceder que dos sistemas puedan intercambiar energía sin que haya trabajo macroscópico. Este tipo de interacción se llama *térmica*. Supongamos que sujetamos el pistón  $\Rightarrow$  no se puede realizar trabajo, independientemente de la fuerza resultante sobre el pistón Sin embargo, los átomos de  $A$  interactúan a nivel microscópico con los del pistón, que a su vez interactúan con los de  $B$  (y viceversa)  $\Rightarrow$  el

resultado neto es que puede haber intercambio de E entre A y B sin que haya habido trabajo macroscópico. De igual forma, puede haber transferencia de E desde (hacia) los gases hacia (desde) el exterior del recipiente.

A esa transferencia de energía que se realiza sin trabajo macroscópico se la llama **calor** (Q). Por supuesto, esta no es la única manera que puede haber transferencia de energía sin W (por ejemplo, la radiación electromagnética, que posee su propia energía y puede transferirla de un punto a otro)

Un recipiente (o un material) que no permite el intercambio de Q se denomina *adiabático* (igualmente, un proceso tq no hay intercambio de Q se llama adiabático). Por el contrario, si el material permite el intercambio de Q, se llama *diatérmico*.

Volvamos a los sistemas A y B en interacción térmica, cada uno con una energía inicial  $E_{A0}$  y  $E_{B0}$  respectivamente. Como están aislados del exterior, la energía total del sistema A+B es constante:

$$E_{A0} + E_{B0} = E = cte \text{ (estamos despreciando la energía de las paredes y la energía de interacción entre ellos)}$$

Cuando A y B llegan al equilibrio:

$$E_{A0} + E_{B0} = E = E_{Af} + E_{Bf} \Rightarrow \Delta E_A + \Delta E_B = 0 \Rightarrow \Delta E_A = -\Delta E_B \Rightarrow Q_A = -Q_B$$

donde  $Q_{A(B)} = \Delta E_{A(B)}$  es la ganancia (o pérdida) de energía de A(B). En un proceso como este, uno de los sistemas gana energía mientras que el otro la pierde.  $Q > 0$  representa Q absorbido por el sistema (gana energía), mientras que  $Q < 0$  representa Q cedido por el sistema (pierde energía).

La transferencia de energía cesa cuando ambas sistemas llegan al equilibrio. A este equilibrio se lo llama “equilibrio térmico”. Esto se produce cuando la distribución de energía sea la más aleatoria posible. De acuerdo a lo que vimos, esto se da cuando ambos sistemas tienen la misma energía media molecular. Si A y B están formados por la misma clase de moléculas, esto es obvio (si son distintos, es un problema de la práctica!):

$$\langle \varepsilon_A \rangle = \langle \varepsilon_B \rangle : \text{ esta es la condición de equilibrio térmico!}$$

La condición de arriba está dada en términos del parámetro microscópico  $\langle \varepsilon \rangle$ . Podemos también expresarlo en función de un parámetro macroscópico. Por lo tanto podemos relacionar este parámetro microscópico con uno macroscópico tq:

$$\langle \varepsilon \rangle = cT$$

donde c es una constante que no depende del sistema, ya que en el equilibrio no importa que ambos sistemas sean distintos (por ej., que las partículas tengan distinta masa). Entonces, la condición de equilibrio térmico puede expresarse:

$$T_A = T_B$$

Este parámetro macroscópico que está relacionado con la energía cinética media por molécula se lo llama **temperatura absoluta**.

Notemos lo siguiente. Si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, también lo estarán entre si:

$$\left. \begin{array}{l} T_A = T_C \\ T_B = T_C \end{array} \right\} \Rightarrow T_A = T_B$$

Este sencillo ejemplo de propiedad transitiva se denomina *“ley cero de la Termodinámica”*. A pesar de su sencillez, tiene su importancia ya que, por ejemplo, permite el empleo de sistemas de ensayo llamados termómetros.

### Presión de un gas ideal

Cuando se confina un gas dentro de un recipiente, las colisiones de las moléculas de gas sobre las paredes dan lugar a una fuerza neta sobre cada elemento de área. Esa fuerza en la dirección normal a la pared, y por unidad de área, es lo que origina lo que llamamos **presión del gas**.

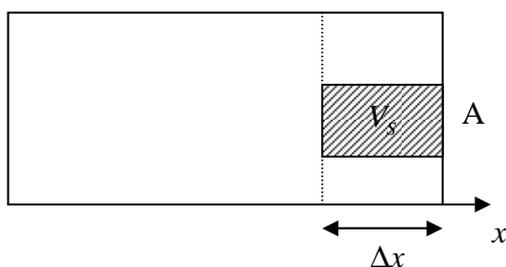
En rigor, la presión es”

$$p = -\frac{d\vec{F}}{dA} \cdot \hat{n} \quad \text{donde } \hat{n} \equiv \text{normal exterior. Así, } p > 0 \text{ si el medio está siendo comprimido, y } p < 0, \text{ si está siendo}$$

tensionado. Sin embargo, la presión termodinámica se define como un escalar positivo (el signo se pone explícitamente en las expresiones en las que aparece, como ya veremos)

Vamos a encontrar la expresión de la presión de un gas ideal, a través de un cálculo muuuuyyyy aproximado, a los efectos de ver cómo depende de otros parámetros termodinámicos (más adelante vamos a hacer el cálculo correcto).

Sea un gas ideal de  $N$  moléculas de masa  $m$ , en un recipiente de volumen  $V$ , **en equilibrio** (recordar que, si no está en equilibrio, no se pueden definir valores medio



constantes en el tiempo). Sea  $\rho = \frac{N}{V}$  la densidad del gas. La idea es ver cuántas moléculas chocan sobre la superficie  $A$  en un  $\Delta t$ , calcular el impulso neto en la dirección normal a la pared que se transfiere en esos choques, y dividiendo ese impulso por el  $A$  y el  $\Delta t$ , obtendremos la presión que el gas ejerce sobre la pared.

Primera (bruta) aproximación: vamos a suponer que las moléculas se mueven todas con igual velocidad media  $\langle \vec{v} \rangle$ .

En ese  $\Delta t$ , solo van a llegar al área  $A$  de la pared, (y chocar con ella) aquellas moléculas que se encuentren suficientemente cerca de ella. Esto es, aquellas moléculas contenidas en el volumen rayado de la figura (en rigor, un prisma), de área  $A$  y altura  $\Delta x = \langle v_x \rangle \Delta t$ . Además, de todas las moléculas contenidas en dicho volumen, solo interesan las que se mueven en dirección  $x$  positiva. Cuántas de esas moléculas van en dirección  $x$  positiva? La mitad, ya que tiene que haber tantas moléculas moviéndose en sentido positivo como negativo con la misma velocidad, de lo contrario, se acumularían moléculas en alguna región del recipiente y la densidad no sería uniforme. Entonces:

$$\text{número de choques en } \Delta t \equiv n = \frac{1}{2} \rho V_s = \frac{1}{2} \frac{N}{V} A \langle v_x \rangle \Delta t$$

En cada uno de estos choques, suponiéndolos elásticos, hay una transferencia de impulso normal  $g_{\perp}$  a la pared:

$$g_{\perp} = 2m\langle v_x \rangle$$

Con lo que la presión media, es decir la fuerza normal sobre la pared por unidad de área será:

$$\langle p \rangle = \frac{F_{\perp}}{A} = \frac{ng_{\perp}}{A\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \langle v_x \rangle 2m\langle v_x \rangle = \frac{N}{V} m\langle v_x \rangle^2$$

Tenemos que ver cuánto vale  $\langle v_x \rangle$ . Para ello, dado que nuestro dato es  $\langle \vec{v} \rangle$  veamos que:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \equiv 3\langle v_x^2 \rangle$$

Por qué? Para el gas dentro del recipiente no hay direcciones privilegiadas (no hay ninguna razón física que distinga una dirección de otra). Por lo tanto, los valores medios de las tres componentes de la velocidad deben ser iguales.

Y acá vamos a hacer la segunda (bruta) aproximación. Vamos a suponer que:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_x \rangle^2 \quad (\text{Esto es pésimo, ya que, en rigor, } \langle v_x \rangle = 0!. \text{ Pensar por qué.})$$

Con lo que:

$$\boxed{\langle p \rangle \equiv p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\langle v^2 \rangle} \quad (1)$$

Vemos que la presión aumenta sii:

- la densidad del gas aumenta (ojo! no debemos salirnos de la aproximación de gas ideal) porque va a haber más moléculas chocando contra las paredes.
- $\langle v \rangle$  aumenta (mayor transferencia de impulso en cada choque y mayor número de choques)
- Pregunta: cómo será la presión que ejerce el gas sobre todas las paredes del recipiente? Pensar que no hay direcciones privilegiadas

### ***Ecuación de estado de un gas ideal.***

Dijimos que cuando un sistema se encuentra en equilibrio, bastan unos pocos parámetros termodinámicos para caracterizar ese estado de equilibrio. La expresión de la presión del gas ideal que hallamos es un ejemplo de ello, donde vemos que la presión depende de unos pocos parámetros. Esto constituye la ecuación de estado del gas ideal, donde por “ecuación de estado” entendemos una relación que liga los parámetros termodinámicos de un sistema en equilibrio. Vemos que hay un parámetro que es dependiente de los otros parámetros independientes. O sea, en general, la ecuación de estado de un sistema será, por ejemplo, una función del tipo

$$f(p, T, V, N) = 0$$

Vamos a “arreglar” la expresión (1) para que resulte una ecuación de estado en función solo de parámetros macroscópicos.

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

donde introdujimos el valor medio de la energía cinética. Acá estamos considerando un gas ideal monoatómico (solo tenemos grados de libertad de traslación). Luego:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \varepsilon \rangle$$

Todavía  $\langle \varepsilon \rangle$  es un parámetro microscópico. Como establecimos anteriormente:

$\langle \varepsilon \rangle = cT$  donde T es la temperatura absoluta. Falta definir la constante c. Más adelante vamos a ver que esta constante es:

$$c = \frac{3}{2}k \text{ donde } k \text{ es la constante de Boltzmann y vale } k = 1.38045 \times 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}$$

Con esto, la ecuación de estado del gas ideal monoatómico resulta:

$$p = \frac{N}{V} kT$$

Otra forma usual de escribirla es con el número de moles del gas:

- La masa m de un átomo (o molécula) se define convenientemente en función de una masa standard  $m_o$ , que es la razón entre la masa  $m_C$  del isótopo  $^{12}\text{C}$  y el número de nucleones:

$$m_o = \frac{m_C}{12} \equiv u \text{ de masa}$$

- La masa de un átomo o molécula expresada en unidades de masa se llama peso atómico  $\mu$  (o peso molecular):

$$\mu = \frac{m}{m_o}$$

- Se define mol (o molécula gramo) como la cantidad de gramos de un gas (o cualquier sustancia) numéricamente igual a su peso molecular. Entonces, el número de moles de una sustancia será:

$$n = \frac{M}{\mu} = \frac{Nm}{\mu} = Nm_o \Rightarrow N = \frac{n}{m_o}$$

Notemos que en un mol de cualquier sustancia va a haber una cantidad fija (independiente de la sustancia) de moléculas, llamada número de Avogadro  $N_a$ :

$$1 = \frac{N_a m}{\mu} = N_a m_o \Rightarrow N_a = \frac{1}{m_o} = 6.02252 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

- En función del número de moles:

$$pV = NkT = \frac{n}{m_o} kT = n \frac{k}{m_o} T$$

$$pV \equiv nRT$$

donde  $R = \frac{k}{m_o} = 8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  es otra constante universal que se denomina “constante de los gases ideales”.

**Nota sobre la Temperatura absoluta:**

Supongamos que tenemos una masa  $m$  de gas ideal y la llevamos al equilibrio térmico con algún otro sistema físico que se mantiene a temperatura fija (por ej. una mezcla de agua y hielo) y a una atmósfera. Medimos  $p_o$ ,  $V_o$  del gas y llamamos  $T_o$  a la temperatura. Para cualquier otro  $(P, V)$ :

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_o V_o}{T_o} \Rightarrow T = T_o \left( \frac{PV}{P_o V_o} \right)$$
 o sea, podemos determinar  $T$  en función de  $T_o$  y de cantidades medibles

$\Rightarrow$  termómetro de gas.

Podemos elegir  $T_o$  de acuerdo a varios criterios. Por ej. escoger otro proceso que ocurra a una temperatura fija (por ej. ebullición de agua a 1 atm) y decir que este segundo proceso ocurre a  $100^\circ$  respecto del anterior:

$$P_1 V_1 = Nk(T_o + 100) \Rightarrow T_o = \frac{100 P_o V_o}{P_1 V_1 - P_o V_o}$$

Experimentalmente se obtiene  $T_o = 273.15^\circ K$ , o sea  $0^\circ C \rightarrow 273.15^\circ K$ .

Este método tiene la desventaja de que depende del gas y estamos usando un gas ideal. Notar que  $0^\circ K = -273.15^\circ C$ . Este punto se llama “cero absoluto” y, en principio, no puede haber ningún sistema por debajo de esa temperatura. Hoy día, ya no se usa este método. Se toma como punto de referencia el punto triple del  $H_2O$  (es decir, el estado para el cual coexisten el agua líquida, sólida y gaseosa – ver clase 8).

**Unidades:**

- Presión:  $[P] = [F]/[A]$

cgs:  $\text{dyn}/\text{cm}^2 = \text{baria (bar)}$

MKS:  $\text{N}/\text{m}^2 = \text{pascal}$

Otras unidades usuales:

1 atm = 1.01325 bar

1 torr ( $\text{mm}_{\text{Hg}}$ ) = 1/760 atm

- Calor  $Q$

Se mide en unidades de energía. Otra unidad usual:

1 caloría (cal) = 4.185 j :  $Q$  necesario para elevar de  $14^\circ C$  a  $15^\circ C$ , 1g de  $H_2O$  a 1 atm.

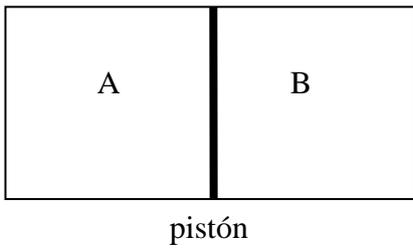
**Condiciones de equilibrio entre dos sistemas (recapitulando):**



$V_A$  y  $V_B$  fijos; pared diatérmica.

Equilibrio térmico:  $T_A = T_B$  o  $\langle \epsilon_A \rangle = \langle \epsilon_B \rangle$

pero  $P_A \neq P_B$

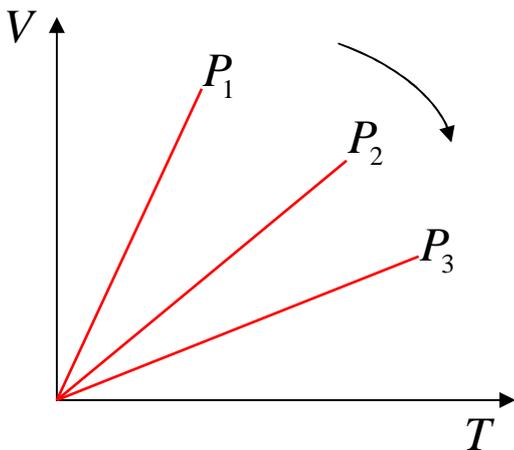


Para que estén en equilibrio:

- $F$  sobre el pistón=0  $\Rightarrow P_A = P_B$
- $Q=0 \Rightarrow T_A = T_B$

### Gráficos de procesos reversibles de un gas ideal

Notar que solo pueden representarse con líneas llenas los procesos reversibles, ya que cada punto del espacio representa un estado de equilibrio.

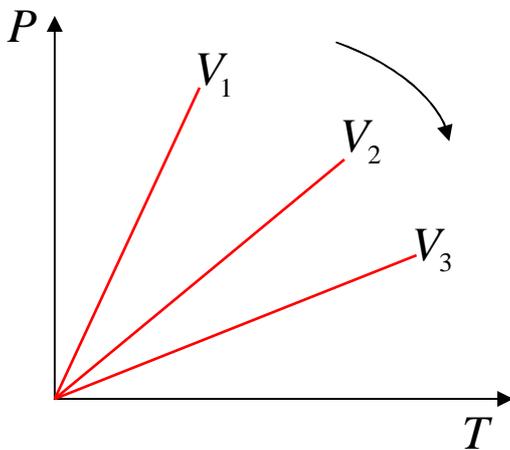


$$P_1 < P_2 < P_3$$

Cada recta representa un proceso reversible a  $P=cte$

Procesos isobáricos

Las rectas se denominan isobaras.

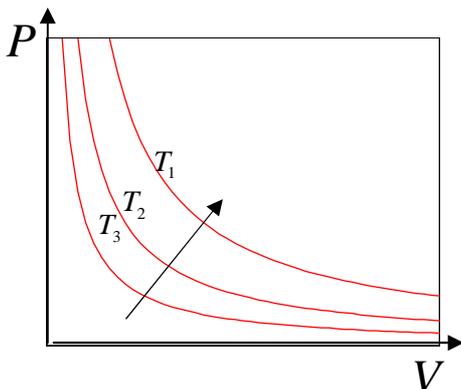


$$V_1 < V_2 < V_3$$

Cada recta representa un proceso reversible a  $V=cte$

Procesos isocóricos.

Las rectas se denominan isócoras o isocoras.



$$T_1 > T_2 > T_3$$

Cada hipérbola representa un proceso reversible a  $T=cte$

Procesos isotérmicos

Las hipérbolas se denominan isotermas.