

# Termodinámica

La termodinámica estudia las transferencias de calor y trabajos asociados. Consta de tres leyes fundamentales:

- Ley 0(Definición de Temperatura)
- Primera Ley(Conservación de la energía)
- Segunda ley (Crecimiento de la Entropía)

Es posible entender las causas microscópicas de estas tres leyes en el marco de la Mecánica Estadística

## Temperatura

Por experiencia se sabe que muchas propiedades físicas de los cuerpos cambian si los calentamos. Por ejemplo el volumen de una columna de Mercurio aumenta al aplicarle una llama. Con esta observación podemos construir un termómetro elemental que nos permite especificar cuando dos objetos tienen dos temperaturas distintas. (Si pongo en contacto un objeto con el termómetro elemental y espero un tiempo suficiente la columna de Mercurio se estabilizará. Esto define la temperatura del objeto. Naturalmente se supone que el objeto+termómetro están aislados del resto del Universo.)

Para definir temperatura necesitamos introducir dos conceptos básicos:

Contacto térmico

Equilibrio térmico

Dos sistemas físicos están en contacto térmico cuando es posible el intercambio de calor entre ellos. Daremos una definición cuantitativa del calor cuando estudiemos la Primera Ley. Por ahora basta decir que el calor es la forma de energía que se intercambia entre los dos sistemas debido a una diferencia de temperatura entre ellos.

Dos sistemas están en equilibrio térmico cuando, estando en contacto térmico, ya no intercambian energía en forma de calor. Veremos que esto implica que las temperaturas de los dos sistemas son iguales.

Consideremos tres objetos, A,B,C, donde C es un termómetro. Pongo A en contacto térmico con C y espero hasta lograr el equilibrio térmico. Leo la altura del termómetro. Luego hago lo mismo con B. Si las dos lecturas en C coinciden, entonces A y B están en equilibrio térmico. Esto da lugar a la:

**Ley Cero de la Termodinámica:** Si A y B están en equilibrio térmico con C, entonces A está en equilibrio térmico con B. Note que esto define una relación de equivalencia en el conjunto de Sistemas Físicos. La propiedad que iguala a los sistemas en equilibrio térmico se llama temperatura. Podemos decir ahora que:

- Si A y B tienen la misma temperatura están en equilibrio térmico.
- Si A y B tienen temperaturas diferentes, no están en equilibrio térmico.

## Escalas de Temperatura

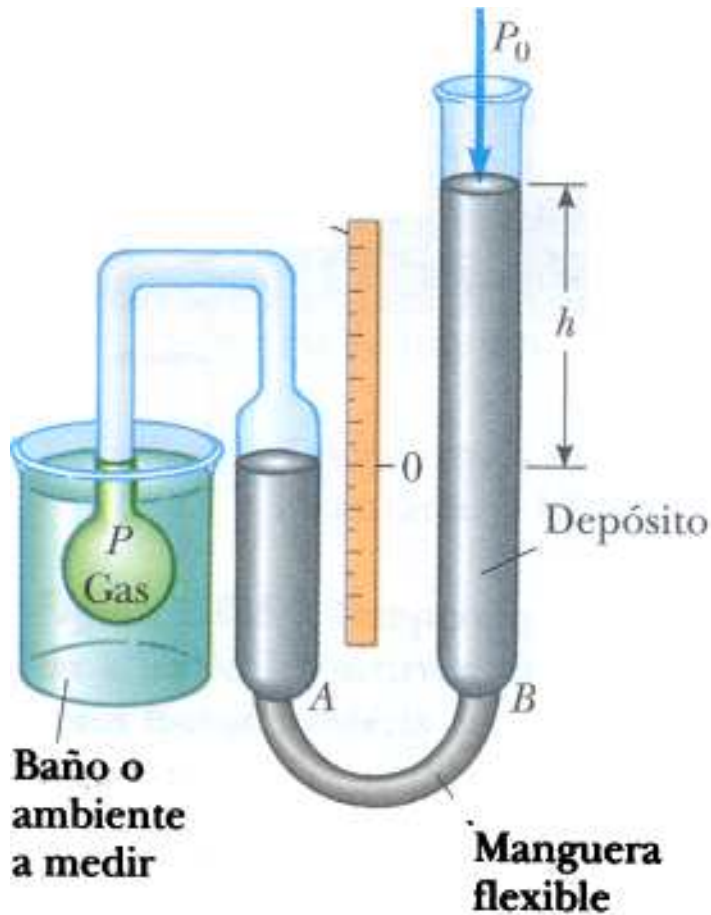
-0° Celsius: Punto de congelamiento del agua: Agua y hielo en equilibrio térmico a la presión de una atmósfera.

- 100° Celsius: Punto de ebullición del agua: Agua y vapor en equilibrio térmico a una atmósfera.

La escala se divide en 100 partes iguales, cada una corresponde a 1°Celsius.

## El termómetro de gas a volumen constante

Las lecturas de temperatura en un termómetro de gas son casi independientes de la sustancia utilizada, para bajas densidades y presiones (gas ideal). La propiedad que define la temperatura es el cambio de presión con la temperatura.



**Figura 19.2** Un termómetro de gas a volumen constante mide la presión del gas contenido en el frasco inmerso en el baño. El volumen del gas en el frasco se mantiene constante al elevar o bajar el depósito  $B$  para mantener constante el nivel del mercurio en la columna  $A$ .

### Escala absoluta de temperatura

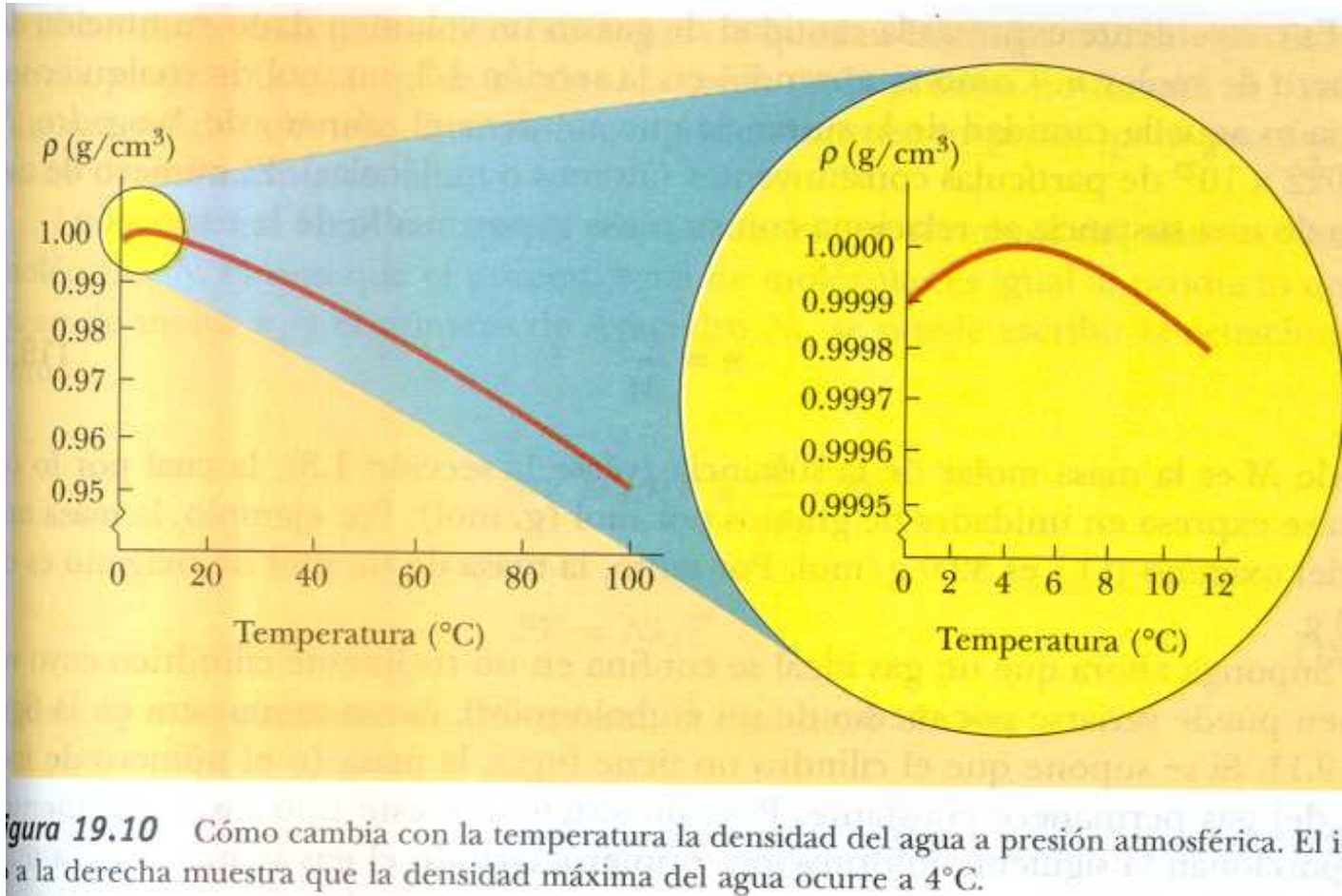
Se hace un gráfico  $P$  versus  $T$ (Celsius) y se extrapola a  $P$  nulo. Se obtiene  $T$ (Celsius)=-273.15. A esta temperatura el gas tiene presión cero. Se llama el cero absoluto de temperatura. Así se introduce la escala absoluta de temperatura, que se mide en grados Kelvin (K):

$$T = T_c + 273.15$$

A partir de 1954 se usa como referencia el punto triple del agua: En este punto coexisten el gas, el líquido y el sólido. Se da para una única presión y temperatura:  $T_3 = 273.16K$  , presión=4.58mm de Hg.

### Insólita propiedad del agua

La curva de densidad versus temperatura del agua tiene un máximo para 4° Celsius ( $1000\text{kg}/\text{m}^3$ ). Esta notable propiedad hace que el agua se congele en la superficie primero(el hielo flota) mientras el agua del fondo sigue cercana a 4° C. De no ser esto así desaparecería la vida en el mar.



### Ecuación de Estado del gas ideal

Todos los gases a baja presión y densidad comparten las mismas propiedades físicas (gas ideal)

Para describirlas definamos la cantidad de gas en número de moles.

Un mol de cualquier sustancia contiene el número de Avogadro de átomos o moléculas.  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  . El número de moles  $n$  es:

$$n = \frac{m}{M}$$

donde M es la masa molar(g/mol).

La ecuación de estado del gas ideal es:

$$PV = nRT$$

T es la temperatura absoluta y R es una constante, llamada la constante universal de los gases,  $R = 8.315 \frac{J}{mol K}$ . P (presión) se mide en Pascales ( $1 Pa = 1 N/m^2$ ) V (volumen) se miden en  $m^3$ .

Si la expresión se expresa en atmósferas y V en litros se tiene  $R = 0.08214 \frac{L \cdot atm}{mol K}$ . Por lo tanto el volumen ocupado por 1 mol de cualquier gas a  $0^\circ C$  y 1 atm es de 22.4 L.

Si N es el número de moléculas en el volumen V se tiene que:

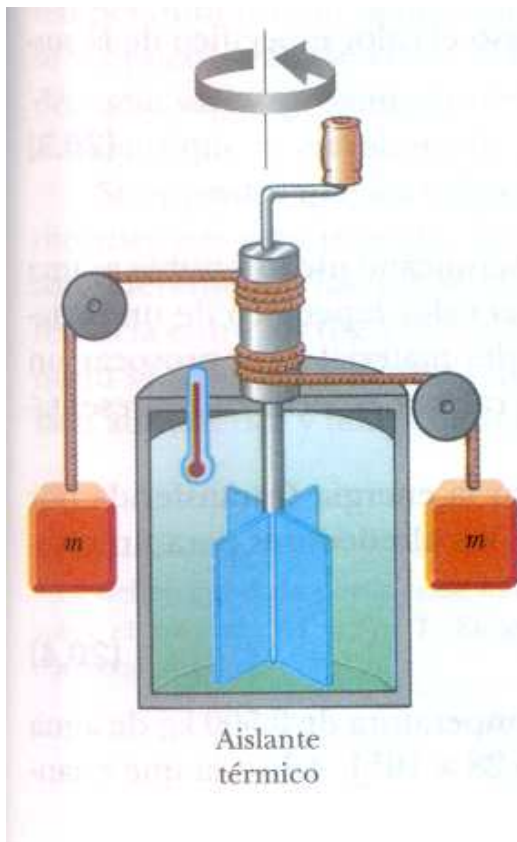
$$PV = Nk_B T$$

donde  $k_B = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} J/K$  es la constante de Boltzmann.

## El Equivalente mecánico del calor

A comienzos del siglo XIX la gente estaba interesada en mejorar la eficiencia de las máquinas de vapor y de los cañones. Un hecho evidente era que después de algunos disparos los cañones se recalentaban hasta tal punto que se volvían inservibles. Esto llevó a la observación que debía existir una conexión entre las fuerzas mecánicas y químicas involucradas en el disparo y el "calórico" como se llamaba el calor en esa época.

Fue Joule quien estableció la relación precisa entre energía mecánica y calor.



**Figura 20.1** El experimento de Joule para determinar el equivalente mecánico del calor. Los bloques que caen hacen rotar las espas, provocando que la temperatura del agua se incremente.

El calor es transferencia de energía debido a diferencias de temperatura. En este contexto se introduce la caloría:

Una caloría es el calor que se necesita transferir a un gramo de agua, para cambiar su temperatura de 14.5 a 15.5 grados Celsius

Se tiene además:  $1\text{Cal}=1000\text{ cal}$ .

Joule utilizando una rueda con paletas conectada a un conjunto de poleas con pesos en sus extremos pudo mostrar una relación precisa entre la energía mecánica de los pesos en las poleas y el aumento de temperatura del agua en el recipiente, debido a la rotación de las paletas. Esto da:

$$1\text{ cal}= 4.186\text{ J}$$

## Capacidad calorífica y Calor específico

La capacidad calorífica ( $C$ ) de una muestra se define como la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de esa muestra en  $1^\circ\text{C}$ .

Por lo tanto si una cantidad de calor  $Q$  produce un cambio  $\Delta T$  en la temperatura de una sustancia se tiene:

$$Q = C \Delta T$$

El calor específico es la capacidad calorífica por unidad de masa

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

NOTA: En general  $c(T)$ , por lo tanto:

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT$$

**CONVENCION:**  $Q$  es positivo si fluye calor hacia el sistema.  $Q$  es negativo si el sistema cede calor.

El calor específico depende de las condiciones externas. Para gases el calor específico a presión constante ( $c_P$ ) es diferente del calor específico a volumen constante ( $c_V$ ). Para líquidos y sólidos no hay gran diferencia entre los dos.

**TABLA 20.1 Calores específicos de algunas sustancias a 25°C y presión atmosférica**

Sustancia	Calor específico $c$	
	J/kg · °C	cal/g · °C
<b>Sólidos elementales</b>		
Aluminio	900	0.215
Berilio	1 830	0.436
Cadmio	230	0.055
Cobre	387	0.092 4
Germanio	322	0.077
Oro	129	0.030 8
Hierro	448	0.107
Plomo	128	0.030 5
Silicio	703	0.168
Plata	234	0.056
<b>Otros sólidos</b>		
Latón	380	0.092
Vidrio	837	0.200
Hielo (-5°C)	2 090	0.50
Mármol	860	0.21
Madera	1 700	0.41
<b>Líquidos</b>		
Alcohol (etílico)	2 400	0.58
Mercurio	140	0.033
Agua (15°C)	4 186	1.00
<b>Gas</b>		
Vapor (100°C)	2 010	0.48

## Calorimetría

Una técnica para medir el calor específico de una sustancia X consiste en calentar una muestra hasta una temperatura conocida  $T_x$ , colocarla en un recipiente con agua de masa conocida  $m_a$  y temperatura menor  $T_a < T_x$ , medir la temperatura del sistema después de alcanzado el equilibrio.

Como el trabajo realizado es despreciable, la conservación de la energía implica:

$$Q_x = -Q_a$$

Note que la convención de los signos implica el signo - en el lado derecho de esta ecuación (El agua absorbe calor).

Sea  $m_x$  la masa de la sustancia X.

Se tiene:

$$m_x c_x (T_f - T_x) = -m_a c_a (T_f - T_a)$$

Esto es:

$$c_x = \frac{m_a c_a (T_f - T_a)}{m_x (T_x - T_f)}$$

## Calor Latente

Cuando hay transferencia de calor sin cambio de temperatura (como en una transición de fase) se habla de calor latente  $L$ .

La cantidad de calor  $Q$  necesaria para cambiar la fase de una masa  $m$  de una sustancia pura es:

$$Q = mL$$

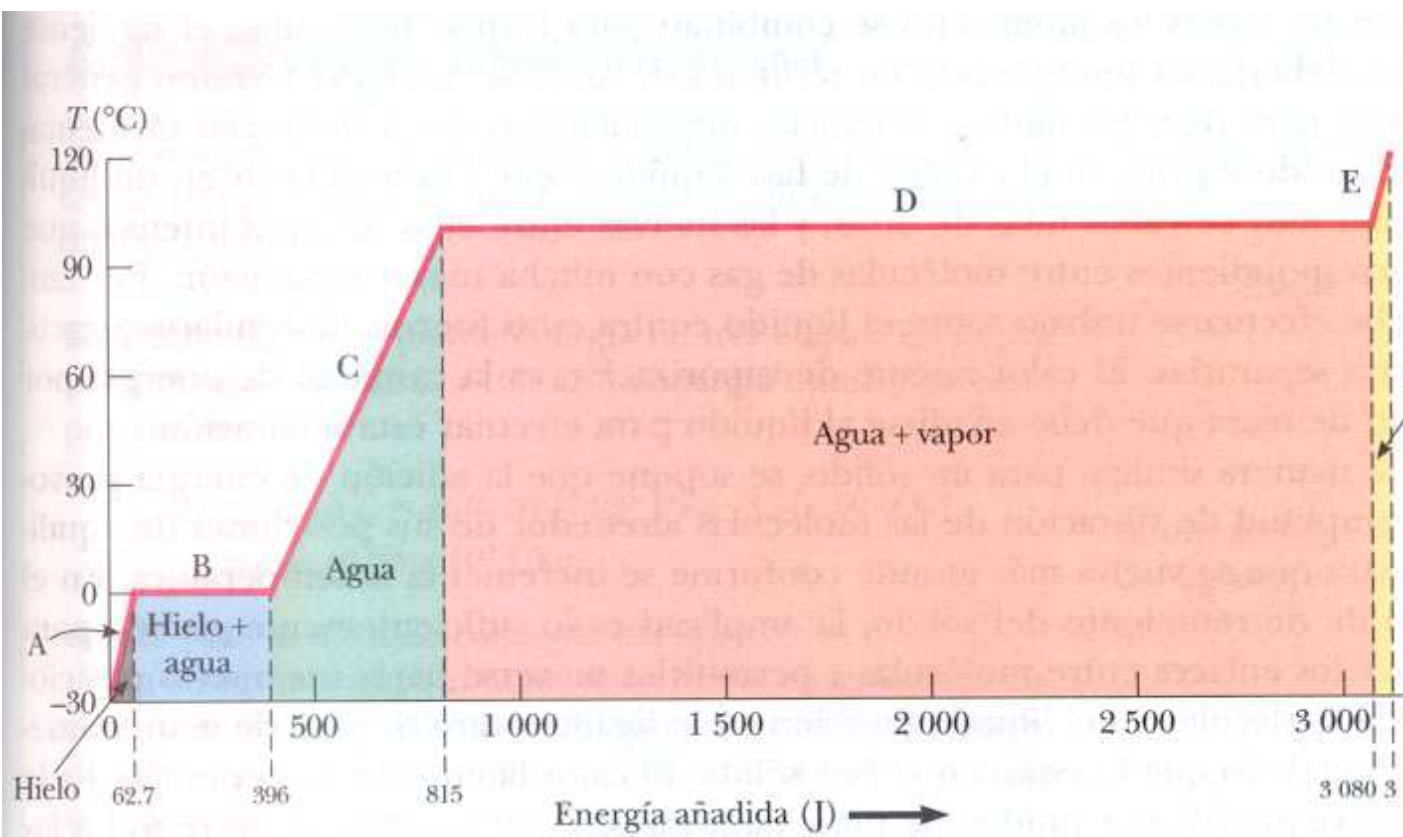
Calor latente de fusión  $L_f$ : Cambio de fase de sólido a líquido.

Calor latente de vaporización  $L_v$ : Cambio de fase de líquido a gas.

**TABLA 20.2** Calores latentes de fusión y vaporización

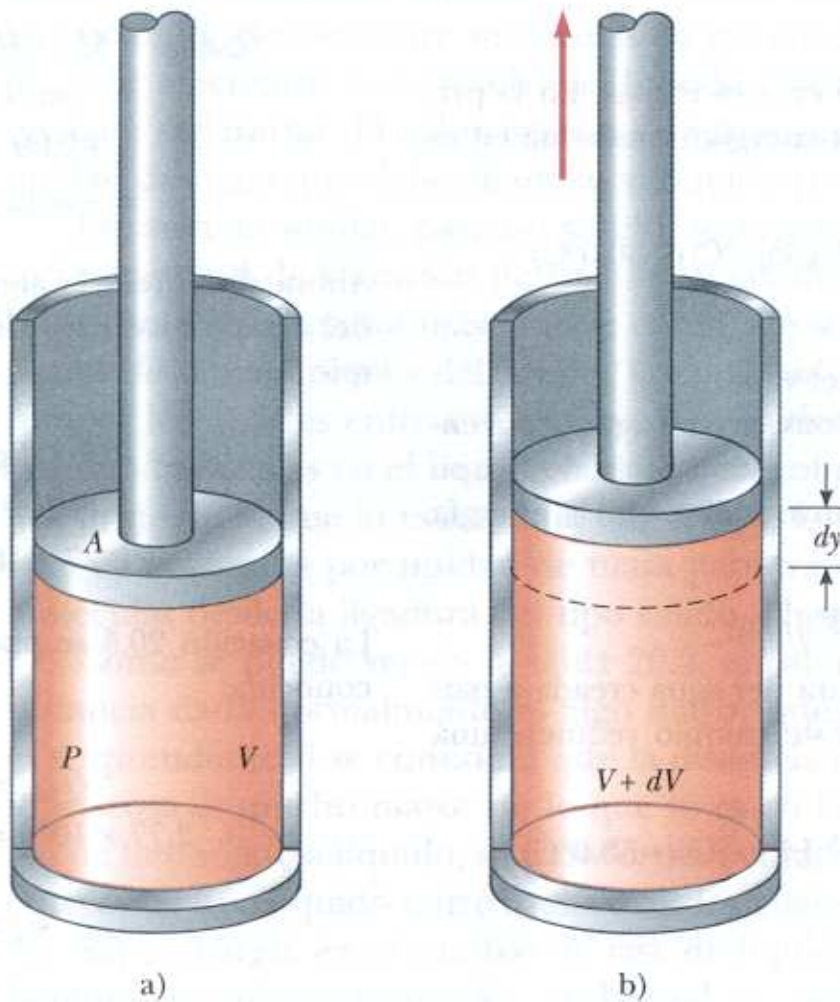
Sustancia	Punto de fusión (°C)	Calor latente de fusión (J/kg)	Punto de ebullición (°C)	Calor de vaporización (J/kg)
Helio	-269.65	$5.23 \times 10^3$	-268.93	2.09
Nitrógeno	-209.97	$2.55 \times 10^4$	-195.81	2.01
Oxígeno	-218.79	$1.38 \times 10^4$	-182.97	2.13
Alcohol etílico	-114	$1.04 \times 10^5$	78	8.54
Agua	0.00	$3.33 \times 10^5$	100.00	2.26
Azufre	119	$3.81 \times 10^4$	444.60	3.26
Plomo	327.3	$2.45 \times 10^4$	1 750	8.70
Aluminio	660	$3.97 \times 10^5$	2 450	1.14
Plata	960.80	$8.82 \times 10^4$	2 193	2.33
Oro	1 063.00	$6.44 \times 10^4$	2 660	1.58
Cobre	1 083	$1.34 \times 10^5$	1 187	5.06





**Figura 20.2** Una gráfica de temperatura *versus* energía añadida cuando 1.00 g de hielo inicia te a  $-30.0^{\circ}\text{C}$  se convierte en vapor a  $120.0^{\circ}\text{C}$ .

## Trabajo y Calor



**Figura 20.3** El gas contenido en un cilindro a presión  $P$  realiza un trabajo sobre un émbolo móvil conforme se expande desde un volumen  $V$  a un volumen  $V + dV$ .

Consideremos un gas contenido en un recipiente cilíndrico de área transversal  $A$ , con un émbolo. Al expandirse el gas hace un trabajo sobre el émbolo dado por

$$dW = PdV$$

Si el gas se expande desde un volumen  $V_i$  a un volumen  $V_f$  cuasi-estáticamente: es decir tan lentamente que cada estado intermedio puede considerarse un estado de equilibrio, se tiene:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

Esto representa el área bajo la curva  $P(V)$  en un diagrama  $P$ - $V$ .

**CONVENCION:**  $W > 0$  Trabajo hecho por el sistema;  $W < 0$  Trabajo hecho sobre el sistema.

El trabajo depende de los estados intermedios para ir de  $i \rightarrow f$  y no solamente de  $i$  y  $f$ .