

Bloque III: Termodinámica

Tema 4. Termodinámica: fundamentos

- 4.1. Sistemas termodinámicos. Clasificación
- 4.2. Coordenadas termodinámicas: variables, funciones y ecuaciones de estado
- 4.3. Equilibrio térmico y temperatura. Principio cero
- 4.4. Termometría. Propiedades termométricas. Escalas de temperatura

Tema 5. Termodinámica: primer principio

- 5.1. Concepto de calor. Capacidad calorífica y calor latente
- 5.2. Trabajo termodinámico. Procesos cuasiestáticos
- 5.3. Primer principio de la termodinámica. Energía interna
- 5.4. Gases ideales. Ecuación de estado. Procesos fundamentales con un gas ideal
- 5.5. Entalpía

Tema 6. Termodinámica: segundo principio

- 6.1. Motor térmico. Rendimiento. Enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio.
- 6.2. Máquina frigorífica. Eficiencia. Enunciado de Clausius del segundo principio.
- 6.3. Procesos reversibles e irreversibles
- 6.4. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Temperatura absoluta. Tercer principio

Tema 7. Entropía

- 7.1. Concepto de entropía. Entropía de un gas ideal
- 7.2. Cambios de entropía en diferentes procesos
- 7.3. Entropía y probabilidad

- Física Universitaria, Vol. 1; SEARS, F. F., ZEMANSKY, M. W., YOUNG, H. D y FREEDMAN, R. A. Capítulo 17.
- Física para Ciencias e Ingeniería, Vol. 1; SERWAY, R. A. y JEWET, J. W. Capítulo 19.
- Física para la Ciencia y la Tecnología, Vol.1; TIPLER, P. A. Y MOSCA, G. Capítulo 17.

TEMA 4. Termodinámica. Fundamentos



En una fundición, ¿el hierro contiene una gran cantidad de:

- temperatura,
- calor,
- ambos?

Tema 8. Mecánica de fluidos

8.1. Concepto de presión. Ecuación fundamental de la hidrostática

¿Por qué corta un cuchillo? ¿Cómo hacen los faquires para tumbarse sobre pinchos?
¿Qué pasa si aprieto un fluido?

Imagen mental: todas las sustancias son partículas unidas por “muelles”

Presión: Fuerza aplicada por unidad de superficie

¡¡Escalar!! (independiente de la dirección)

$$p = \frac{F}{A}$$

Unidades S.I.:
Pascal, Pa ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)

Otra forma de ver la presión: $p = \frac{F}{A} \frac{d}{d} = \frac{W}{V}$ Densidad de energía

Ecuación fundamental de la hidrostática: $p = p_0 + \rho gh$

Otras unidades:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bares}$$

$$760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$$

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg}$$

¿Por qué se mide la presión en atmósferas?

¿Por qué se taponan los oídos con los cambios de altitud?



B. Pascal (1623-1662), matemático, físico, filósofo y teólogo francés; diseñó la calculadora mecánica, introdujo la Tª probabilidad y los conceptos de presión y vacío

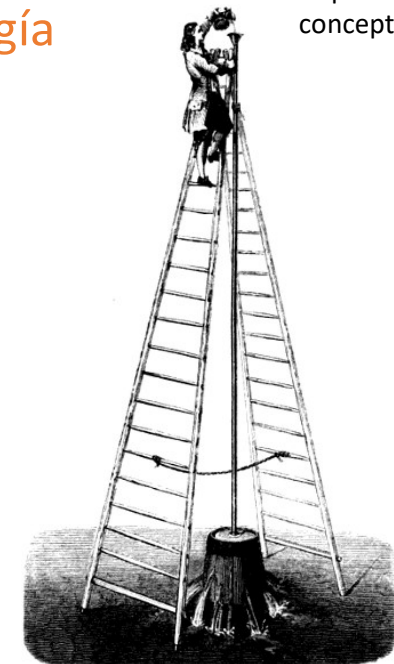


Fig. 45.—Hydrostatic paradox. Pascal's experiment.

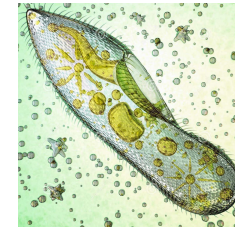
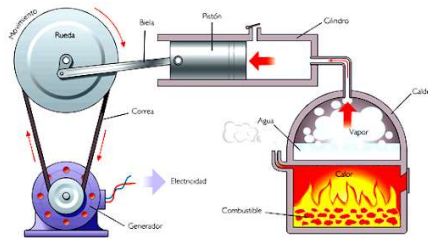
¿Cómo funciona una caña de beber?

¿Qué estudia la termodinámica?

Inicialmente: Producción de **trabajo mecánico** a partir de **fuentes de calor** (máquinas térmicas)

Hoy en día: Estudio de fenómenos **macroscópicos** relacionados con el **calor y la temperatura**: intercambios o interacciones energéticas entre sistemas o un sistema y el medio y sus efectos sobre los estados de la materia

Sistema: lugar físico de estudio donde ocurre un fenómeno



Dos formas de describir una sustancia/sistema

Teoría cinética: A partir de los **átomos y moléculas** que la componen (sus velocidades, sus interacciones,...) **Difícil de estudiar experimentalmente átomos individuales**

Pero cuando tienes N_A partículas, puedes estudiar el comportamiento promedio

Termodinámica: A partir de **propiedades macroscópicas** de esa sustancia

Las propiedades macroscópicas pueden medirse y son el resultado de ese comportamiento promedio. Ej: volumen, densidad, temperatura, presión,...

¿Qué estudia la termodinámica?

Principios sacados de la experiencia

Conclusiones de esos principios

Leyes de Newton



Toda la dinámica

Principios cero, 1º y 2º



Toda la termodinámica

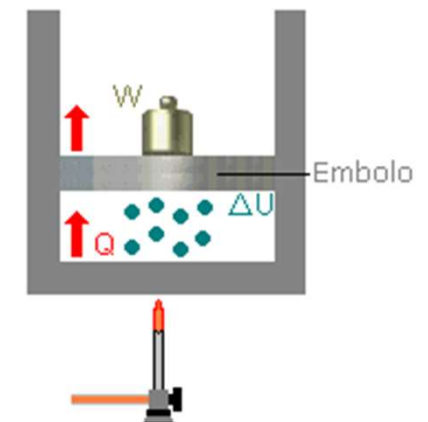
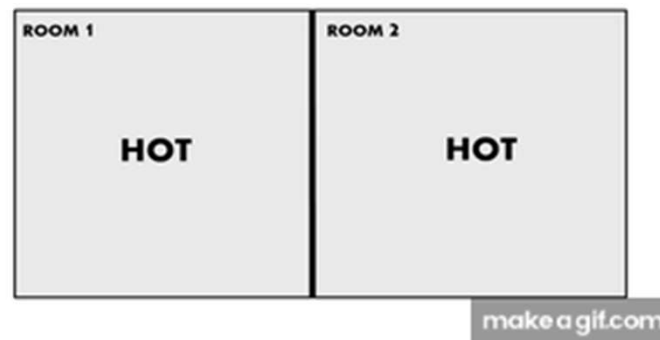
Cuatro principios:

Principio cero: Equilibrio térmico y temperatura.

Primer principio: Balance energético de los procesos.

Segundo principio: Conversión calor-trabajo.

Tercer principio: Nivel de referencia de la entropía.



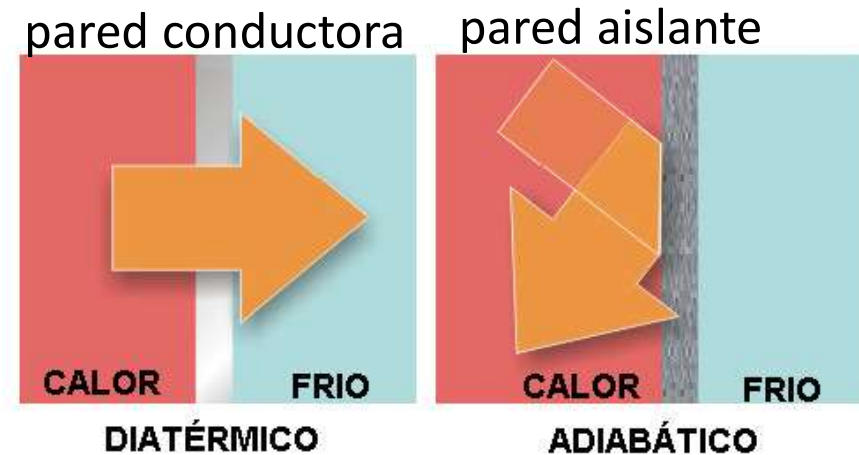
Sistemas termodinámicos

Sistema termodinámico: Parte del **espacio**, y su **contenido**, que vamos a estudiar

Medio ambiente: Resto del Universo Aunque nos fijaremos en la parte que está cerca de nuestro sistema, y puede interactuar con él

Paredes: superficies **reales o imaginarias** que encierran al sistema

Pueden permitir, o no, el intercambio de energía y/o materia con el medio ambiente:



Energía	Trabajo	{ Sí → Deformable No → Rígida
	Calor	{ Sí → Diatérmica No → Adiabática
Materia		{ Sí → Permeable No → Impermeable

Émbolo
 Bote de cristal
 Pared de cobre
 Pared de corcho
 Filtro
 Pared de metal

¿Paredes de:
 Nevera?
 Manga pastelera?
 Globo?
 Persona?

Sistemas termodinámicos

Tipos de sistemas

Según lo que intercambian
con el medio ambiente a
través de sus paredes

Energía	Materia	→	Abierto
Energía	Materia	→	Cerrado
Energía	Materia	→	Aislado



Según su composición { Homogéneos → Mismas propiedades en todos sus puntos
Heterogéneos → Compuesto de homogéneos diferentes

Un sistema heterogéneo puede estar formado por varias partes homogéneas → *fases*

Variables termodinámicas

Variables (o coordenadas) termodinámicas: Magnitudes **macroscópicas** que se usan para describir el estado interno del sistema. Ejemplos: p , V , T , n , composición,...

Pero esas variables no son independientes entre sí. ¡Están relacionadas!

- **Masa (m o n):** es la cantidad de materia que tiene un sistema. En termodinámica se suele utilizar el número de **moles** (mol).

$$1 \text{ mol} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ entidades elementales}$$

- **Volumen (V):** es el espacio tridimensional que ocupa el sistema. Su unidad en el SI es m^3 . También se suele expresar en **litro** (l).

$$1 \text{ l} = 0,001 m^3 = 1 \text{ dm}^3$$

- **Presión (p):** es la fuerza por unidad de área aplicada sobre un cuerpo en la dirección perpendicular a su superficie. Su unidad en el SI es el **Pascal** (Pa). También se suele expresar en **atmósfera** (atm)

$$1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$$

- **Temperatura (T):** es una magnitud que determina la energía térmica de un cuerpo. A nivel microscópico está relacionada con la energía cinética que tienen las moléculas que lo constituyen. Su unidad en el SI es el **Kelvin** (K). También se suele expresar en grados **Celsius** (°C):

$$T(k) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Tipos de propiedades de los sistemas

Las variables termodinámicas representan propiedades físicas macroscópicas, que pueden ser de varios tipos:

Propiedades **intensivas**: Independientes de la cantidad de sustancia y del tamaño del sistema. Su valor es el **mismo** en todas las fases del sistema p, T, \dots

Propiedades **extensivas**: Proporcionales a la cantidad de sustancia o tamaño del sistema. Su valor se puede **repartir** entre las fases del sistema V, m, U, C, \dots

En muchas ocasiones interesa trabajar con propiedades que no dependan de la cantidad de sustancia que haya

Las propiedades extensivas pueden volverse intensivas si las divido por la masa o el nº de moles:

Propiedades **específicas**: Propiedad **extensiva** dividida por la masa m

$$v = \frac{V}{m} \quad c = \frac{C}{m} \quad u = \frac{U}{m}$$

Se usan letras minúsculas
Ej: volumen específico

Propiedades **molares**: Propiedad **extensiva** dividida por el nº de moles n

$$\bar{v} = \frac{V}{n} \quad \bar{c} = \frac{C}{n} \quad \bar{u} = \frac{U}{n}$$

Se usan letras minúsculas.
Ej: volumen molar

Variables termodinámicas

Las variables termodinámicas no son independientes entre sí. ¡Están relacionadas!

Ecuación de estado: Ecuación que relaciona las variables termodinámicas entre sí

$$\text{en equilibrio} \rightarrow f(p, V, T) = 0$$

Variables que tomo como independientes: **Variables de estado**

Variables que tomo como dependientes: **Funciones de estado**

Función de estado: propiedad que depende sólo del estado del sistema, y no de la forma en que el sistema llegó a dicho estado

- Energía interna, U
- Entropía, S
- ~~Calor, Q~~
- ~~Trabajo, W~~

dependen del tipo de transformación que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final.

Ejemplo: Gas ideal

Ecuación de estado: $pV = nRT$

Variables termodinámicas: p, V, T (tomamos n constante, sistema cerrado)

Variables de estado: p, V (escojo 2. Podría usar otras 2)

Funciones de estado: T (si tomo valores para p y V , entonces el valor de T queda fijado)

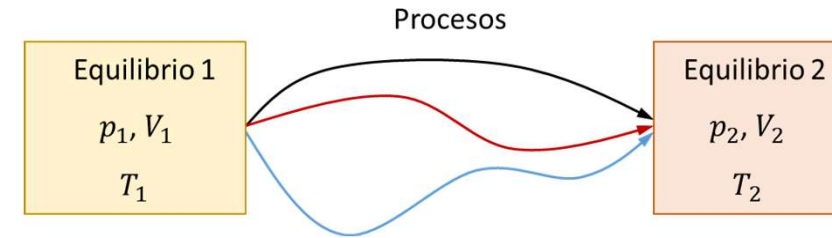
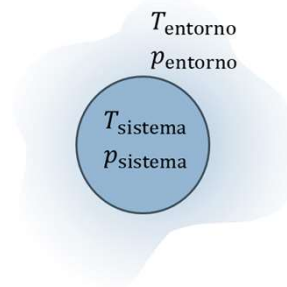
$$T = \frac{pV}{nR}$$

Procesos termodinámicos

Una **transformación termodinámica** es cualquier proceso en el que se produce un cambio de estado en el sistema termodinámico.

Cuando el estado de un sistema permanece constante en el tiempo, se dice que es un **estado de equilibrio**.

Cuando un sistema no está aislado, el equilibrio termodinámico se define en relación con su entorno.



Ocurre cuando las variables que describen el estado del sistema no varían a lo largo del tiempo

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial p}{\partial t} = 0$$

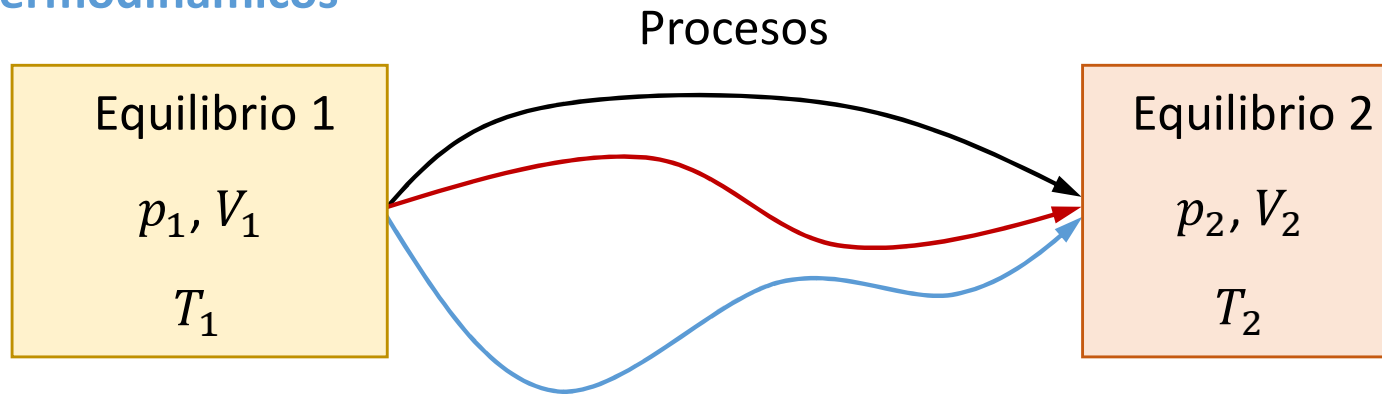
Para que un sistema (no aislado) esté en equilibrio:

$$\begin{array}{ll} T_{\text{sistema}} = T_{\text{entorno}} & \longrightarrow \text{Eq. térmico} \\ p_{\text{sistema}} = p_{\text{entorno}} & \longrightarrow \text{Eq. mecánico} \end{array}$$

Tres tipos de transformaciones termodinámicas:

- **Cuasiestático:** es un proceso que pasa por infinitos estados de equilibrio.
- **Reversible:** es un proceso que, una vez acabado, puede ser invertido volviendo a su estado inicial tanto el sistema como el medio exterior.
 - Los procesos cuasiestáticos son reversibles si no suponen disipación de calor por diferencia de temperatura.
- **Irreversibles:** es un proceso que no es reversible.
 - Todos los procesos reales son irreversibles

Procesos termodinámicos



Al modificar algo, las variables del sistema cambian, hasta que llegan a un nuevo equilibrio

Tipos de procesos termodinámicos

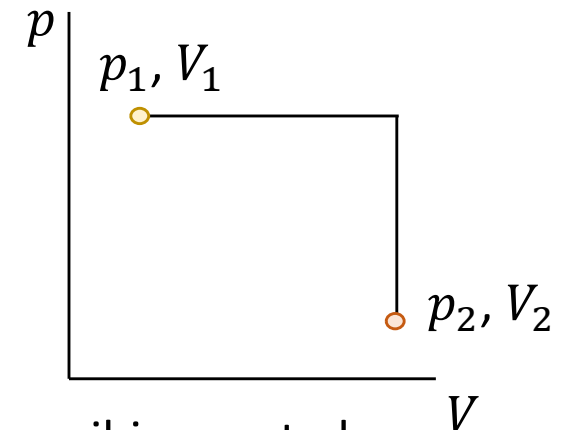
Isóbaro $\longrightarrow p = cte$

Isócoro $\longrightarrow V = cte$

Isotermo $\longrightarrow T = cte$

Adiabático $\longrightarrow Q = 0$

El sistema no intercambia
calor con el exterior



En general, durante un proceso el sistema estará fuera del equilibrio

No se puede describir su estado con variables termodinámicas

No es válida la ecuación de estado

PERO si el proceso se hace “poco a poco”

Ejemplo: Arena sobre pistón

Si se deja al sistema que llegue al equilibrio después de cada cambio infinitesimal

cada estado intermedio del proceso es un estado de equilibrio, con sus variables bien definidas

Proceso **cuasi-estacionario**

Equilibrio termodinámico

Equilibrio termodinámico: Cuando **no cambian** con el tiempo los valores de todas las variables termodinámicas

Condición de equilibrio termodinámico:

Equilibrio mecánico: Sistema (y todas sus partes) **sin movimiento**

$$\sum \vec{F} = 0 \quad \sum \vec{M} = 0 \quad \text{Para cualquier trozo del sistema!} \quad \Rightarrow \quad p = cte$$

Equilibrio químico: La **composición química** de las partes del sistema **es constante**

Equilibrio térmico: La **temperatura** de las partes del sistema **es constante**

Pero, ¿qué es la temperatura?

Todavía no lo sabemos

Vamos a definir el equilibrio térmico de otra manera, y eso nos va a ayudar a entender qué es la temperatura

Temperatura

Desde un punto de vista macroscópico:

- Se origina en las ideas cualitativas de “caliente” y “frío” basadas en nuestro sentido del tacto.
- Determina el sentido en que se produce el flujo de calor cuando dos cuerpos se ponen en contacto.

A nivel microscópico:

- está relacionada con la energía cinética que tienen las moléculas que constituyen el sistema.

Definición macroscópica de T

Para usar la temperatura como medida de “calidez” o de “frialidad”, necesitamos establecer una escala de temperatura

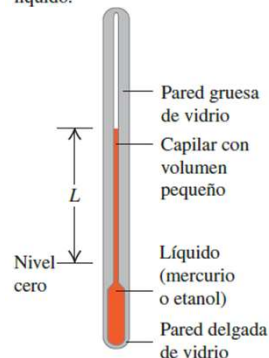


Podemos usar cualquier propiedad medible de un sistema que varíe con su “calidez” o “frialidad”.



Propiedades termométricas
(varían en el mismo sentido que la temperatura)

a) Los cambios de temperatura hacen que cambie el volumen del líquido.



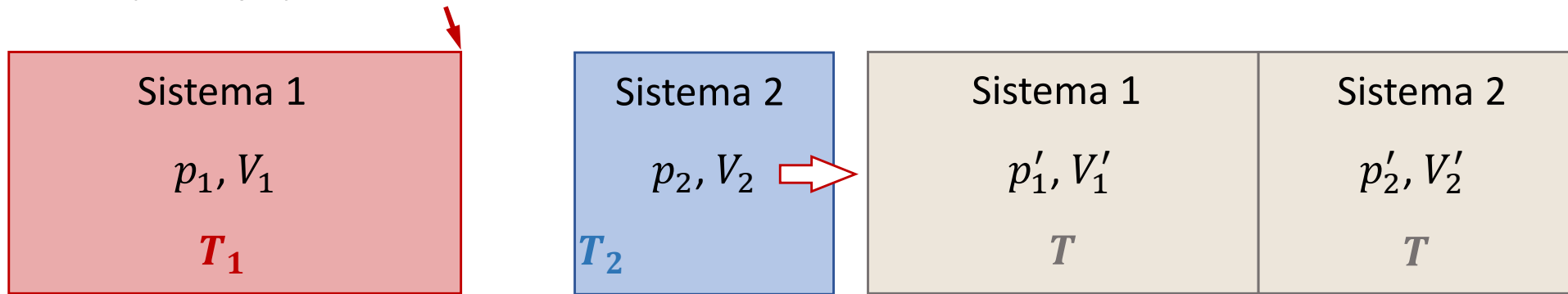
L varía con T

Principio cero de la termodinámica

Pared que deja pasar calor (diatérmana)

Vives en el s. XVII, no hay termómetros.

Describe qué pasa:

Las variables de los dos sistemas **comienzan a cambiar**

Algo parece pasar de un sistema a otro

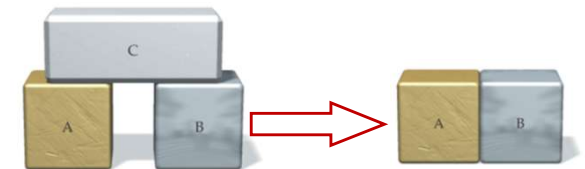
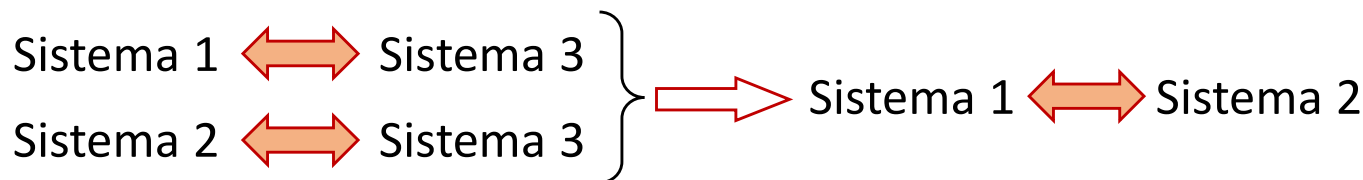
→ es energía en forma de calor

Tras un tiempo, las variables

dejan de cambiarSe ha llegado al **equilibrio térmico**

Equilibrio térmico: Cuando dos sistemas puestos en contacto por una pared **diatérmana** mantienen sus variables termodinámicas **constantes**

Principio cero: Si dos sistemas están en **equilibrio térmico con un tercero**, entonces están también en **equilibrio entre ellos**



Como si todos tuvieran una propiedad en común cuando están en equilibrio → **la temperatura**

Temperatura: Número que asignamos a un sistema para indicar con qué otros sistemas estaría en equilibrio

Termometría: se encarga de la medición de la temperatura de cuerpos o sistemas. Para este fin, se utilizan los **termómetros** (*propiedades relacionadas \rightarrow escalas relativas de T*).

Escalas de temperaturas Se usan diferentes números para representar el equilibrio con los mismos sistemas (agua congelándose o hirviendo)

Escala Celsius :

Agua congelándose \longrightarrow 0 °C

Agua hirviendo \longrightarrow 100 °C

$$\theta = aX + b$$



A. Celsius, lord Kelvin (1701-1744) físico y astrónomo sueco; estudió las auroras boreales, midió un arco de meridiano terrestre en el polo

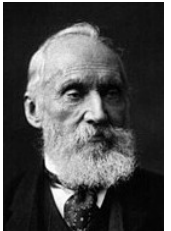
Escala Kelvin:

Agua congelándose \longrightarrow 273,15 °K

Agua hirviendo \longrightarrow 373,15 °K

$$T_K = T_C + 273,15$$

W. Thomson, lord Kelvin (1824-1907) físico inglés, primer científico en la Cámara de los Lores, descubrió el cero absoluto y el efecto Thomson

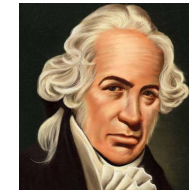


Escala Farenheit:

Agua congelándose \longrightarrow 32 °F

Agua hirviendo \longrightarrow 212 °F

$$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32)$$



D.G. Fahrenheit (1686-1736) físico, ingeniero y soplador de vidrio alemán, desarrolló el termómetro de mercurio.

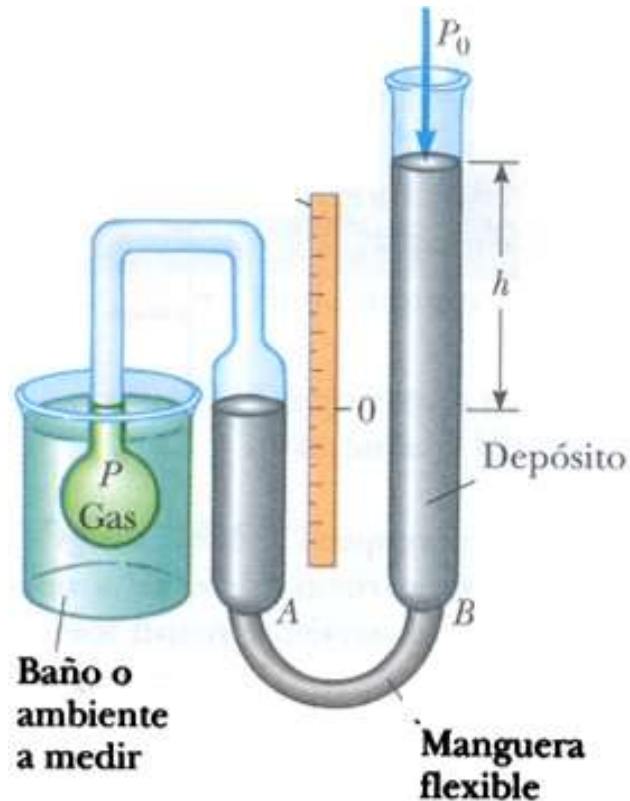
Celsius	0 °C	100 °C
Kelvin	273,15 °K	373,15 °K
Farenheit	32 °F	212 °F

estas escalas dependen de las propiedades físicas del material empleado para fabricar el termómetro

Termómetro de gas

De manera ideal, nos gustaría definir una escala de temperatura que no dependa de las propiedades de un material específico (temperatura absoluta).

Un termómetro que se acerca al ideal es el termómetro de gas



Inicialmente, la altura del líquido estará definida por la presión atmosférica más la debida al peso de la columna del mercurio de altura h .

Se introduce el bulbo en el sistema cuya temperatura se quiere medir y se anota la presión.

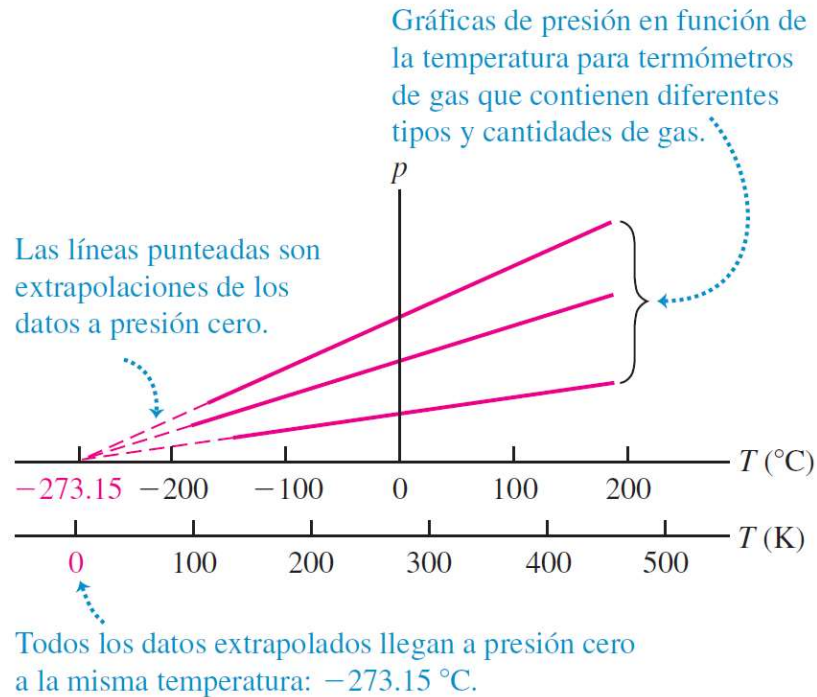
Al variar la temperatura del baño o ambiente a medir estaremos cambiando la presión del gas dentro del bulbo. Por tanto, la columna del líquido cambiara de altura

si aumenta la temperatura, aumenta la presión. Si disminuye la temperatura, disminuye la presión.

<https://www.youtube.com/watch?v=n0xAQXL905c>

Escala Kelvin vs escala Celsius

Para calibrar el termómetro, medimos la presión a dos temperaturas, digamos 0°C y 100°C. Graficamos estos puntos y trazamos una recta entre ellos.



Usamos esta temperatura extrapolada a presión cero como base para la escala Kelvin

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15^{\circ}$$

Para definir la escala Celsius necesitamos dos puntos fijos: ebullición y fusión del agua.

Podemos definir la escala Kelvin mediante un termómetro de gas con un solo punto de referencia:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

<https://www.youtube.com/watch?v=Juz9pVVsmQQ>

Por razones de precisión y capacidad de reproducción, el estado de referencia es el punto triple del agua: $0,01^{\circ}\text{C}$ y 610 Pa. Así: $T_{\text{triple}} = 273,16\text{ K}$.

$$T = T_{\text{triple}} \frac{p}{p_{\text{triple}}} = 273,16 \frac{p}{p_{\text{triple}}}$$

Ecuación de estado del gas ideal

- Ley de Boyle Mariotte $\longrightarrow pV = cte.$ Para $T = cte$
- Ley de Gay Lussac $\longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \bullet p \propto T. \text{ Para } V = cte \\ \bullet V \propto T \text{ Para } p = cte \end{array} \right.$
- El volumen V es proporcional al número de moles n .



R. Boyle (1627-1691) químico, físico e inventor irlandés, fundador de la química moderna (elementos-compuestos)

E. Mariotte (1620-1684) abad, físico, químico y botanista inglés; estudió la óptica, las deformaciones elásticas y la hidrodinámica



L.J. Gay-Lussac (1778-1850) químico y físico francés; hizo medidas de campo magnético terrestre y humedad atmosférica, descubrió el boro, introdujo el concepto de hidrácido y pipeta

Para un gas ideal se cumple

$$pV = nRT$$



Esta ecuación se cumple también para **gases reales a altas temperaturas o bajas presiones.**

- Ley de Dalton o de las presiones parciales: Para una mezcla de gases, la presión total es la suma de las presiones parciales de cada uno de ellos.

J. Dalton (1766-1844) químico, matemático y meteorólogo inglés; desarrolló un modelo atómico, la tabla de pesos relativos de elementos y describió el daltonismo

