

EQUILIBRIO TÉRMICO

Cuando objeto se calienta o enfría, ~~cambia~~
alguna de sus propiedades físicas

Propiedad física que cambia con la temperatura:
propiedad termométrica

Principio ~~de~~ de la Termodinámica

" Dos objetos que están en equilibrio termodinámico
con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí "

Dos cuerpos en equilibrio termodinámico \rightarrow idéntica
temperatura

Escala de temperatura

Utilizar propiedad termométrica

Termómetro de mercurio. Escala de temperatura a lo
largo del tubo de vidrio

Necesitamos asignar valores de temperatura a
puntos de referencia

2

Termómetro en equilibrio con

- mezcla de hielo y agua a t_{atm} (Punto de fusión)
- agua hirviendo a t_{atm} (Punto de ebullición)

Escala de temperatura Celsius

$$\left. \begin{array}{l} t_f = 0^\circ\text{C} \\ t_{eb} = 100^\circ\text{C} \end{array} \right\} t_c = \frac{L_t - L_0}{L_{100} - L_0} \times 100^\circ$$

L_t : longitud de columna de mercurio

Escala de temperatura Fahrenheit

$$t_f = 32^\circ\text{F}$$

$$t_{eb} = 212^\circ\text{F}$$

$$\frac{\Delta T (^{\circ}\text{C})}{\Delta T (^{\circ}\text{F})} = \frac{100}{180} = \frac{5}{9} \Rightarrow 1^\circ\text{C} = \frac{9}{5} ^{\circ}\text{F}$$

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

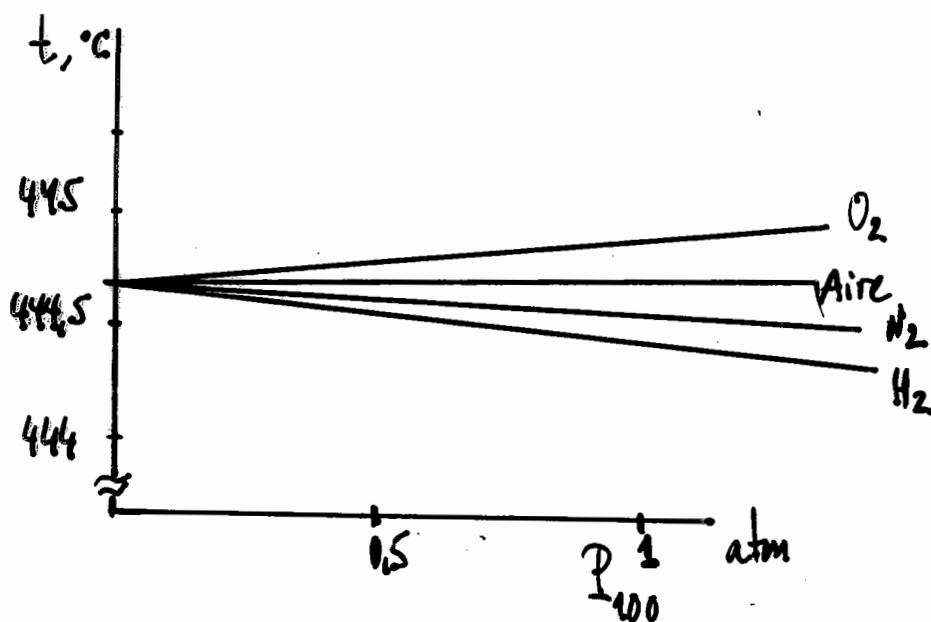
Termómetros de gas

Más allá de los puntos fijos, termómetros ofrecen lecturas ligeramente distintas

Termómetros de gas: gran acuerdo entre las temperaturas medidas

Termómetro de gas a volumen constante $p(T)$

$$t_C = \frac{P_t - P_0}{P_{100} - P_0} \times 100^\circ$$

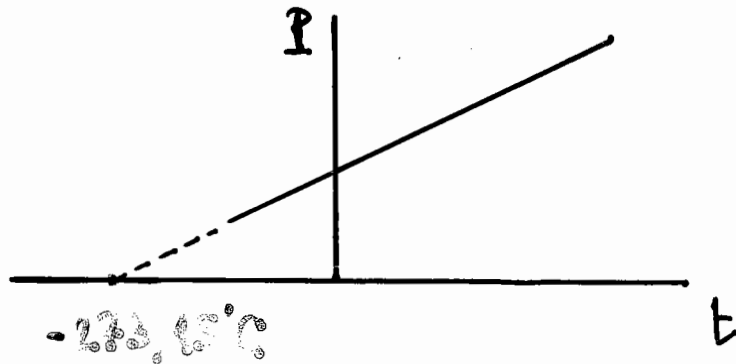


Pto ebullición azufre

Cuando densidad del gas tiende a cero ($P_{100} \approx 0$), todos los termómetros de gas dan exactamente el mismo valor de T , con independencia del gas usado

Termómetro de gas a $-V$ cte con cantidad de gas
muy pequeña pero fija

P_t varía linealmente con t_c



Estado de referencia que puede reproducirse con
mucho mayor precisión: punto triple del agua

Tiene lugar a 4,58 mmHg y $0,01^\circ\text{C}$ ($273,16\text{ K}$)

$$T = \frac{273,16\text{ K}}{P_3} p$$

Escala de temperatura
del gas ideal.

Temperatura medida en cualquier estado es la misma
con independencia del gas utilizado

2º Pto de Termodinámica: Escala de temperatura absoluta

$$T = t_c + 273,15$$

Gasas ideales

Propiedades de gases a bajas densidades permite definir escala de temperaturas.

$$\begin{array}{l}
 \text{Si } V \downarrow \quad P \uparrow \quad (T \approx \text{cte}) \\
 \quad \quad \quad V \uparrow \quad P \downarrow \quad (T \approx \text{cte})
 \end{array}
 \Rightarrow PV \approx \text{cte} \quad (T \approx \text{cte})$$

(Ley de Boyle)

$$\text{Si } P \approx \text{cte} \Rightarrow T \propto V \quad (\text{Ley de Gay-Lussac})$$

Combinando ambos resultados

$$PV = CT$$

$$\boxed{\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P \cdot V}{T}} \quad P(V) = C'T \Rightarrow C = R N \quad \begin{array}{l} \text{número de} \\ \text{moléculas} \end{array}$$

$$R \approx \text{cte de Boltzmann} = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

1 mol \approx cantidad de esa sustancia que contiene el N_A
(número de Avogadro)

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \Rightarrow N = n N_A$$

$$\boxed{PV = n N_A K T = n R T}$$

$$\begin{aligned}
 R &= N_A K = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \\
 &= 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}
 \end{aligned}$$

CALOR : NATURALEZA FÍSICA

Calor : Energía transferida de un cuerpo a otro debido (por ejemplo) a una diferencia de temperatura

Capacidad calorífica

Sustancia absorbe calor, generalmente su temperatura aumenta

$$Q = C \Delta T = m c \Delta T$$

↑
energía
transferida

↑
energía

$$c = \frac{C}{m}$$

caloría : cantidad de energía calorífica para aumentar la temperatura de 1 gr de agua 1°C

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

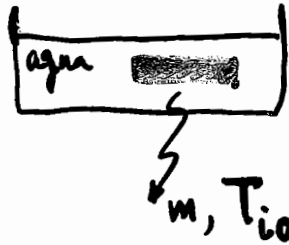
$$c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g} \cdot \text{C} = 1 \text{ kcal/kg} \cdot \text{C}$$

$$= 1 \text{ kcal/kg} \cdot \text{K} = 4,184 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

Ca_{agua} es considerablemente más grande que el de otras sustancias : buen material para "almacenar" energía

Calorimetría

Medir c de objeto a una T dada



$T_f \equiv$ temp. final de equilibrio

Agua: $T_{i0} \equiv$ temp. inicial

m_a
 c_a

Calor cedido (ganado) por objeto \equiv Calor absorbido (perdido) por el agua

Si por ejemplo $T_{i0} > T_{i0}$

$$Q_{\text{cedido}} = m c (T_{i0} - T_f)$$

$$Q_{\text{absorbido}} = m_a c_a (T_f - T_{i0}) + \underbrace{m_r c_r (T_f - T_{i0})}_{\text{recipiente}}$$

$$Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{abs}} \Rightarrow m c (T_{i0} - T_f) = m_a c_a (T_f - T_{i0}) + m_r c_r (T_f - T_{i0})$$

\Downarrow
 c

Cambio de fase

Ejemplo: hielo a 0°C absorbe calor, su temperatura no cambia sino que el hielo ~~fund~~ funde (cambio de fase)

Sólido → Líquido (fusión)

Líquido → Vapor de gas (vaporización)

Gas → Líquido (condensación)

Sólido → Vapor (sublimación)

Característica común: temperatura permanece constante

Para una sustancia pura, a una presión dada, un cambio de fase ocurre sólo a una temperatura dada

Ejemplo: Agua pura a 1 atm pasa de S → L a 0°C (pto de fusión) y de L → G a 100°C (pto de ebullición)

Sól. $Q_f = m L_f \rightarrow$ calor latente de fusión

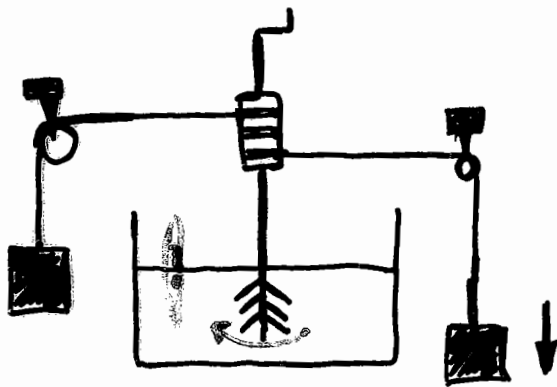
Liq. $Q_v = m L_v \rightarrow$ calor latente de vaporización

Ejemplo: agua a 1 atm, $L_f = 79,7 \text{ kcal/kg}$ $L_v = 540 \text{ kcal/kg}$

Primera ley de la Termodinámica

Podemos aumentar T : absorbiendo calor o bien realizando trabajo sobre sistema

Experimento de Joule :



Paredes aislantes
(no hay transferencia de calor)

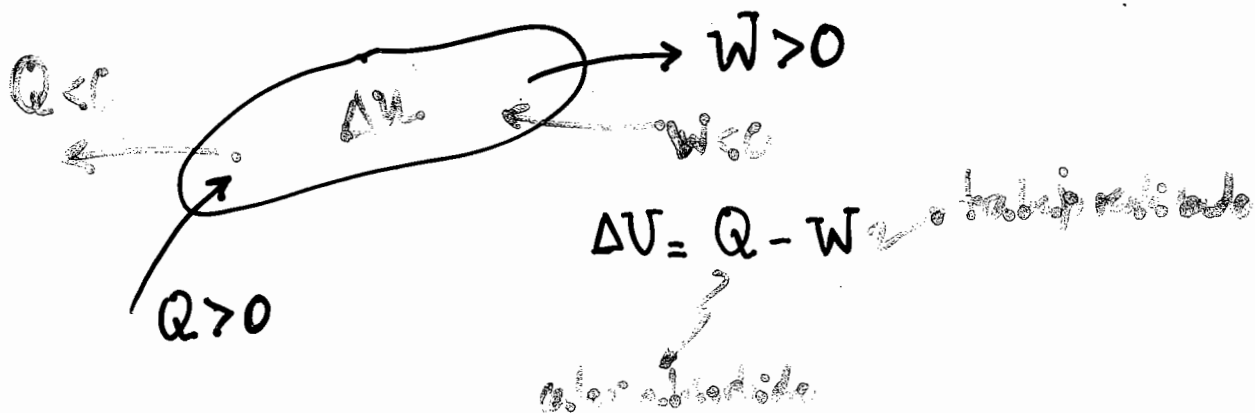
Cantidad de trabajo que se necesita para ~~aumentar~~ la temperatura de 1 gramo de agua en 1°C

Se necesitan 4,184 Julios (equivalente mecánico del calor)

Supongamos que repetimos experimento pero con paredes ~~conductores~~

Para un cambio de temperatura dado, la suma del trabajo realizado por (contra) el sistema más el calor absorbido (cedido) es siempre el mismo

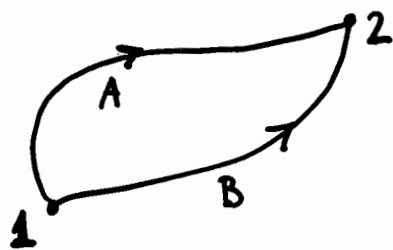
Primer principio: Calor absorbido + trabajo realizado es igual al cambio en la energía interna.



$$Q = \Delta U + W$$

Energía interna U es una FUNCIÓN DE ESTADO

Q, W NO son funciones de estado



$$\Delta U_A = \Delta U_B$$

$$Q_A \neq Q_B$$

$$W_A \neq W_B$$

En forma infinitesimal

$$dQ = dU + dW$$

Energía interna de un gas ideal

En gas ideal : energía cinética

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

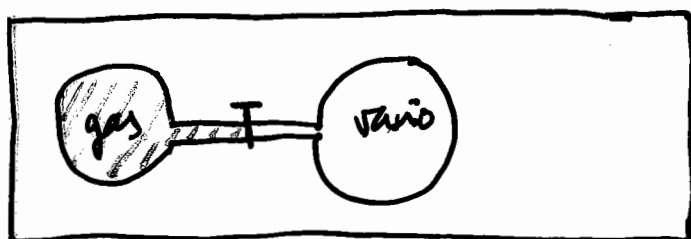
Energía interna sólo depende de T

Gas real : fuerzas atractivas entre moléculas

Cuando distancia promedio entre moléculas aumenta,
Energía potencial asociada con atracción molecular
aumenta.

$$U(V, T)$$

Expansión libre de un gas




Sistema aislado

Se abre válvula : gas ocupa todo el volumen
accesible

$$W = Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$(E_c + E_p)_I = (E_c + E_p)_II$$

Si gas es real $\Rightarrow E_{pII} > E_{pI} \Rightarrow E_{cI} < E_{cII} \Rightarrow$ 

Para gas a muy bajas densidades: Joule observó que

$$T_H = T_C$$

Gas ideal (densidad baja) $U(T)$

Procesos cuasiestáticos

Gas ideal confinado en cilindro aislado con pared móvil. Suponemos que movemos el pistón tan lentamente que en cada paso se restablece equilibrio

Gas evoluciona a través de estados de equilibrio:
procesos ~~cuasiestáticos~~

$$F = pA$$

Trabajo hecho por gas al mover pistón dx

$$dW = F dx = pA dx = p dV$$

Diagramas pV

Representar estados del gas en diagrama p frente a V
Cada pto representa un estado

$$W = \int p dV \equiv \text{área bajo la curva en } p-V$$

Tres procesos distintos : $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$

Gas ideal y suponemos que $T_1 = T_2$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT \Rightarrow U_2 = U_1$$

a) Gas se calienta a $p \approx \text{cte}$ y después se enfría a $V \approx \text{cte}$

$$\text{Si } \Delta U = 0 \Rightarrow W = 0$$

$$W_a = p_1 (V_2 - V_1) + 0$$

b) Gas se enfría a $V \approx \text{cte}$ y después se calienta a $p \approx \text{cte}$

$$W_b = 0 + p_2 (V_2 - V_1)$$

c) Expansión isotérmica ($T \approx \text{cte}$)

$$dW = p dV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\begin{aligned} W &= \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

Q y W son distintos en cada transformación

Capacidad calorífica de los gases

$C_p > C_v$

\downarrow
 calor absorbido a $p = \text{cte}$

\searrow
 calor absorbido a $V = \text{cte}$

A un cambio de temperatura dado: cuando calor se absorbe a $p = \text{cte}$, sustancia realiza trabajo
 A $V = \text{cte}$, trabajo es nulo

Sólidos y líquidos: expansión despreciable

$$C_p \approx C_v$$

Gas: expansión es importante cuando se calienta a $p = \text{cte}$

$$V = \text{cte} : Q_V = C_v \Delta T$$

$$W = 0 \Rightarrow Q_V = \Delta U + W = \Delta U = C_v \Delta T$$

Si $\Delta T \rightarrow 0$

$$dU = C_v dT \Rightarrow$$

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

Ya que (U, T) son funciones de estado: relación válida siempre!

Gas ideal

$$p = \text{cte} : Q_p = C_p \Delta T$$

$$Q_p = \Delta U + W = \Delta U + p \Delta V$$

$$C_p \Delta T = \Delta U + p \Delta V \rightarrow C_p dT = du + p dV$$

$$C_p dT = C_v dT + p dV$$

Ecuación de estado : $pV = nRT$

Tomando diferenciales con p, V, T :

$$p dV + V dp = p dV = nR dT$$

Sustituyendo : $C_p dT = C_v dT + nR dT$

$$C_p = C_v + nR$$

Ejemplo : energía cinética traslacional (gas monoatómico)

$$U = \frac{3}{2} nRT \rightarrow C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$$

$$C_p = C_v + nR = \frac{3}{2} nR + nR = \frac{5}{2} nR$$

Buen acuerdo
experimental

Transformaciones adiabáticas

Proceso sin transferencia de calor $Q=0$

Expansión adiabática: trabajo realizado por el gas es igual a la disminución de la energía interna, por lo que el gas se enfría

Gas ideal: $pV=nRT$

$$dQ = dU + dW = C_V dT + p dV = 0$$

$$\Rightarrow C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

$$C_p - C_V = nR \Rightarrow \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{nR}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \xRightarrow{\text{Integrando}} \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{cte}$$

$$\ln(T V^{\gamma-1}) = C \rightarrow \boxed{T V^{\gamma-1} = \text{cte}} \quad \text{Laplace}$$

$$\boxed{p V^{\gamma} = \text{cte}}$$

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Primer principio: No se pueden producir procesos en los que no se cumpla el ppo de conservación de la energía

no impone ninguna restricción acerca del ~~sistema~~ en que se verifique el proceso

Ejemplo: contacto térmico entre cuerpo caliente y frío, ~~existe el que~~ a que calor pase del cuerpo frío al caliente. Solo se exige que la energía absorbida sea igual a la cedida.

Experiencia muestra que lo anterior no ocurre

Finalidad del segundo Ppo: determinar el ~~sentido~~ según el cual una transformación es posible

Existe una falta de ~~simetría~~ en los papeles que desempeñan el calor y el trabajo

Transformaciones cíclicas monoterms

Sistema que intercambia calor con una sola fuente (~~temperatura~~)

Transformaciones monoterms

Si el sistema realiza transformación cíclica real

$$W = Q$$

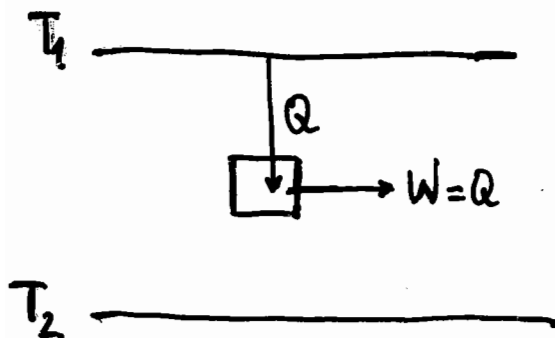
a) $\left. \begin{array}{l} W < 0 \\ Q < 0 \end{array} \right\}$ sistema recibe trabajo y cede calor

b) $\left. \begin{array}{l} W > 0 \\ Q > 0 \end{array} \right\}$ sistema recibe calor y produce trabajo

"Enfriando el agua del mar y convirtiendo ese calor en trabajo, los buques navegarían sin consumir otro tipo de energía, la cual sería devuelta al mar por rozamiento"

??

Una transformación *cerrada* de un sistema que intercambia calor con una sola fuente térmica no puede producir un trabajo positivo

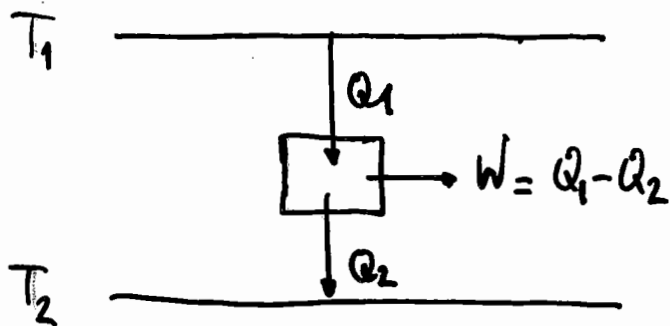


Móvil perpetuo de segunda especie

Imposibilidad de construir dicho móvil perpetuo

Enunciado de Kelvin-Planck: "No existe ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de cantidad equivalente de trabajo"

Enunciado de Clausius: "Ningún proceso espontáneo es posible cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura"



Es importante lo de "único resultado"

Ejemplo: expansión reversible e isoterma de gas ideal

$$\Delta U = 0, W > 0, W = Q > 0$$

Permitido por Segundo Ppo ($V_{final} > V_{inicial}$)

Transformaciones cíclicas con dos fuentes (Máquinas térmicas)

Máquina térmica: dispositivo cíclico cuyo único propósito es convertir la máxima cantidad posible de calor en trabajo. Contiene sustancia de trabajo que absorbe Q_h , realiza W y cede $|Q_c|$ cuando vuelve al estado inicial.

$$Q = \Delta U + W = W$$

$$W = Q_h - |Q_c|$$

Rendimiento ϵ

$$\epsilon = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - |Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h}$$

Es imposible construir máquina térmica con rendimiento del 100%.

Máquina de Carnot

¿cuál es el rendimiento máximo posible? Carnot (1824)

"Ninguna máquina térmica que trabaje entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que una máquina reversible que trabaje entre los dos mismos focos"

Rendimiento de Carnot: ~~independiente~~ de la sustancia de trabajo. Depende ~~solo~~ de la temperatura de los focos

Condiciones necesarias para proceso reversible:

- No debe realizarse trabajo por rozamiento
- Conducción de calor solo puede ser isoterma
- Proceso cuasiestático

Mayoría de los procesos naturales son ~~irreversibles~~

Ciclo de Carnot

$$\varepsilon = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h}$$

$$\Delta U = 0 \text{ (Proceso cíclico)}$$

Expansión isoterma

$$Q_h = W = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{nRT_h}{V} dV = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Compresión isoterma

$$|Q_c| = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\frac{|Q_c|}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h} \frac{\ln(V_3/V_4)}{\ln(V_2/V_1)}$$

Expansión *adiabática* $T V^{\gamma-1} = \text{constante}$

$$2 \rightarrow 3: T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$$

$$4 \rightarrow 1: T_c V_4^{\gamma-1} = T_h V_1^{\gamma-1}$$

Dividiendo ambas ecuaciones

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \ln(V_2/V_1) = \ln(V_3/V_4)$$

Entonces,

$$\frac{|Q_c|}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h}$$

$$\text{Rendimiento de Carnot } \epsilon_c = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Escala absoluta de temperaturas

Rendimiento de Carnot sólo depende de T_c y T_h , independiente de la sustancia de trabajo. Medimos $|Q_c|$ y Q_h para máquina reversible. Elección de punto fijo: 273,16 K (pto triple agua) coincide con escala de temperaturas de gas ideal !!

ENTROPIA

Función de estado. Caracteriza el sentido en que tienen lugar los procesos en la naturaleza

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

dQ_{rev} : calor intercambiado en un proceso reversible desde A hasta B

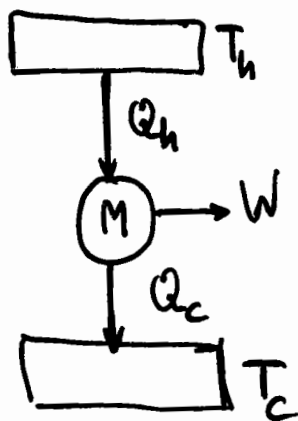
Segundo principio: "En un sistema aislado, sólo es posible que el sistema evolucione desde el estado A al B cuando

$$S_B \geq S_A \quad (S_B = S_A, \text{ reversible})$$

y es imposible en caso contrario "

Aplicación ilustrativa: Máquinas térmicas

¿Cuál es el máximo rendimiento?



$$T_h > T_c$$

$$\text{Ciclo: } \Delta U = 0$$

$$W = |Q_h| - |Q_c|$$

En cada ciclo: $\Delta S \geq 0$

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c + \Delta S_M$$

$$\Delta S_M = 0 \quad (\text{función de estado})$$

$$\Delta S_h = - \frac{|Q_h|}{T_h} \quad (\text{Fuente caliente cede calor})$$

$$\Delta S_c = + \frac{|Q_c|}{T_c} \quad (\text{Fuente fría absorbe calor})$$

Rendimiento:
$$\varepsilon = \frac{W}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$

Segundo principio:
$$\Delta S = - \frac{|Q_h|}{T_h} + \frac{|Q_c|}{T_c}$$
$$= \frac{T_h |Q_c| - T_c |Q_h|}{T_h T_c} \geq 0$$

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} \geq \frac{T_c}{T_h} \quad \iff \quad T_h |Q_c| \geq T_c |Q_h|$$



$$\boxed{\varepsilon \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}}$$

Rendimiento máximo:
proceso reversible

Gas ideal

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Proceso cuasiestático reversible

$$\begin{aligned} dQ &= dU + dW = C_V dT + p dV \\ &= C_V dT + \frac{nRT}{V} dV \end{aligned}$$

$$\frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = dS$$

$$\text{Si } C_V = \text{cte} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Aunque el proceso sea irreversible, como ΔS es función de estado, podemos imaginar un proceso reversible que una los ~~minimo~~ dos estados extremos y utilizar la ecuación anterior

a) Expansión isoterma

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

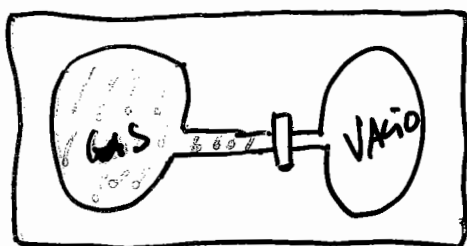
Si el proceso es reversible

Calor $|Q|$ que cede el entorno y es absorbido por el gas

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{\text{gas}} &= \int \frac{dQ}{T} = + \frac{|Q|}{T} \\ \Delta S_{\text{entorno}} &= - \frac{|Q|}{T} \end{aligned} \right\} \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

$$\boxed{\text{Proceso reversible: } \Delta S_{\text{universo}} = 0}$$

b) Expansión libre de un gas ideal



Sistema: resto del exterior

$$W = Q = 0 \Rightarrow T_{\text{inicial}} = T_{\text{final}}$$

Proceso irreversible

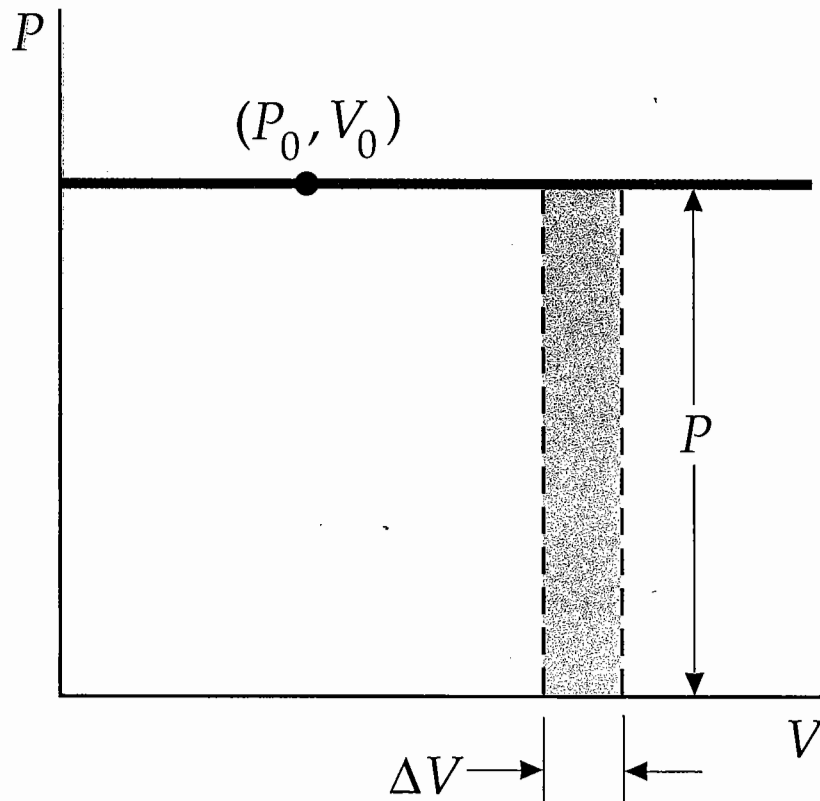
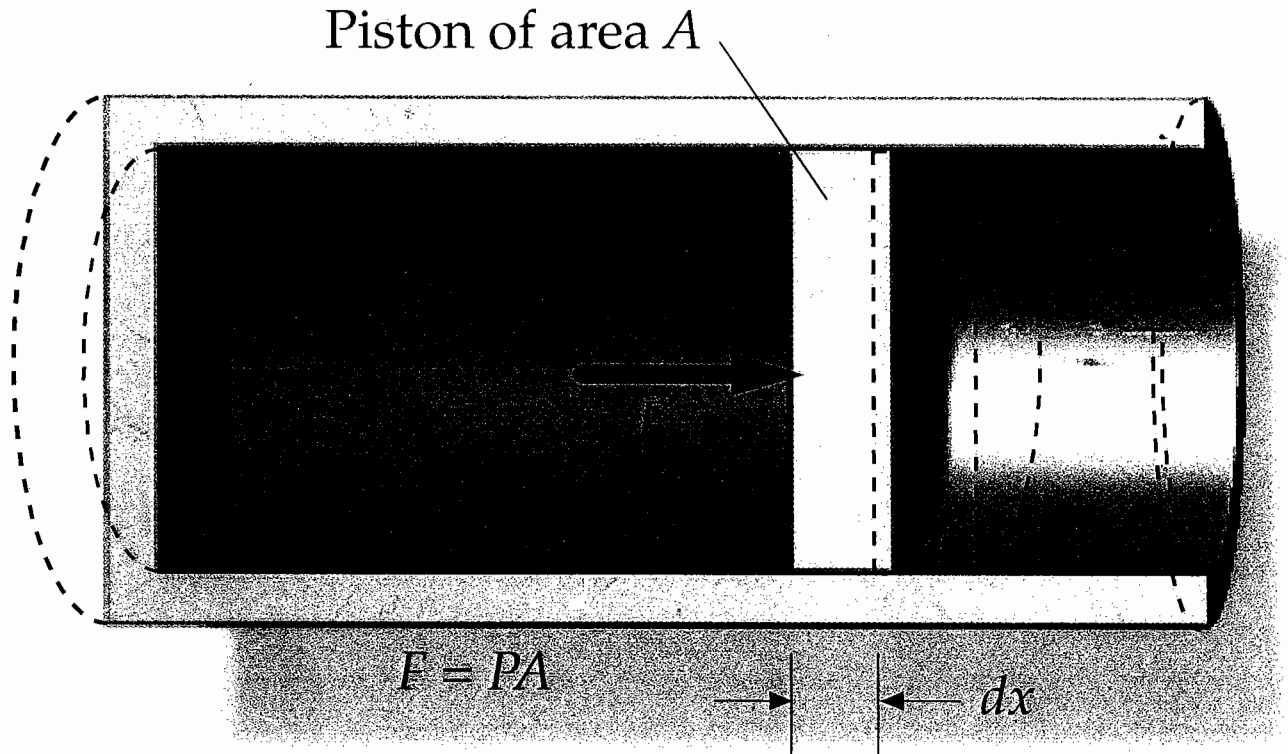
$$\Delta S \neq \int \frac{dQ}{T}$$

Entropía solo depende del estado inicial y final. Resultado idéntico al caso anterior a)

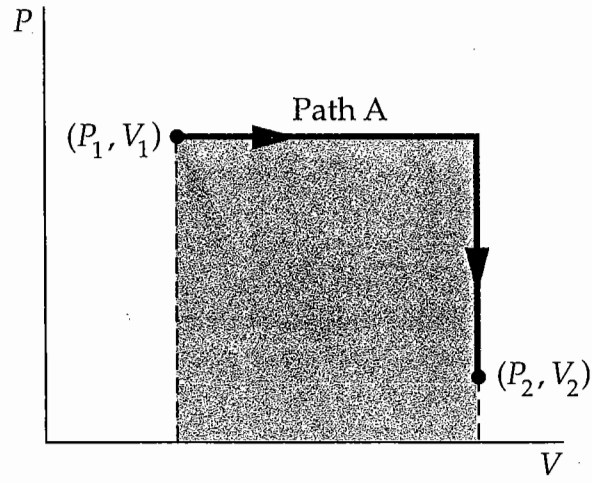
$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

No hay transferencia de energía con entorno: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{gas}} > 0$

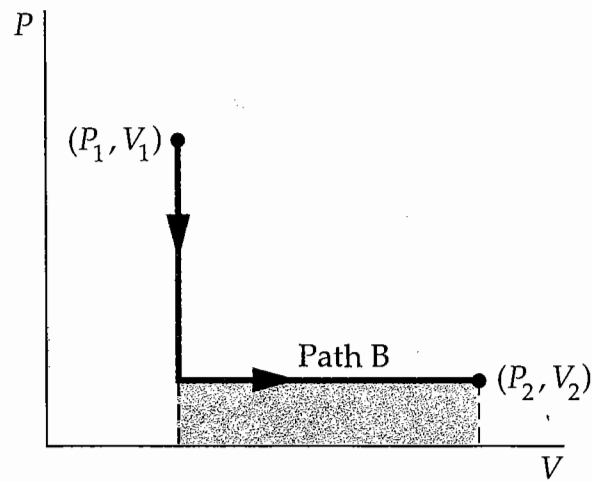
$$\boxed{\text{Proceso irreversible; } \Delta S_{\text{universo}} > 0}$$



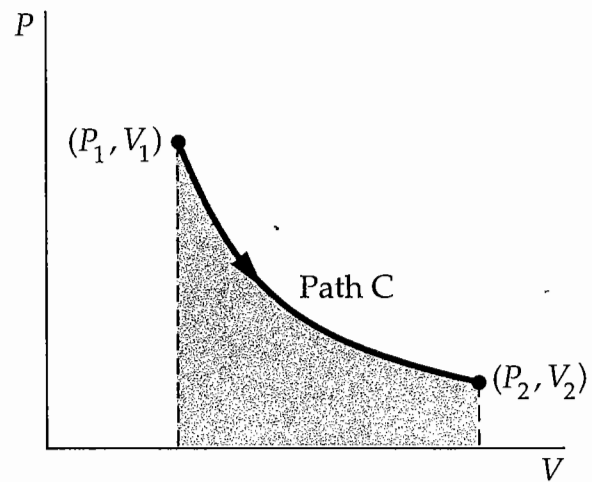
Work done along three different paths on a PV diagram



(a)



(b)



(c)

PV diagram for a quasi-static adiabatic expansion of an ideal gas

