

# Termodinámica - Clase 1

---

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV  
*graeme.candlish@ifa.uv.cl*

## Administración

Conceptos en esta clase

Introducción a la termodinámica

Definiciones

Equilibrio, temperatura y la ley cero

Temperatura empírica y termodinámica

# Horario y evaluaciones

- Horario de la clase: martes 12.00 (Sala 2), miércoles 16.15 (Sala Juan Mouat)
- Ayudantía?
- Evaluaciones:
  - 4 pruebas escritas.
  - Nota de presentación será el promedio de las 3 mejores notas (misma ponderación en cada nota).
  - Se puede faltar 1 prueba (con justificación)—habrá una prueba recuperativa al final del semestre donde entra **toda la materia**.
  - Examen final: **toda la materia entra**. Nota final será 70% de la nota de presentación, 30% nota del examen. Eximición con nota de presentación 5.0 o mayor.

# Política de las pruebas

- Por favor, llegan a la hora (para respetar el tiempo de los demas).
- Las pruebas duran 1.5 horas, y ni un minuto más.
- Me pueden pedir aclaración de una pregunta. No me pueden preguntar si la respuesta que tienen es correcta o no!

## Fechas importantes

- Prueba 1: 27 agosto
- Prueba 2: 1 octubre
- Prueba 3: 29 octubre
- Prueba 4: 26 noviembre
- Prueba recuperativa: 3 diciembre
- Examen final: 10 diciembre

No tendremos clases 24, 25 septiembre (estaré en un congreso).

# Programa del curso

- Conceptos fundamentales, la ley cero
- Trabajo, calor, la primera ley
- Ciclos de Carnot y otros
- Entropía, la segunda ley
- Consecuencias de la primera y segunda ley
- Interpretación estadística de la entropía
- Los potenciales termodinámicos
- Termodinámica de otros sistemas
- Transiciones de fase
- La tercera ley
- Potencial químico
- Introducción a la física estadística

Disponible en la biblioteca:

- *Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística*, Sears & Salinger
- *Termodinámica*, Enrico Fermi
- *Calor y Termodinámica*, Mark Zemansky
- *Termodinámica : 100 ejercicios y problemas resueltos*, Hubert Lumbroso

- *Thermal Physics*, Finn
- *Termodinámica e Introducción a la Mecánica Estadística*, Julio Gratton
  - Este libro tiene una bibliografía muy buena.
- *Termodinámica Básica*, Erich Müller
- Googlear “libros termodinámica”



Administración

Conceptos en esta clase

Introducción a la termodinámica

Definiciones

Equilibrio, temperatura y la ley cero

Temperatura empírica y termodinámica

- De que se trata la termodinámica clásica, dentro del ámbito de la física térmica.
- Definiciones y conceptos fundamentales:
  - El postulado principal de la termodinámica.
  - Estados, variables termodinámicas, la ecuación de estado.
  - Temperatura y la [ley cero de la termodinámica](#).

Administración

Conceptos en esta clase

**Introducción a la termodinámica**

Definiciones

Equilibrio, temperatura y la ley cero

Temperatura empírica y termodinámica

La termodinámica es la única teoría física de contenido universal que, en el marco de la aplicabilidad de sus conceptos básicos, estoy convencido de que nunca será destruida.

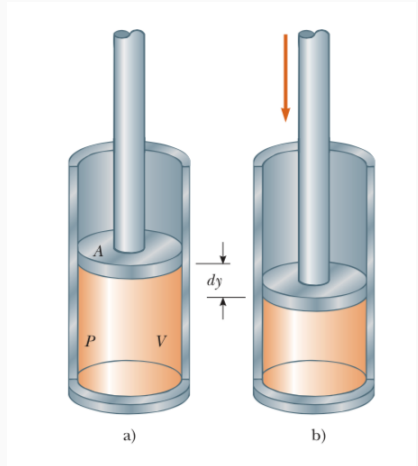
—Albert Einstein

# La termodinámica clásica

- Es una ciencia experimental basada en principios que son generalizaciones tomadas de la experiencia → *ciencia empírica*.
- Se refiere solamente a propiedades *macroscópicas* sin ningún hipótesis o modelo de la estructura *microscópica*.
- Hay 4 leyes fundamentales de la termodinámica clásica (la cero, la primera, la segunda y la tercera).

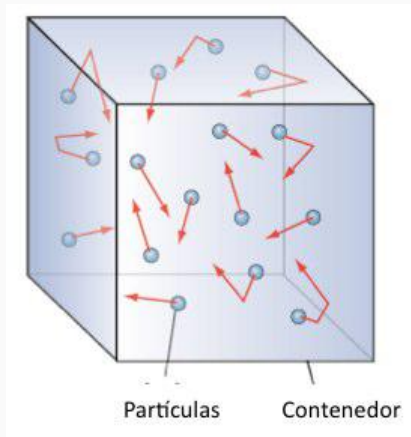
# La termodinámica clásica

La *termodinámica clásica* nos proporciona *relaciones* entre las propiedades físicas (variables termodinámicas) de cualquier sistema una vez que se realizan ciertas mediciones.



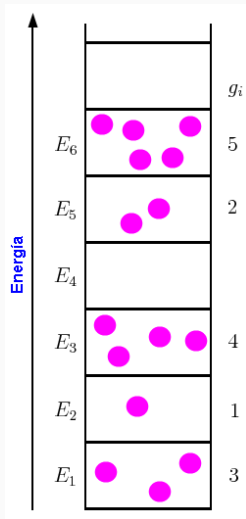
# La teoría cinética

La *teoría cinética* nos permite calcular las *magnitudes* de estas propiedades por suposición de un modelo microscópico del sistema.



# La teoría cinética

La *termodinámica estadística* (o *mecánica estadística* o *física estadística*) incluye conceptos de la *física cuántica*. Nos permite calcular las *magnitudes* y las *relaciones* en sistemas cuyos estados energéticos se pueden determinar, de primeros principios.





Administración

Conceptos en esta clase

Introducción a la termodinámica

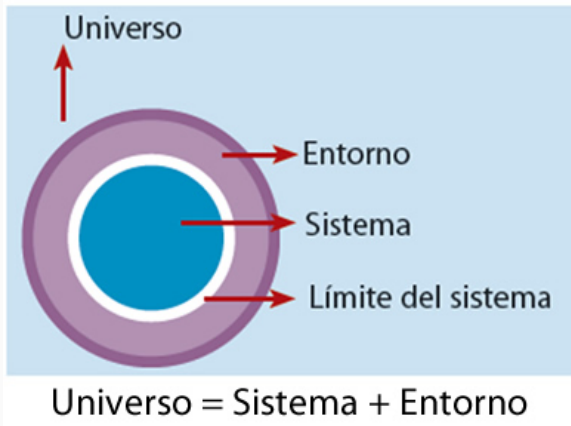
**Definiciones**

Equilibrio, temperatura y la ley cero

Temperatura empírica y termodinámica

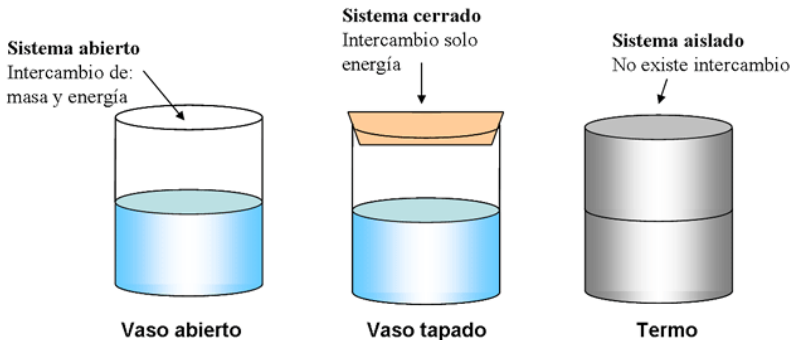
## Sistema, entorno, universo

Un **sistema** es cualquier región de interés, delimitada por la frontera entre el sistema y su **entorno**. El entorno está rodeado por el **universo**.



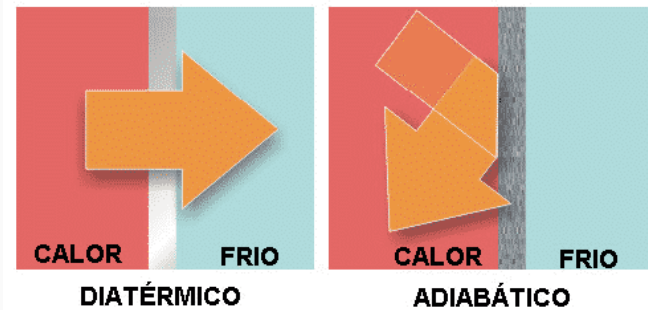
# Sistemas aislados, cerrados, abiertos

- Sistema **aislado**: no puede intercambiar energía con el entorno.
- Sistema **cerrado**: la materia no cruza los límites.
- Sistema **abierto**: un sistema que pueda intercambiar materia con el medio ambiente.



# Limites adiabáticos y diatérmicos

- Límite **adiabático**: la temperatura del sistema no cambia aunque hay una diferencia de temperatura con respecto al entorno (intercambio de calor).
- Límite **diatérmico**: opuesto de un límite adiabático.



# Estado de equilibrio

En un **estado de equilibrio** las propiedades físicas del sistema no cambian con el tiempo y son uniformes en todo el sistema. En el caso especial donde hay una separación de *fases* (sólido, líquido o vapor), el sistema está compuesto de porciones homogéneas, con propiedades uniformes en cada porción.

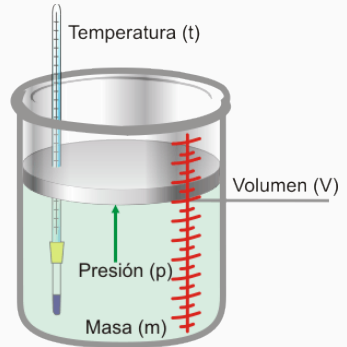


# Variables del estado

**Variables del estado (variables termodinámicas):** propiedades que se puede medir sin perturbar el sistema, y que caracterizan el estado de equilibrio.

Por ejemplo:

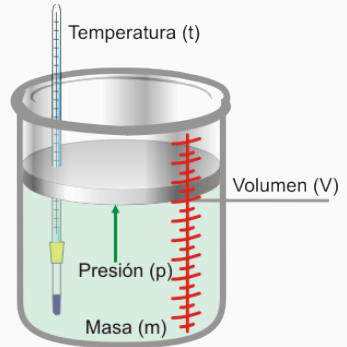
- Presión
- Volúmen
- Masa
- Temperatura (tenemos que definir temperatura!)



# Tipos de variables termodinámicas

Hay variables **extensivas** e **intensivas**.

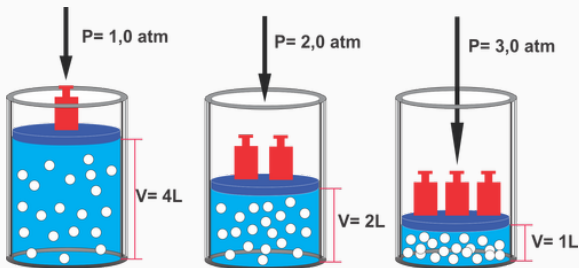
- Intensivas: independiente de la cantidad de materia, e.g. densidad  $\rho = M/V$ , temperatura  $T$ , presión  $P$ .
- Extensivas: masa  $M$ , energía interna  $U$ , volumen  $V$ .



Podemos convertir variables **extensivas** a **intensivas**, dividiendo por la cantidad de materia (expresada con masa o número de moles). Por ejemplo, volumen específico:  $v = V/M$ .

# Número de variables termodinámicas para definir un estado de equilibrio

En este curso consideramos principalmente (no exclusivamente) sistemas (sustancias) que necesitan dos (2) variables termodinámicas para definir su estado de equilibrio. Por ejemplo, para un gas, presión y volumen.

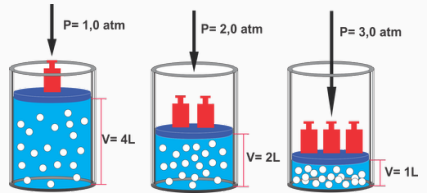




# Otras variables termodinámicas

Las variables **dependen del sistema**.

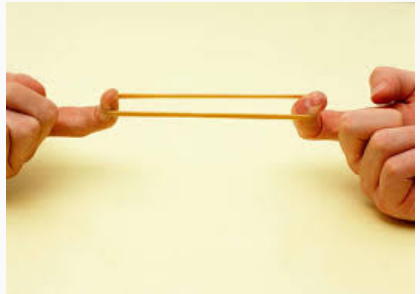
- Gas (o fluido): presión  $P$  y volumen  $V$ .



# Otras variables termodinámicas

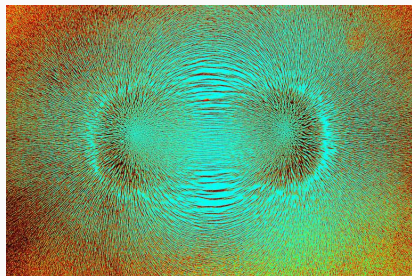
Las variables **dependen del sistema**.

- Gas (o fluido): presión  $P$  y volúmen  $V$ .
- Banda elástica: tensión  $\mathcal{F}$  y longitud  $L$ .



Las variables **dependen del sistema**.

- Gas (o fluido): presión  $P$  y volúmen  $V$ .
- Banda elástica: tensión  $\mathcal{F}$  y longitud  $L$ .
- Sistema magnético: magnetización  $\mathcal{M}$  e intensidad del campo magnético  $\mathcal{H}$ .



# Postulado principal de la termodinámica

Cualquier sistema aislado llega (eventualmente) a un estado de equilibrio.

Administración

Conceptos en esta clase

Introducción a la termodinámica

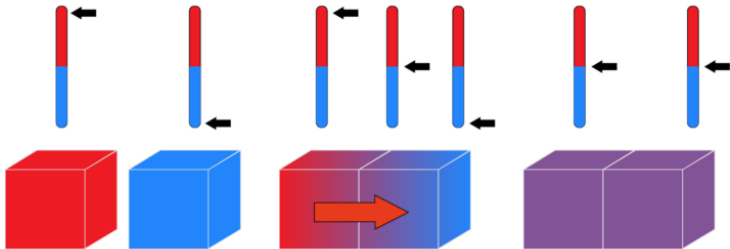
Definiciones

**Equilibrio, temperatura y la ley cero**

Temperatura empírica y termodinámica

## Equilibrio térmico

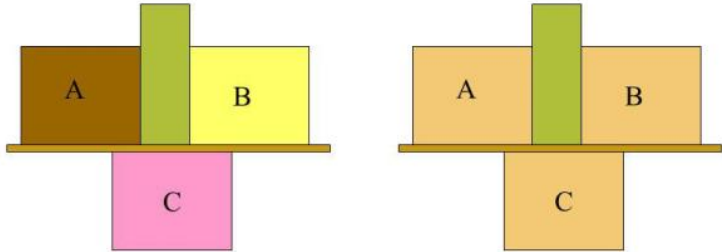
Dos objetos A y B (de igual o distinto material) en contacto térmico (pero aislado térmicamente del entorno) se alcanzan un estado final en el cual no se producen cambios en las propiedades observables. Están en un estado de **equilibrio térmico**.



# La ley cero de la termodinámica

## Ley Cero de la Termodinámica

*“Cuando dos sistemas A y B están en equilibrio térmico con un tercero C, A y B también están en equilibrio térmico entre si”*



**Sistema en equilibrio**

Como todas las leyes de la termodinámica, esta es una ley *empírica*.

# Existencia de la temperatura

- Un conjunto de sistemas, todos en equilibrio térmico entre sí, deben tener el mismo valor de alguna variable termodinámica.
- Llamamos esta variable la **temperatura termodinámica**  $T$ .
- La temperatura termodinámica es la propiedad que determina si un sistema estaría en equilibrio térmico con otros sistemas.



Para dos sistemas en equilibrio **termodinámico**:

- tienen la misma temperatura termodinámica (equilibrio térmico),
- no hay intercambios de materia (moles o masa),
- no hay reacciones químicas (equilibrio químico),
- no hay fuerzas desequilibradas (equilibrio mecánico),
- no hay flujo de carga eléctrica (equilibrio electromagnético).

Consideramos un fluido.

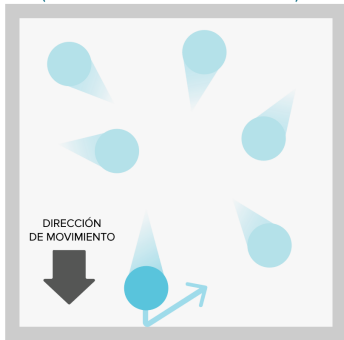
- Necesita dos variables termodinámicas ( $P$ ,  $V$ ) para especificar su estado de equilibrio.
- En el estado de equilibrio el fluido tiene una cierta temperatura termodinámica.
- Esta temperatura debe ser una función de las otras variables:  
 $T = T(P, V)$ .

La **ecuación de estado** es  $F(P, V, T) = 0$ .

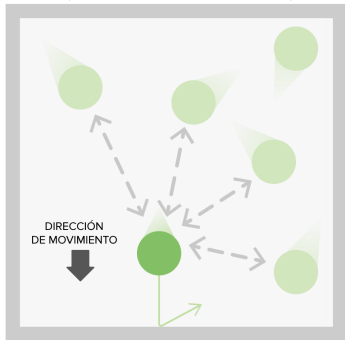
- Un **gas ideal** es un gas cuyos partículas interactúan solamente a través de colisiones perfectamente elásticas.
- Según los experimentos, a presiones muy bajas, todos los gases se comportan como un gas ideal.
- A presiones más altas, las partículas de los gases reales tienen distintos tipos de interacciones, así que NO son gases ideales!

# Gas ideal

Gas ideal  
(sin fuerzas intermoleculares)

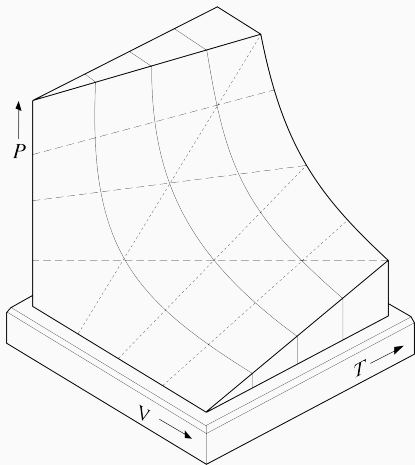


Gas real  
(con fuerzas de atracción)



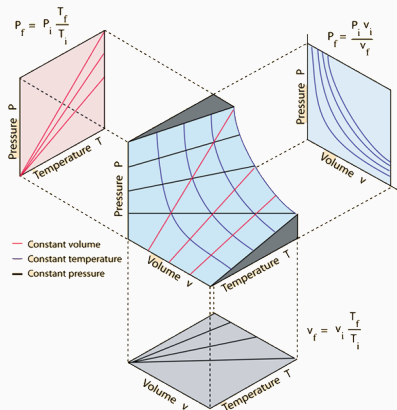
## Diagrama $PV$

- Superficie  $PVT$  de un gas ideal (definida por la ecuación de estado).



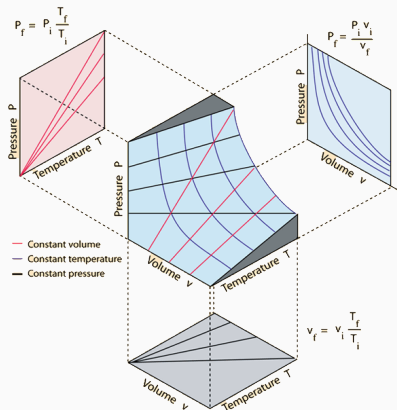
# Diagrama *PV*

- Superficie *PVT* de un gas ideal (definida por la ecuación de estado).
- Consideramos la proyección al plano *PV*.



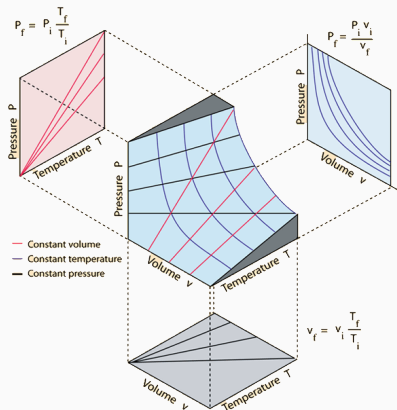
# Diagrama *PV*

- Superficie *PVT* de un gas ideal (definida por la ecuación de estado).
- Consideramos la proyección al plano *PV*.
- Una muestra de gas ideal (en equilibrio) a una cierta temperatura  $T$  tiene que tener valores de  $P$  y  $V$  que pertenecen a una de las líneas en la figura.



# Diagrama $PV$

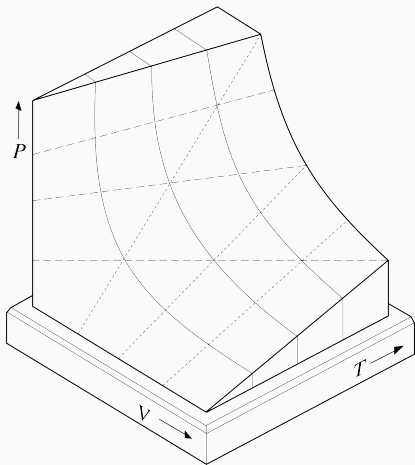
- Superficie  $PVT$  de un gas ideal (definida por la ecuación de estado).
- Consideramos la proyección al plano  $PV$ .
- Una muestra de gas ideal (en equilibrio) a una cierta temperatura  $T$  tiene que tener valores de  $P$  y  $V$  que pertenecen a una de las líneas en la figura.
- Estas líneas se llaman *isotérmicas*.





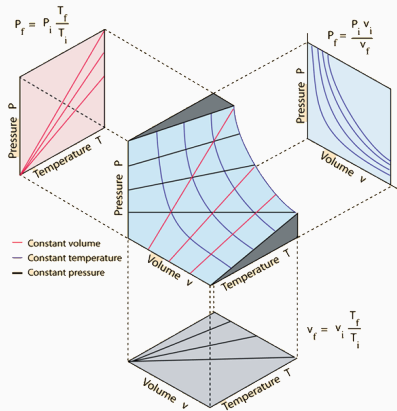
## Diagrama $PT$

- Ahora consideramos la proyección al plano  $PT$ .



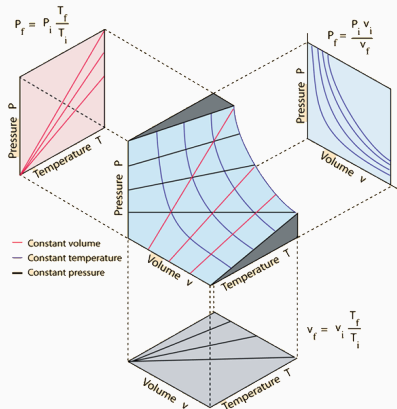
# Diagrama $PT$

- Ahora consideramos la proyección al plano  $PT$ .
- Una muestra de gas ideal (en equilibrio) a un cierto volumen  $V$  tiene que tener valores de  $P$  y  $T$  que pertenecen a una de las líneas en la figura.



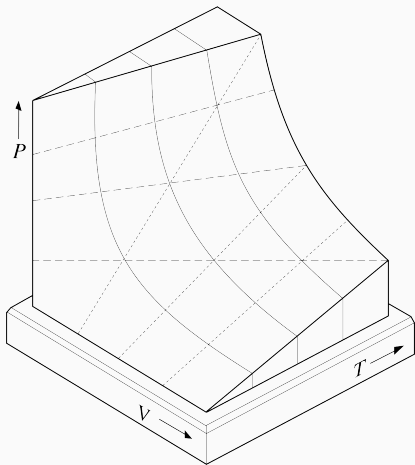
# Diagrama $PT$

- Ahora consideramos la proyección al plano  $PT$ .
- Una muestra de gas ideal (en equilibrio) a un cierto volumen  $V$  tiene que tener valores de  $P$  y  $T$  que pertenecen a una de las líneas en la figura.
- Estas líneas se llaman *isocóricas*.



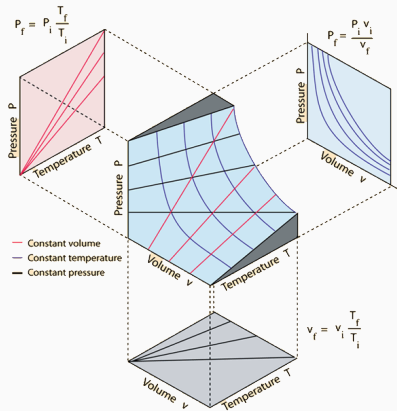
## Diagrama $TV$

- Ahora consideramos la proyección al plano  $TV$ .



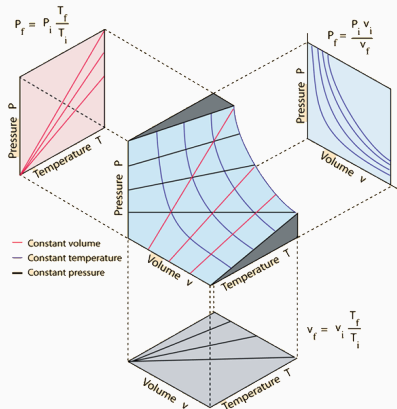
# Diagrama $TV$

- Ahora consideramos la proyección al plano  $TV$ .
- Una muestra de gas ideal (en equilibrio) a cierta presión  $P$  tiene que tener valores de  $V$  y  $T$  que pertenecen a una de las líneas en la figura.



# Diagrama $TV$

- Ahora consideramos la proyección al plano  $TV$ .
- Una muestra de gas ideal (en equilibrio) a cierta presión  $P$  tiene que tener valores de  $V$  y  $T$  que pertenecen a una de las líneas en la figura.
- Estas líneas se llaman *isobáricos*.



# Ecuación de estado de un gas ideal

La ecuación de estado de un gas ideal es:

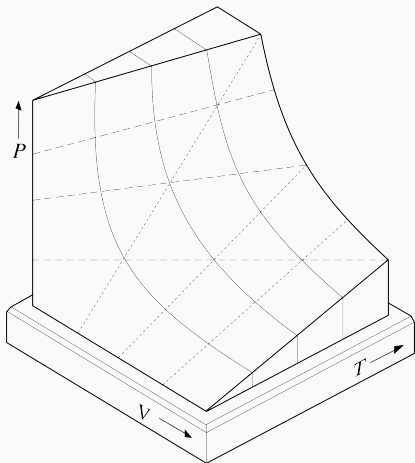
$$P_v = RT \quad PV = nRT$$

- $R = 8,3143 \times 10^3 \text{ J kilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
- $v = V/n$  (volumen molar específico,  $n$  es el número de moles de la sustancia)
- Hay  $N_A$  moléculas en 1 mol de una sustancia ( $N_A$  es la constante de Avogadro  $\sim 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

# Ecuación de estado de un gas ideal

La ecuación de estado de un gas ideal de nuevo:

$$PV - nRT = 0$$





Administración

Conceptos en esta clase

Introducción a la termodinámica

Definiciones

Equilibrio, temperatura y la ley cero

Temperatura empírica y termodinámica

# Temperatura empírica

**Termómetro:** aparato que posee una *propiedad termométrica* que varíe con la temperatura y se lea fácilmente. Con un termómetro podemos medir la temperatura **empírica**.



Termómetro de mercurio

# Temperatura empírica

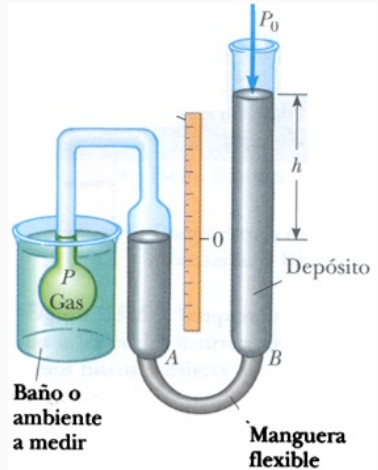
**Termómetro:** aparato que posee una *propiedad termométrica* que varíe con la temperatura y se lea fácilmente. Con un termómetro podemos medir la temperatura **empírica**.



Termómetro de resistencia

# Temperatura empírica

**Termómetro:** aparato que posee una *propiedad termométrica* que varíe con la temperatura y se lea fácilmente. Con un termómetro podemos medir la temperatura **empírica**.



Termómetro de gas a volumen constante

# Propiedad termométrica

Llamemos  $X$  el valor de cualquier propiedad termométrica, por ejemplo:

- Resistencia  $R$  de un termómetro de resistencia,
- Presión  $P$  de una masa fija de gas mantenido a volumen constante,
- Volumen  $V$  del mercurio en el tubo de un termómetro de mercurio).

## Temperatura empírica

Llamemos  $\theta$  la *temperatura empírica* del termómetro. Tenemos que inventar una escala de temperatura para dar valores a  $\theta$ .

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{X_2}{X_1}. \quad (1)$$

- Elegimos un *punto fijo patrón* arbitrario.
- Por convención se usa el *punto triple del agua*  $\theta_3$ : la temperatura donde coexisten en equilibrio el hielo, el agua líquida y el vapor de agua.
- El valor correspondiente de la propiedad termométrica es  $X_3$ .

## Relación entre la propiedad termométrica y la temperatura empírica

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{X}{X_3}, \quad \theta = \theta_3 \frac{X}{X_3}. \quad (2)$$

## Problema con el uso de propiedades termométricas

La relación entre la propiedad termométrica y la temperatura es distinta para distintos termómetros. Por lo tanto, dos termómetros diferentes que ocupan el mismo punto fijo patrón, concuerdan en ese punto, pero no en otros puntos.



## Temperatura empírica del gas a volumen constante

- Los termómetros de gas a volumen constante concuerdan mejor cuanto más baja es la presión  $P_3$  en el punto triple, no importa el gas que usan.
- Concuerdan exactamente cuando sus lecturas se extrapolan a la presión nula.
- Por lo tanto, definiremos la *temperatura empírica del gas* como

$$\theta_g = \theta_3 \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)_V \quad (3)$$

## Elección de una escala de temperatura empírica del gas

Temperatura empírica del vapor y del hielo:  $\theta_v$  y  $\theta_h$ . Definimos la escala tal que hay 100 grados entre estas temperaturas:

$$\theta_v - \theta_h = 100. \quad (4)$$

Entonces:

$$\frac{\theta_v}{\theta_h} = \left( \frac{P_v}{P_h} \right)_v \quad (5)$$

$$\theta_h = \frac{100 P_h}{P_v - P_h} = \frac{100}{(P_v/P_h) - 1}. \quad (6)$$

## Elección de una escala de temperatura empírica del gas

El mejor valor experimental de la relación  $P_v/P_h$  resulta ser 1,3661.

$$\theta_h = \frac{100}{1,3661 - 1} = 273,15 \text{ grados.} \quad (7)$$

Experimentalmente se encuentra que la temperatura del punto triple  $\theta_3$  es 0,01 grados superior a la del punto del hielo:

$$\theta_3 = 273,16 \text{ grados.} \quad (8)$$

## Elección de una escala de temperatura empírica del gas

Con objeto de que las temperaturas basadas en un simple punto fijo estén de acuerdo con las basadas en los dos puntos fijos (vapor y hielo), se le asigna el valor

$$\theta_3 \equiv 273,16 \text{ grados (exactamente)}. \quad (9)$$

Por tanto

$$\theta_g = 273,16 \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)_V. \quad (10)$$

# La escala de temperatura empírica: Kelvin

La unidad de temperatura es 1 kelvin (K).

William Thomson, Lord Kelvin, físico escocés (1824-1907)

- Veremos más tarde la definición de la **temperatura termodinámica** sobre la base de la segunda ley de la termodinámica.
- La temperatura termodinámica coincide con la temperatura empírica del gas a volumen constante, extrapolada a presión nula.

La temperatura Celsius (Anders Celsius, astrónomo sueco 1701-1744) se define por la ecuación

$$t = T - T_h \quad (11)$$

donde  $T_h$  es la temperatura termodinámica del punto del hielo, 273,15 K.

## Otras escalas de temperatura

Las escalas Rankine (ingeniero escocés 1820-1872) y Fahrenheit (físico alemán 1686-1736) están relacionadas del mismo modo que las escalas Kelvin y Celsius. La temperatura en rankines es:

$$1 \text{ R} = \frac{5}{9} \text{ Kelvin (exactamente)} \quad (12)$$

y la temperatura Fahrenheit se define por

$$t = T - 459,67 \text{ R} \quad (13)$$

en donde  $T$  es la temperatura termodinámica expresada en rankines. En el punto de hielo  $t = 32,00^\circ\text{F}$ , y el punto de vapor  $t = 212,00^\circ\text{F}$ .

# Resumen de la clase 1

- Termodinámica clásica da relaciones entre las variables termodinámicas.



# Resumen de la clase 1

- Termodinámica clásica da relaciones entre las variables termodinámicas.
- Estado de equilibrio (termodinámico): todas las variables termodinámicas toman valores únicos en cada parte homogénea del sistema.

# Resumen de la clase 1

- Termodinámica clásica da relaciones entre las variables termodinámicas.
- Estado de equilibrio (termodinámico): todas las variables termodinámicas toman valores únicos en cada parte homogénea del sistema.
- Ecuación de estado: relación matemática entre todas las variables termodinámicas que definen el estado de equilibrio.

# Resumen de la clase 1

- Termodinámica clásica da relaciones entre las variables termodinámicas.
- Estado de equilibrio (termodinámico): todas las variables termodinámicas toman valores únicos en cada parte homogénea del sistema.
- Ecuación de estado: relación matemática entre todas las variables termodinámicas que definen el estado de equilibrio.
- **La ley cero:** el equilibrio térmico es una relación transitiva entre todos los sistemas termodinámicos.

# Resumen de la clase 1

- Termodinámica clásica da relaciones entre las variables termodinámicas.
- Estado de equilibrio (termodinámico): todas las variables termodinámicas toman valores únicos en cada parte homogénea del sistema.
- Ecuación de estado: relación matemática entre todas las variables termodinámicas que definen el estado de equilibrio.
- **La ley cero**: el equilibrio térmico es una relación transitiva entre todos los sistemas termodinámicos.
- La ley cero **implica** la existencia de una cantidad que llamamos **temperatura termodinámica**.

- La **temperatura empírica** se base en la propiedad termométrica de una sustancia (termómetro). Distintos termómetros dan distintas mediciones de temperatura empírica (ya que usan distantas propiedades termométricas y distintas sustancias).

## Resumen de la clase 1

- La **temperatura empírica** se base en la propiedad termométrica de una sustancia (termómetro). Distintos termómetros dan distintas mediciones de temperatura empírica (ya que usan distantas propiedades termométricas y distintas sustancias).
- Los termómetros de gas a volumen constante (en el límite de presión nula) concuerdan en sus mediciones de esa temperatura empírica (no importa el gas que usan).

# Resumen de la clase 1

- La **temperatura empírica** se base en la propiedad termométrica de una sustancia (termómetro). Distintos termómetros dan distintas mediciones de temperatura empírica (ya que usan distantas propiedades termométricas y distintas sustancias).
- Los termómetros de gas a volumen constante (en el límite de presión nula) concuerdan en sus mediciones de esa temperatura empírica (no importa el gas que usan).
- La escala para medir la temperatura empírica del gas se llama **Kelvin**.

# Resumen de la clase 1

- La **temperatura empírica** se base en la propiedad termométrica de una sustancia (termómetro). Distintos termómetros dan distintas mediciones de temperatura empírica (ya que usan distantas propiedades termométricas y distintas sustancias).
- Los termómetros de gas a volumen constante (en el límite de presión nula) concuerdan en sus mediciones de esa temperatura empírica (no importa el gas que usan).
- La escala para medir la temperatura empírica del gas se llama **Kelvin**.
- Las escalas Celsius, Fahrenheit y Rankine están relacionadas con la escala de Kelvin a través de ecuaciones simples.