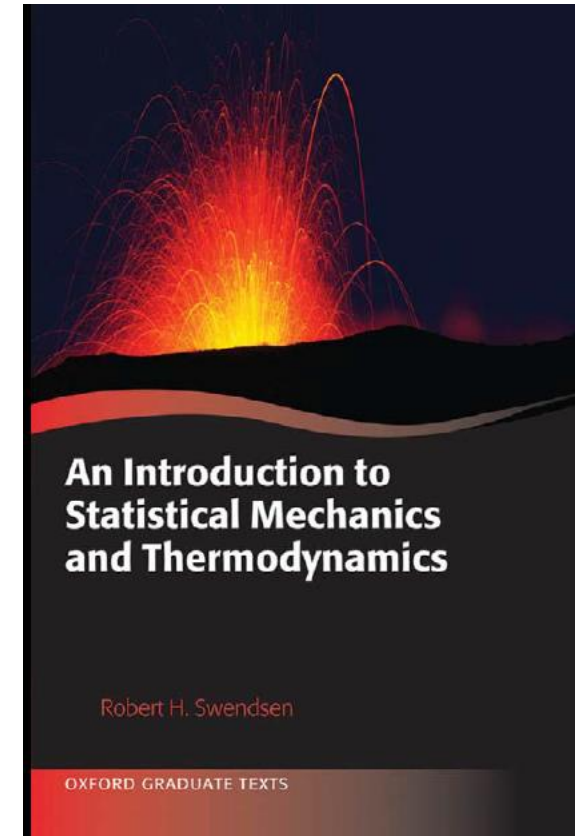
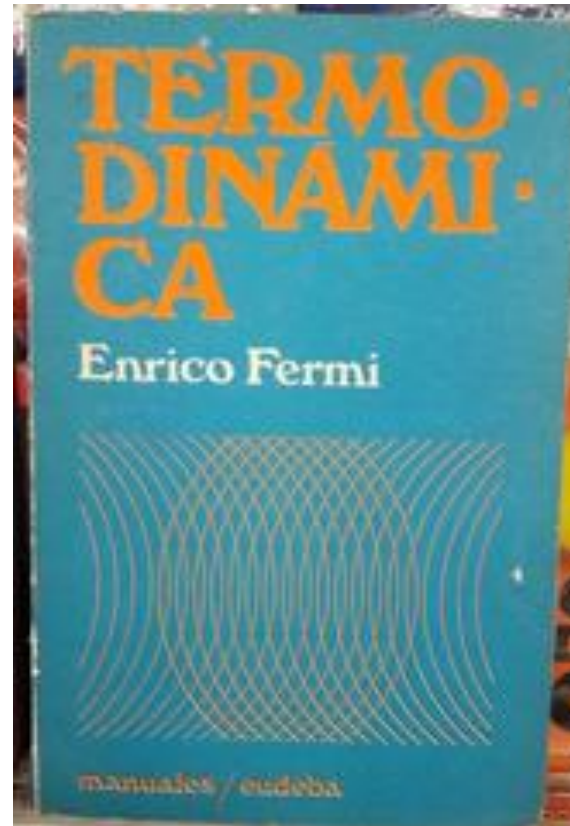


Bibliografía

- **Termodinámica:** Fermi (inductivo, fenomenológico, experimentos), Callen (postulados), Swendsen



Clase 1

¿Que es la termodinámica?

Es el estudio de la energía y sus transformaciones. Podemos decir que toda la termodinámica está contenida en dos leyes...*Understanding Thermodynamics*. H. C. Van Wess.

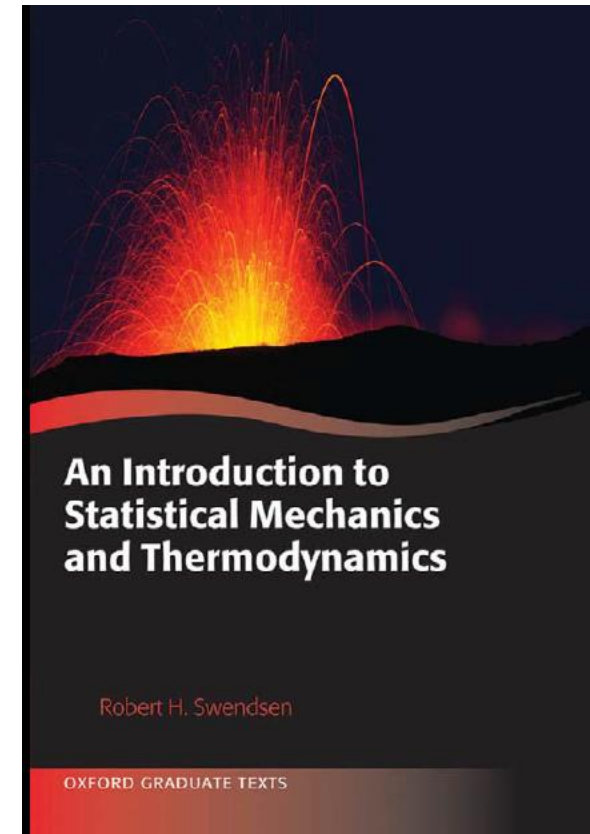
La termodinámica es el estudio de las consecuencias macroscópicas de las innumerables coordenadas atómicas que en virtud del promedio estadístico no aparecen explícitamente en la descripción macroscópica de un sistema dado. *Termodinámica*. H. B. Callen.

La termodinámica se ocupa de la relación entre calor y trabajo....La termodinámica no formula hipótesis sobre la estructura de la materia. Es una ciencia experimental o empírica. *Termodinámica*. Sears

The ideas and methods of thermal physics differ from those of other branches of physics. Thermodynamics and statistical mechanics each require their own particular ways of thinking. Studying thermal physics is not about memorizing formulas; it is about gaining a new understanding of the world.

La termodinámica busca explicaciones de las propiedades de los objetos macroscópicos donde macroscópico es:

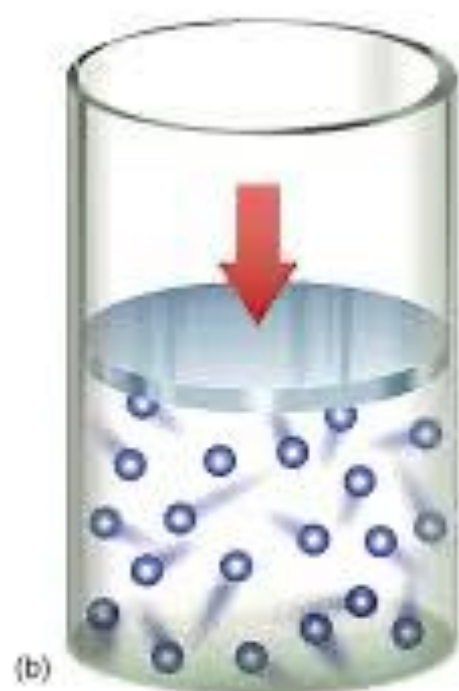
- 1) Objeto macroscópico es aquel constituido por muchas partículas
- 2) Las mediciones macroscópicas tienen resolución limitada.



¿Por qué podemos hacer una descripción macroscópica?

Diferentes escalas temporales de las variaciones de variables macro y micro.

Mecánica vs. termodinámica



1 m³ de gas a presión atmosférica y temperatura ambiente tiene 2.4×10^{25} moléculas entonces es necesario 1.4×10^{26} variables y resolver sus ec. de Newton: IMPOSIBLE!!!

Un poco de historia...

10-70 Ac Heron de Alejandria primera maquina termica.

1824 Carnot limitaciones de transformaciones termodinamicas.

1842 J. Von Mayer Equivalencia calor trabajo (primera ley).

1850 Rudolf Clausius establece la segunda ley de la termodinámica. 15 años despues inventa el concepto de entropía

1844-1906 Ludwing Boltzman, con el nace la mecánica estadística

Algunos aspectos básicos:

- Sistemas termodinámicos
- Estado de un sistema (variables de estado)
- Transformaciones o procesos
- Equilibrio termodinámico

Sistemas termodinámicos: se refiere a una cantidad de materia definida y limitada a una superficie cerrada.

Transformaciones o procesos: toda variación de las coordenadas termodinámicas se denominan transformación o proceso.

Estado de un sistema y variables de estado: La especificación de un sistema termodinámico depende en cierta forma de su naturaleza. El estado de un gas en un cilindro queda determinado cuando sabemos su presión, temperatura, volumen y masa. Las cantidades cuyos valores determinan el sistema se llaman 'coordenadas termodinámicas' o variables de estado. La termodinámica se ocupa principalmente de sistemas que se hallan en equilibrio termodinámico.

Temperatura y termometría

¿Que es la temperatura?

Tenemos la sensación intuitiva (a veces engañosa) de que algo está “frío” o “caliente”

Pero....necesitamos algo más objetivo

Este ingrediente "objetivo" lo sacamos de una observación común:

Dos objetos a distintas temperaturas puestos en contacto alcanzan una temperatura intermedia común.

- Los objetos en contacto térmico intercambian energía (uno la pierde, otro la gana)
- Y se alcanza el equilibrio térmico (llegan a la misma temperatura)

Equilibrio térmico:

La posibilidad de intercambiar calor entre dos sistemas introduce un nuevo concepto de equilibrio mutuo, es decir, que dos sistemas estén en equilibrio cuando intercambian calor pero no trabajo. Eso permite introducir el concepto de temperatura como la magnitud que tienen en común todos los sistemas que están en equilibrio entre sí. La existencia de la propiedad intensiva temperatura constituye la Ley Cero de la Termodinámica.

Podemos definir la temperatura como la propiedad que comparten todos los objetos en equilibrio térmico

y redefinir el equilibrio térmico como el estado de igual temperatura

El termómetro es ese objeto que nos sirve de patrón comparador.

Ley cero:

Si un cuerpo A se encuentra a la misma temperatura que un cuerpo B y este tiene la misma temperatura que un cuerpo C entonces los tres están en equilibrio térmico es decir tiene la misma temperatura.

Aplicaciones de la Ley cero: la termometría

Termometría

Escalas de temperatura:

- **Propiedad termométricas:** prop. Física que varia con la T.
Ejemplos: resistencia electrica de los metales, dilatación o variacion de dimensiones de un cuerpo
- ¿Como se crea una escala de temperatura?
 1. Tenemos que saber la relación entre la propiedad y la temperatura.
 2. La propiedad termométrica debe se suficientemente sensible para detectar pequeños cambios térmicos.
 3. El rango de temperatura accesible debe ser suficientemente grande.

¿Cómo establecemos ese patrón comparador?

Se utilizan propiedades físicas que cambian de forma conocida con la temperatura (propiedad termométrica)

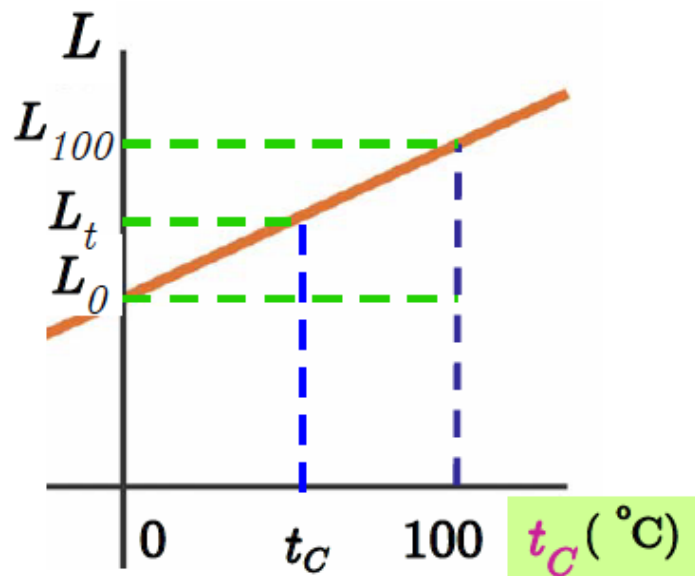
El ejemplo más corriente es el termómetro de mercurio. La propiedad que se utiliza es la dilatación del mercurio. El mercurio encerrado en una columna de sección conocida se dilata y su longitud se utiliza para medir la temperatura.



1) Se establece la escala termométrica: se eligen dos puntos o entornos de temperatura constante (p.e. fusión hielo, vaporización de agua), y se les asignan arbitrariamente las temperaturas superior e inferior de la escala. En el caso de la escala Celsius el punto de fusión del hielo es el 0 y 100 la vaporización de agua.

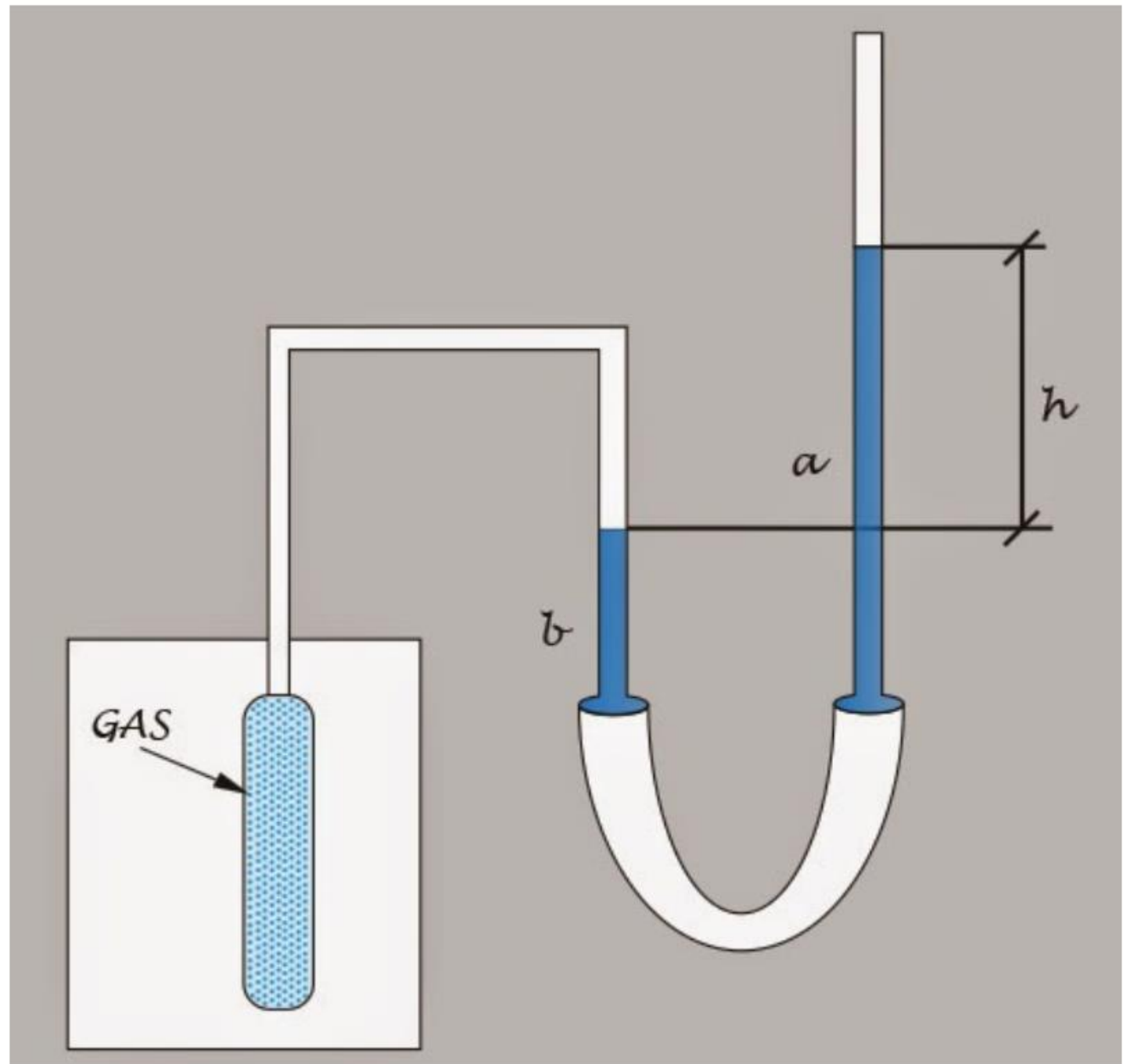
2) Se pone en contacto térmico el termómetro con ambos entornos. La propiedad utilizada (en este caso, la longitud de la columna) variará, marcando los dos extremos físicos de la escala.

3) se traza una "curva de calibración", para obtener (por interpolación o extrapolación) la temperatura de los estados intermedios.

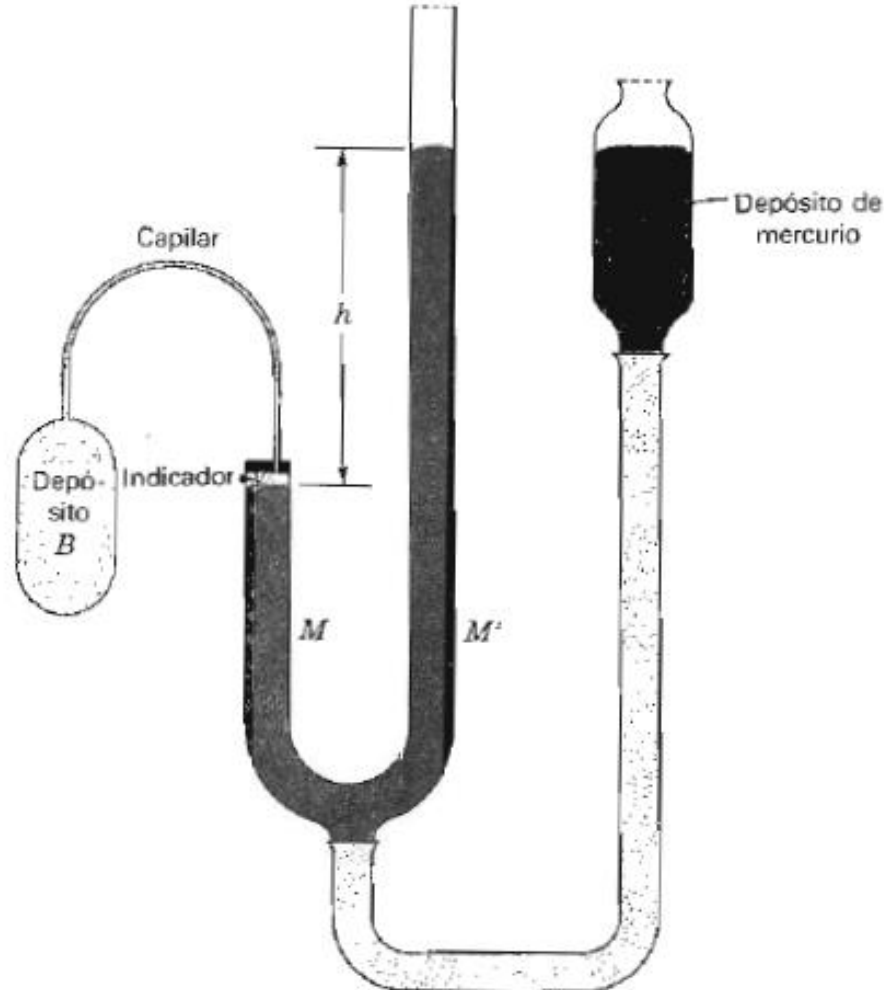


$$t_C = \frac{L_t - L_0}{L_{100} - L_0} \times 100^{\circ}$$

Temperatura y
termometría:
termómetro de
gas a V
constante



- El volumen del gas siempre es el mismo
- **La propiedad termométrica utilizada:** presión del gas

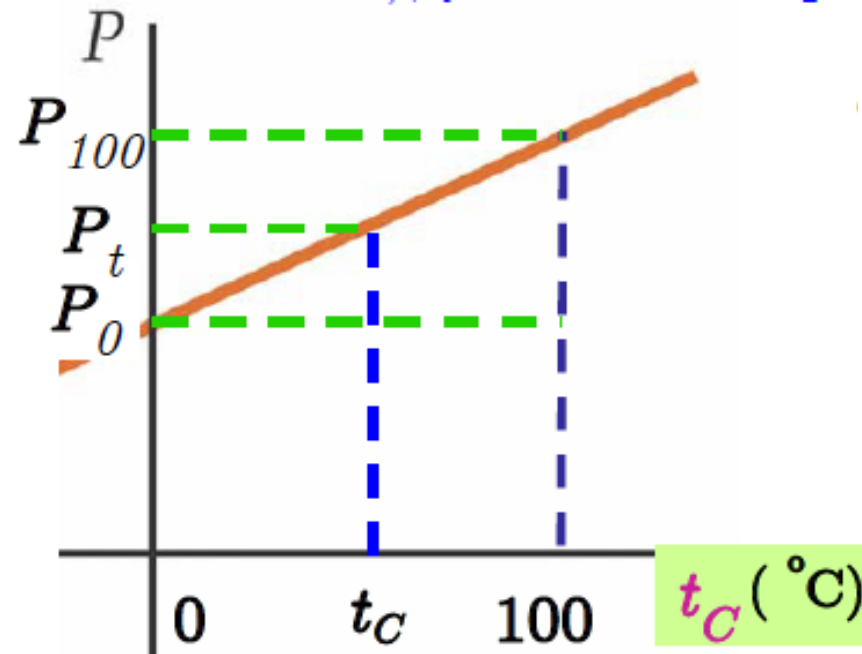


Cuando el contenedor de gas se introduce en un entorno caliente, el gas se expande empujando al mercurio por encima del nivel de cero. Para que su volumen permanezca constante a la hora de hacer la medida, se manipula el tubo de mercurio manualmente para reajustar el nivel. La presión del gas viene dada por la altura de la columna de mercurio, según la relación:

$$P = P_0 + \rho gh$$

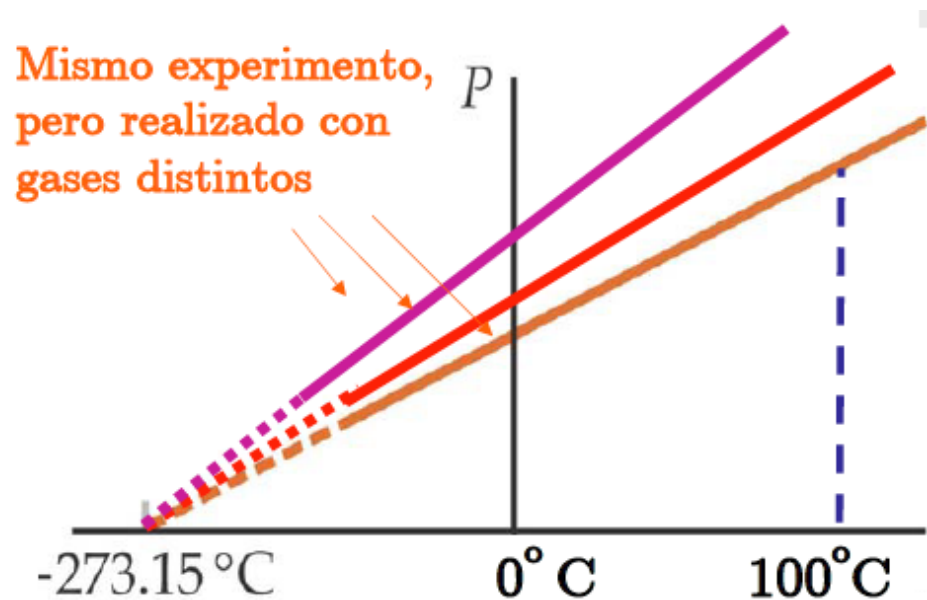
Calibrado:

Se eligen dos entornos de temperaturas constantes (ebullición y congelación de agua) se le asignan dos temperaturas (0 y 100 en la escala Celsius), y se miden las presiones correspondientes.



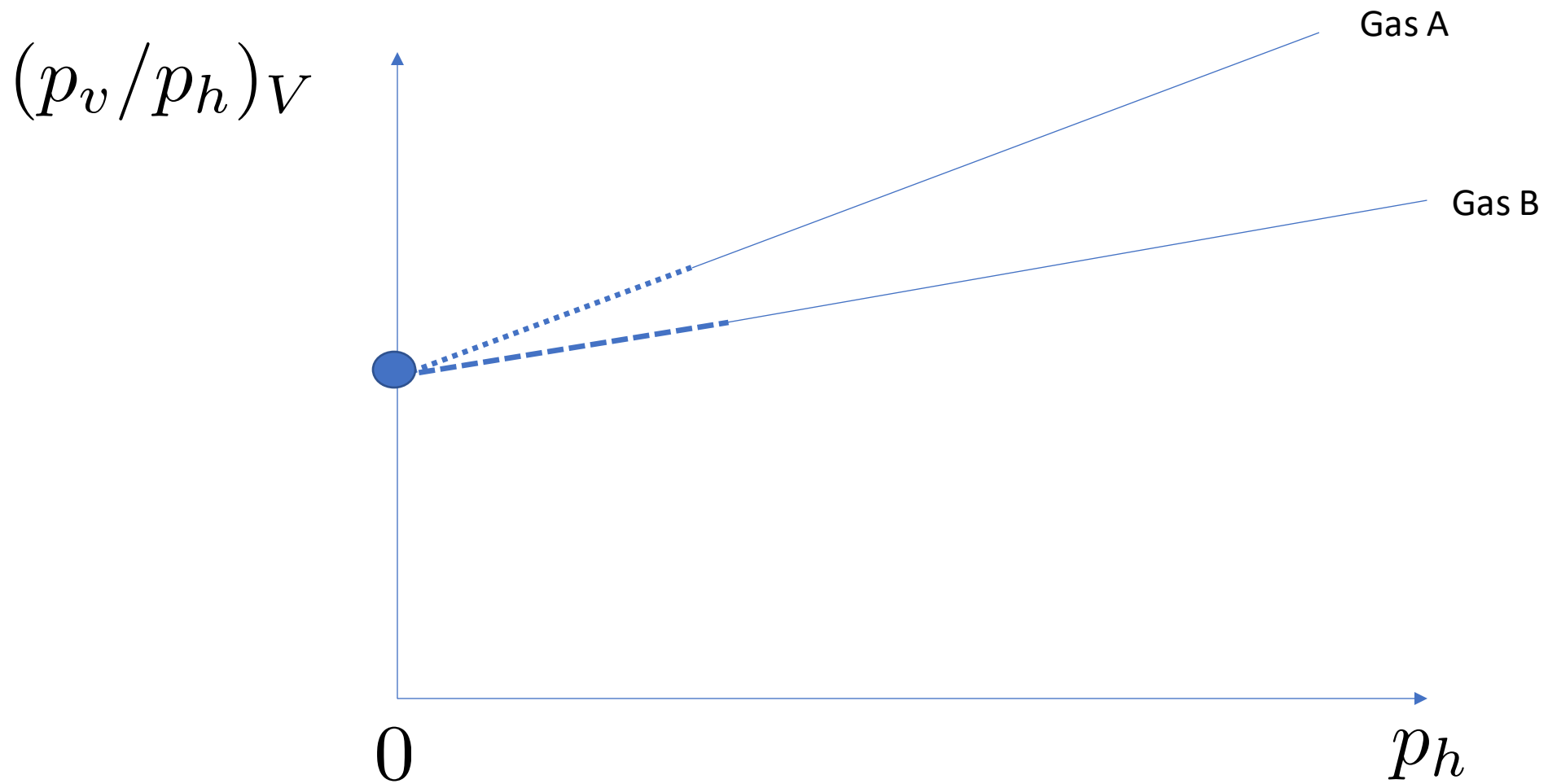
$$t_C = \frac{P_t - P_0}{P_{100} - P_0} \times 100^\circ$$

IMPORTANTE: En todos los casos, independientemente del gas utilizado, cuando la presión se extrapola a cero (densidad del gas casi nula) todas las curvas se cortan en la misma temperatura: $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$



1) Esto sugiere que esta temperatura tiene un carácter universal, (no depende de la sustancia utilizada en el termómetro)

2) Dado que $P=0$ es la presión más baja posible (vacío perfecto), esa temperatura debe representar un límite inferior para todos los procesos físicos.



$$\begin{aligned}
 \lim_{p_h \rightarrow 0} (p_v/p_h)_v &= 1.36609 = \frac{T_v}{T_h} \\
 T_v - T_h &= 100K
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} \lim_{p_h \rightarrow 0} (p_v/p_h)_v &= 1.36609 = \frac{T_v}{T_h} \\ T_v - T_h &= 100K \end{aligned}} \right\}
 \begin{aligned}
 T_v &= 373.16 \\
 T_h &= 273.16
 \end{aligned}$$

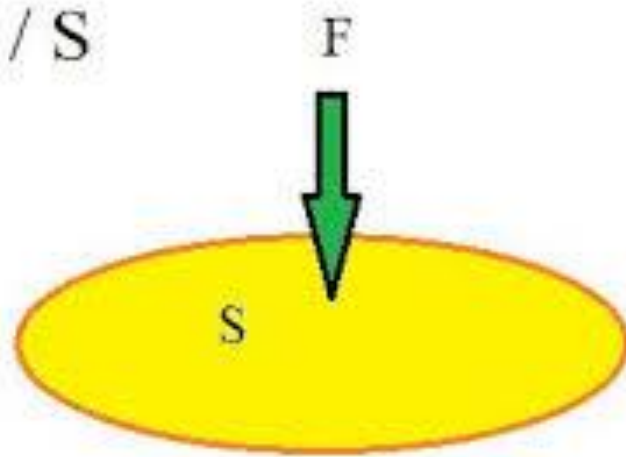
Para medir otra temperatura con este termometro:

$$\frac{T}{T_h} = \lim_{p_h \rightarrow 0} (p/p_h)_v$$

Presión

Fuerza por unidad de área

$$P = F / S$$



Presión hidrostática: cuando la fuerza por unidad de área (dentro del medio) es: (a) Normal al elemento (b) independiente de la orientación del elemento. La presión en un fluido (gas o líquido) en reposo en un recinto cerrado es una presión hidrostática.

presión producida por una columna vertical de mercurio de 76 mm de altura y densidad $\rho=13.5951 \text{ g/cm}^3$



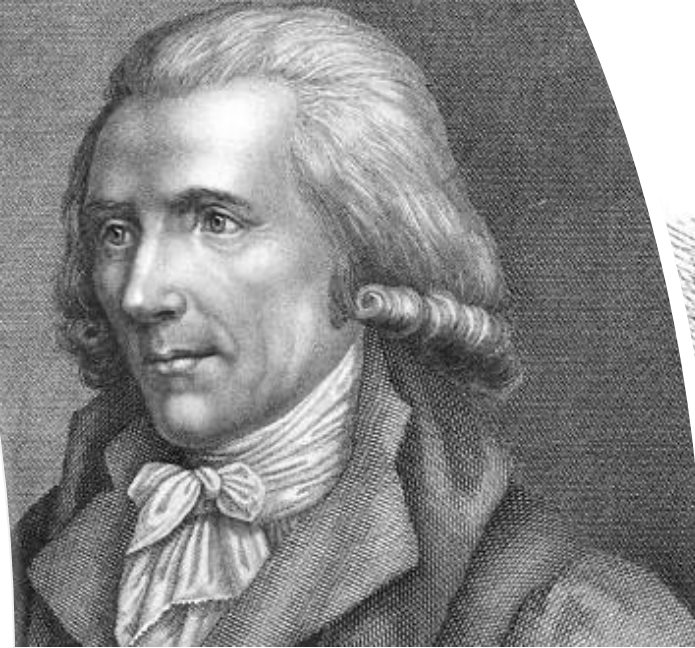
Unidades: 1 atmosfera = $1,01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$

1 torr = $133,3 \text{ N/m}^2$



presión producida por una columna de mercurio de 1 mm de altura

Benjamin Thomson



Julius von Mayer



Calor

Calor: Proceso de transferencia de energía entre cuerpos que tiene distinta temperatura. La temperatura de un cuerpo aumenta cuando se le añade calor.



Joule

Calor y Calorimetría

Calor: Proceso de transferencia de energía entre cuerpos que tiene distinta temperatura. La temperatura de un cuerpo aumenta cuando se le añade calor.

$$Q = C\Delta T = C(T_f - T_0) = mc\Delta T$$

C =Capacidad calórica c =calor específico m =masa

Calor y Calorimetría

Calorimetría: medición de calor específico de un cuerpo.
Calorímetro: recipiente aislado.



Calor y Calorimetría

Superficie adiabática: flujo de calor a través de ella es cero

Superficie diatérmica: muy buen conductor de térmico. La temperatura de un sistema rodeado por una sup. diatérmica se aproxima muy rápidamente a la del medio exterior.

Calor y Calorimetría

Calorimetría: medición de calor específico de un cuerpo.
Calorímetro: recipiente aislado.

$$Q_{sale} = Q_{abs}$$

$$Q_{sale} = mc(T_{io} - T_f)$$

$$Q_{abs} = m_a c_a (T_f - T_{ia}) + m_c c_c (T_f - T_{ia})$$

Calor y Calorimetría

Ej. Para medir el calor específico del plomo se calientan 600 g del metal a 100 °C y se coloca en un calorímetro de aluminio de 200 g que contiene 500 g de agua a 17.3 °C. El calor específico de Al es 0.9 J/(g °C). La temperatura final del sistema es 20 °C.

Sustancia	c [J/(g°C)]	c [cal/g°C]
Agua	4.182	1.0
Aire seco	1.009	0.241
Aluminio	0.896	0.214
Bronce	0.385	0.092
Cobre	0.385	0.092
Concreto	0.92	0.22
Hielo (a 0°C)	2.09	0.5
Plomo	0.13	0.031
Vidrio	0.779	0.186
Zinc	0.389	0.093

Tabla 1: Tabla de calores específicos.

Clase 2

Recomendación para fijar ideas de clase anterior:
leer cap. 1 (Intro) Swendsen

Variables intensivas y extensivas

Entre las magnitudes que podemos usar para describir un sistema físico, son particularmente importantes las variables extensivas y las intensivas. Las primeras escalan con el tamaño del sistema (dependen de la cantidad de sustancia), mientras que las segundas son invariantes de escala. La descripción termodinámica de un sistema se hace predominantemente en términos de sus propiedades extensivas e intensivas.

Ecuación de estado fenomenológica

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

$$f(T, v, p) = 0 \quad v = \frac{V}{m}$$



Gases ideales

¿Que es un gas ideal?

$$PV \propto T$$

Gases ideales

$$PV = nRT = KNT$$

Constante de Boltzmann

$$K = 1.38 \times 10^{-23} J/K$$

$$N = nN_A$$

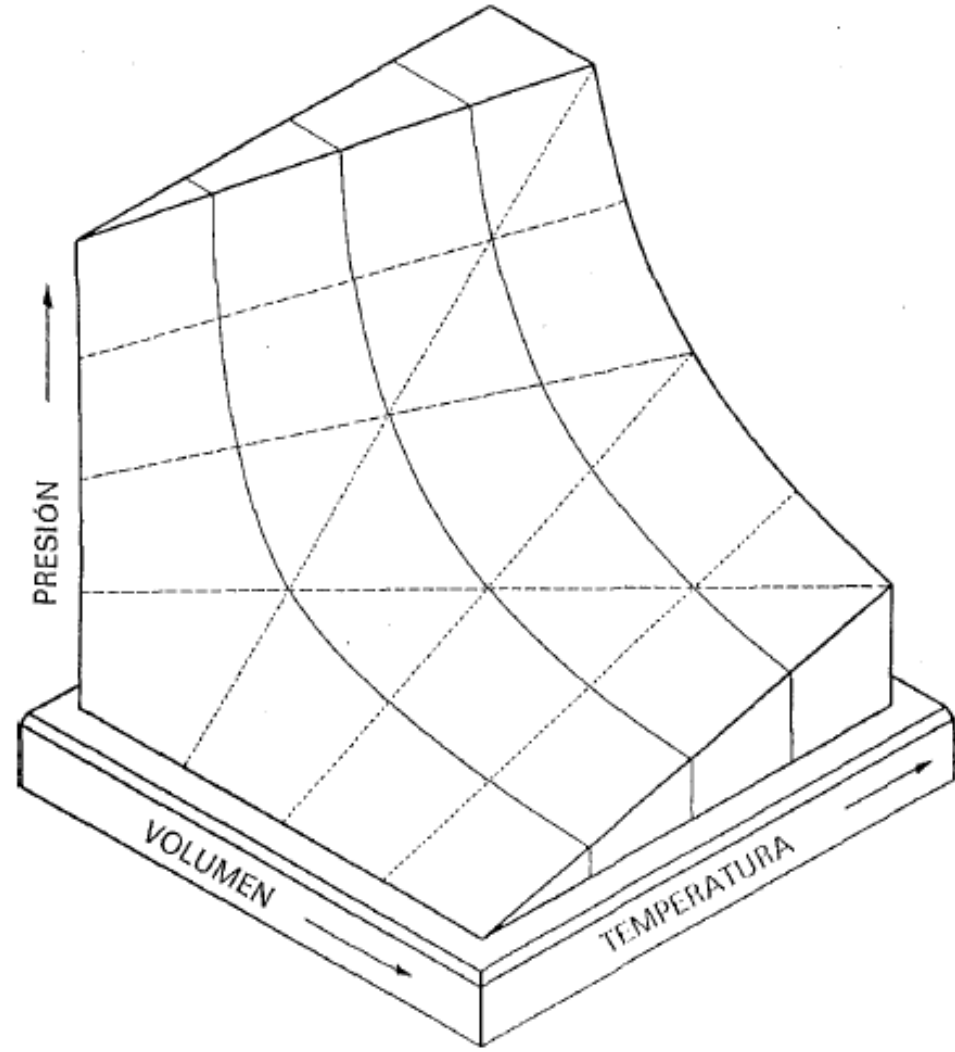
Numero de moles

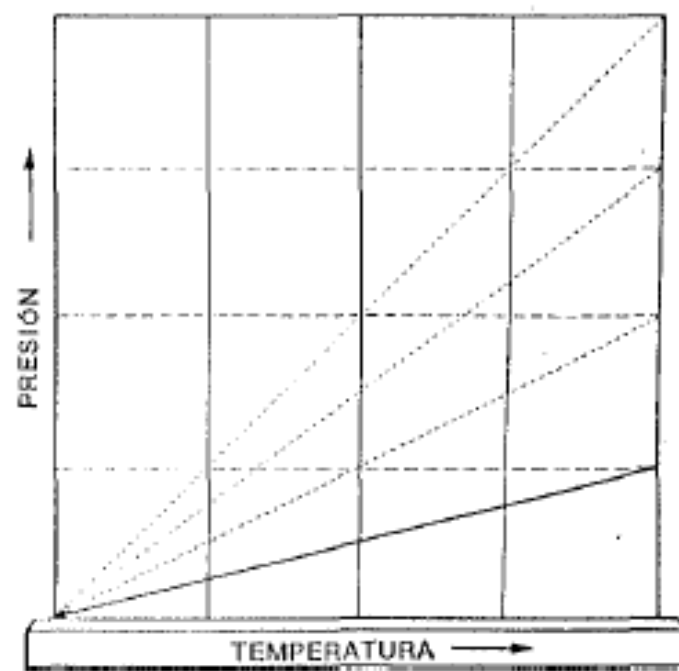
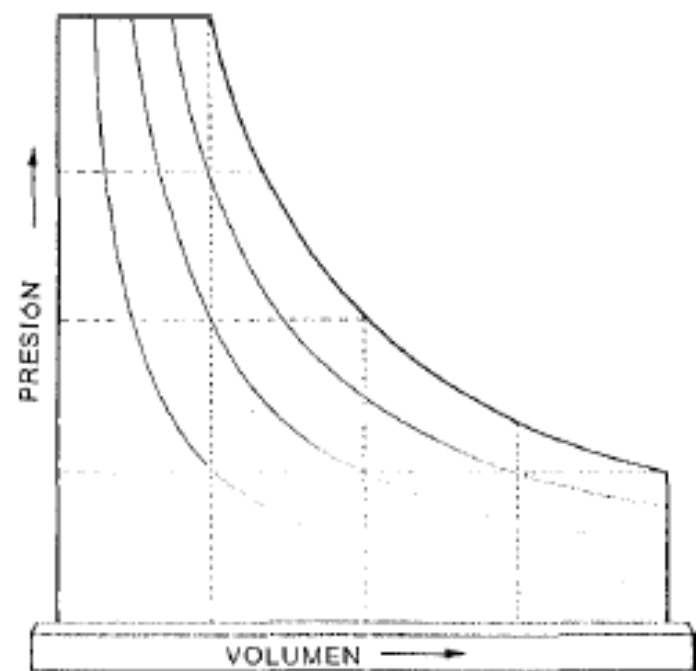
$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

Numero de Avogadro

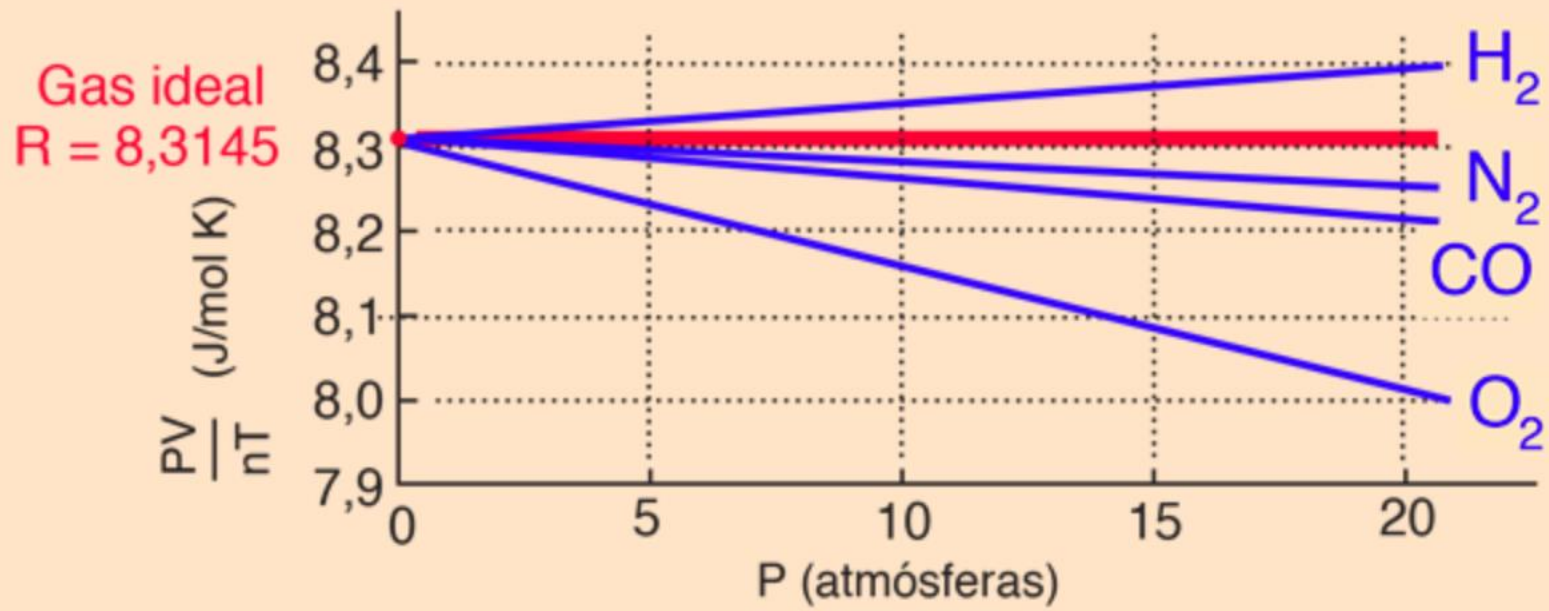
$$R = N_a K = 8.314 J/K$$

Constante de Gases ideales





Comportamiento por desviación del gas ideal



Gas de van de Waals

a provee una corrección para las fuerzas intermoleculares

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

b es una corrección para el tamaño molecular finito y su valor es el volumen de una mol de átomos o moléculas.

Tabla D.3 Constantes de la ecuación de estado de van der Waals

Gas	a (10^6 atm cm^6)	b (cm^3)
He	0,03415	23,71
Ne	0,2120	17,10
H ₂	0,2446	26,61
A	1,301	30,22
N ₂	1,346	38,52
O ₂	1,361	32,58
CO	1,486	39,87
CO ₂	3,959	42,69
N ₂ O	3,788	44,18
H ₂ O	5,468	30,52
Cl ₂	6,501	56,26
SO ₂	6,707	56,39

Ecuación de estado fenomenológica

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

$$f(T, v, p) = 0 \quad v = \frac{V}{m}$$



Un poco de matematica: derivadas parciales

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

$$p = f_1(V, T)$$

$$V = f_2(p, T)$$

$$T = f_3(p, V)$$

Un poco de matematica: derivadas parciales

$$z = f(x, y)$$

$$\delta z = \frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \delta y$$

$$\delta z = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \delta x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \delta y$$

Un poco de matematica: derivadas parciales

$$x = f_1(y, z) \quad y = f_2(x, z)$$

$$\delta x = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \delta y + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \delta z$$

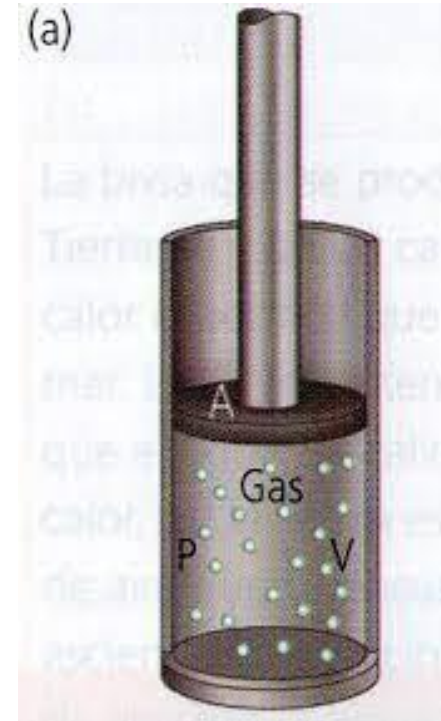
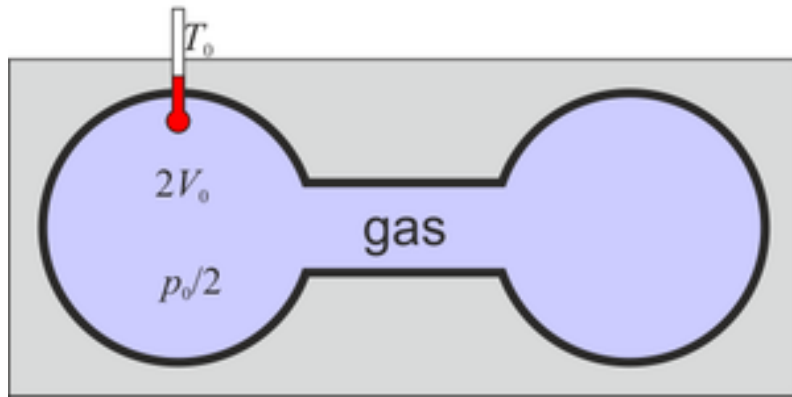
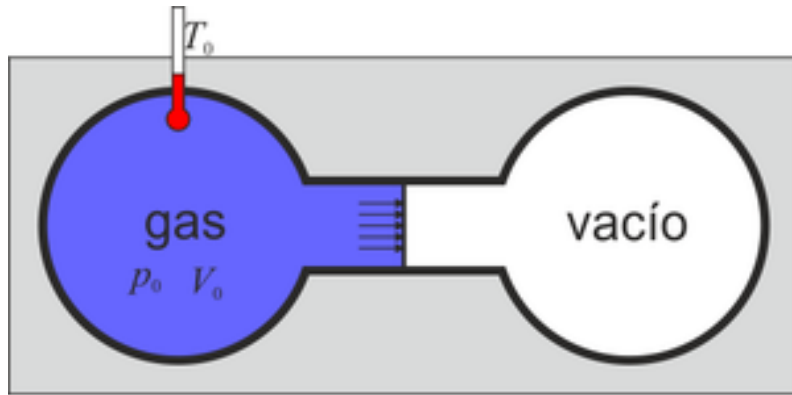
$$\delta y = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \delta x + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \delta z$$

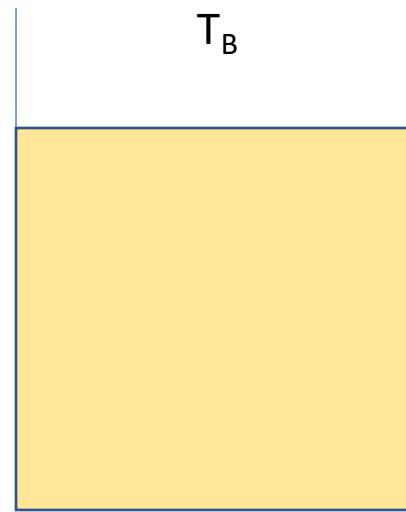
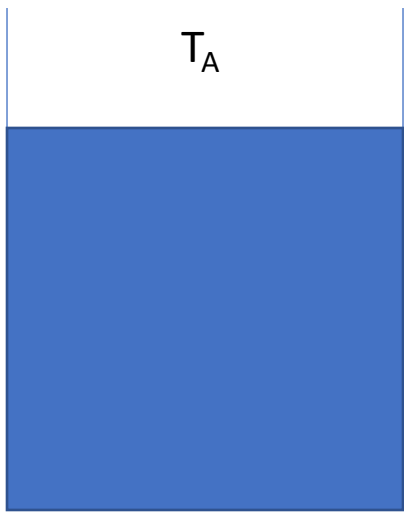
Un poco de matematica: derivadas parciales

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] \delta x = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \delta z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$





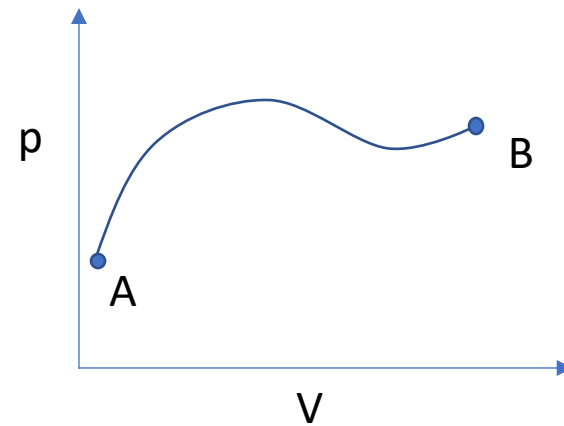
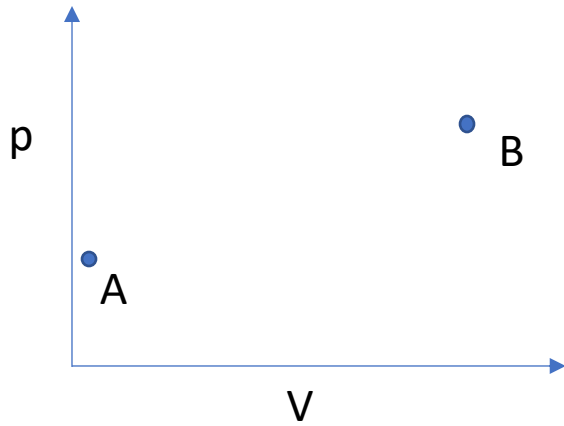
Procesos termodinámicos

Transformación desde un estado inicial a un estado final pasando por una sucesión continua de estados intermedios



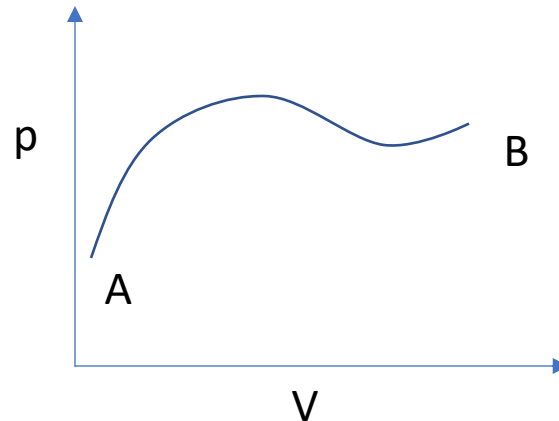
Estados de equilibrio: Son estados que no varían en tanto se mantengan las condiciones externas

Procesos termodinámicos



Procesos termodinámicos

Proceso cuasiestático: Se define como una sucesión de estados de equilibrio. Es un proceso idealizado, completamente distinto a los procesos físicos reales, ya que un proceso físico real implica siempre estados intermedios de desequilibrio que carecen de representación en un espacio de configuración termodinámico.



Procesos reversibles, irreversibles y cuasiestáticos

- **Sistema cerrado/aislado:** Reversible implica que la entropía se mantiene constante.
- **Sistema con entorno:** Un proceso reversible se realiza de forma tal que se puede invertir exactamente, produciendo solamente variaciones infinitesimales en el ambiente. Si por ejemplo el sistema y entorno están a distinta temperatura o presión entonces es irreversible.

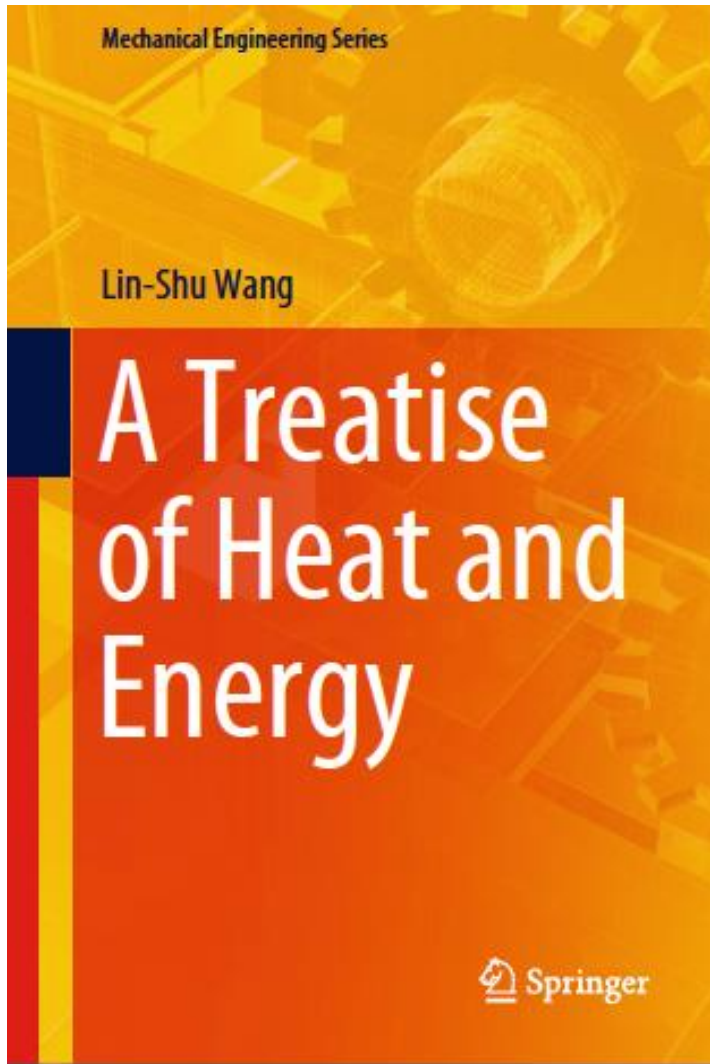
Procesos reversibles y cuasiestáticos: Todo proceso reversible coincide con un proceso cuasiestático pero la inversa no es cierta.

Proceso cuasiestático no reversible

hay rozamiento del pistón con las paredes del cilindro



muevo el pistón muy lentamente



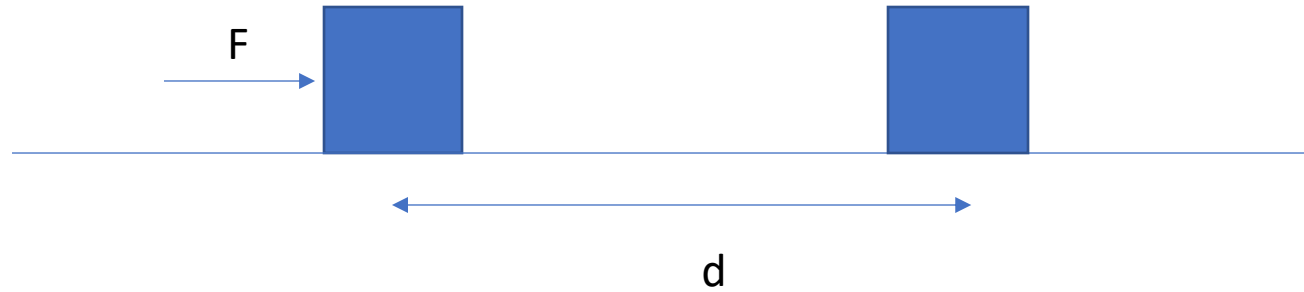
Reversible Processes Versus Quasi-static Processes, and the Condition of Internal Reversibility

6

Abstract

A presupposition in the naturalistic sciences is that laws should be centered on a natural object in itself without having to involve a man-made machine. That is the legacy of Newtonian science of mechanical objects as mass bodies. A strong movement in equilibrium thermodynamics initiated by Caratheodory has been based on this presupposition. This disquisition rejects naturalistic presupposition and the Caratheodory formalism by pointing out the unique nature of thermodynamic objects as systems with essential design characteristics. This chapter applies Prigogine's modern formalism for the effective treatment of system-surroundings interactions for a better understanding of thermodynamic processes.

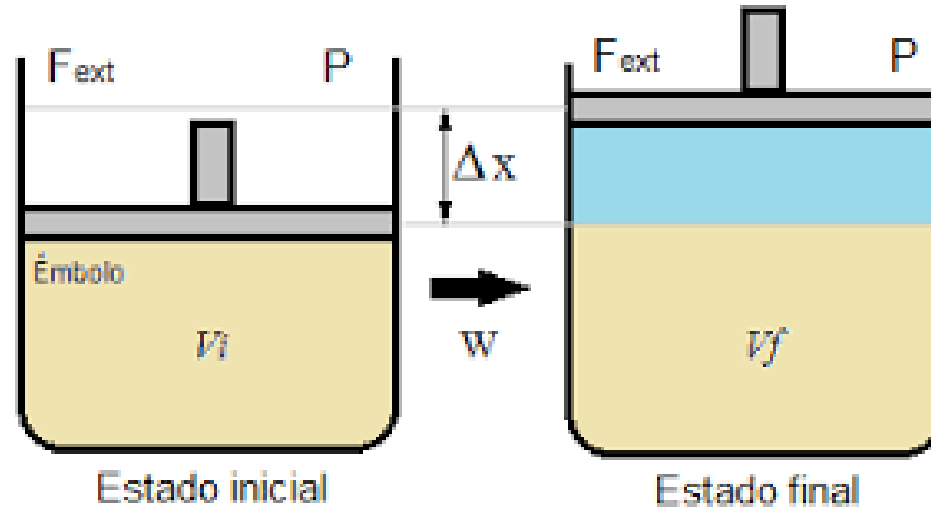
Trabajo mecánico



$$W = \int \vec{F} d\vec{r}$$

$$[W] = \text{Joule} = Nm$$

Trabajo termodinámico



$$W = F_{ext} \Delta x = P \Delta S dx = P \Delta V$$

$$W = P(V_f - V_i)$$

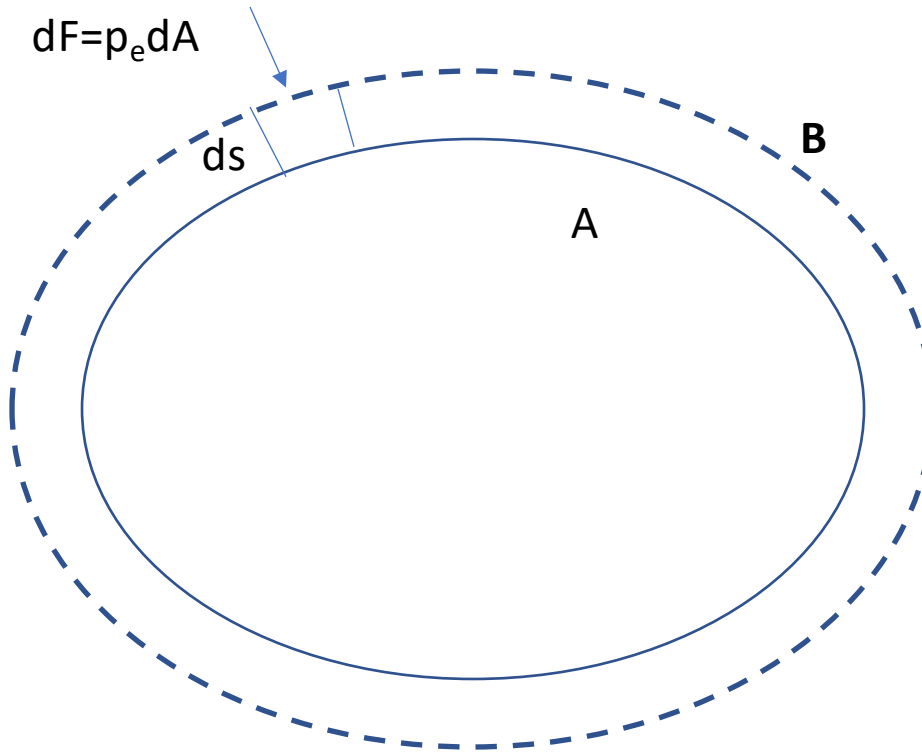
Trabajo termodinámico

Signo del trabajo:

+ Trabajo hecho por el sistema

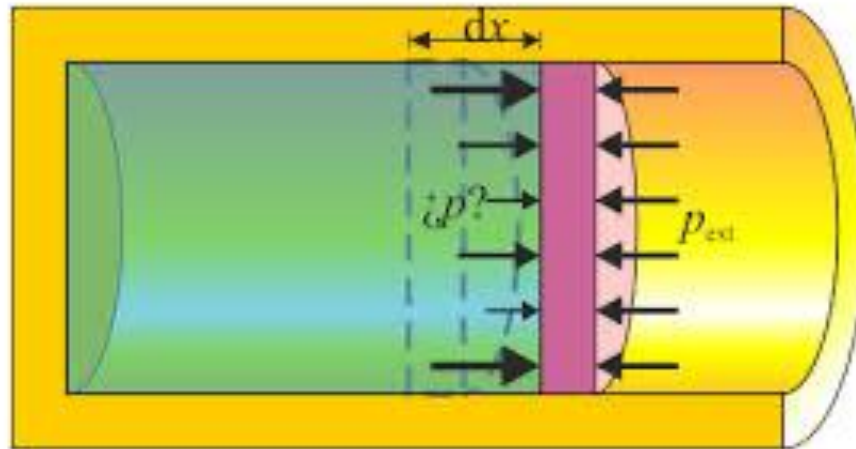
- Trabajo hecho sobre el sistema

Trabajo termodinámico



$$dW = dF ds = p_e dA ds = p_e dV$$

Trabajo termodinámico



Si el proceso es cuasiestático $p=p_{ext}$

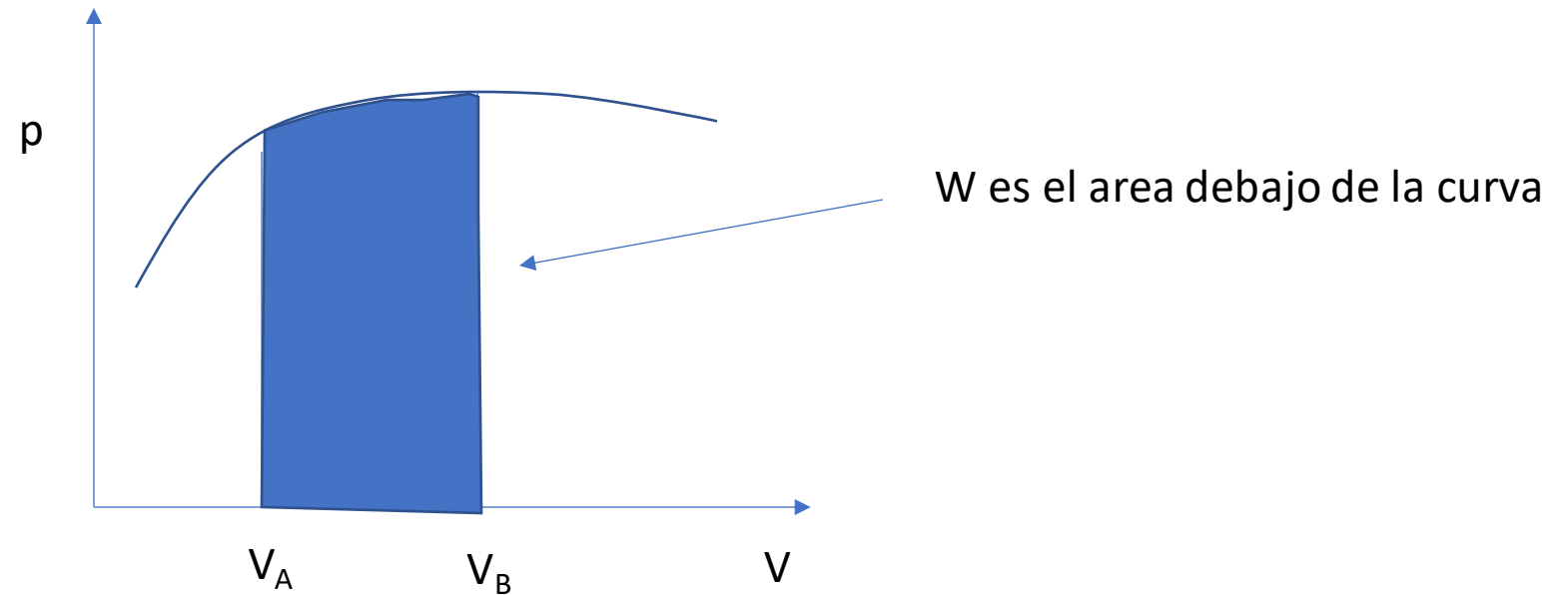
Trabajo termodinámico

$$dW = pdV$$

$$W = \int_A^B pdV$$

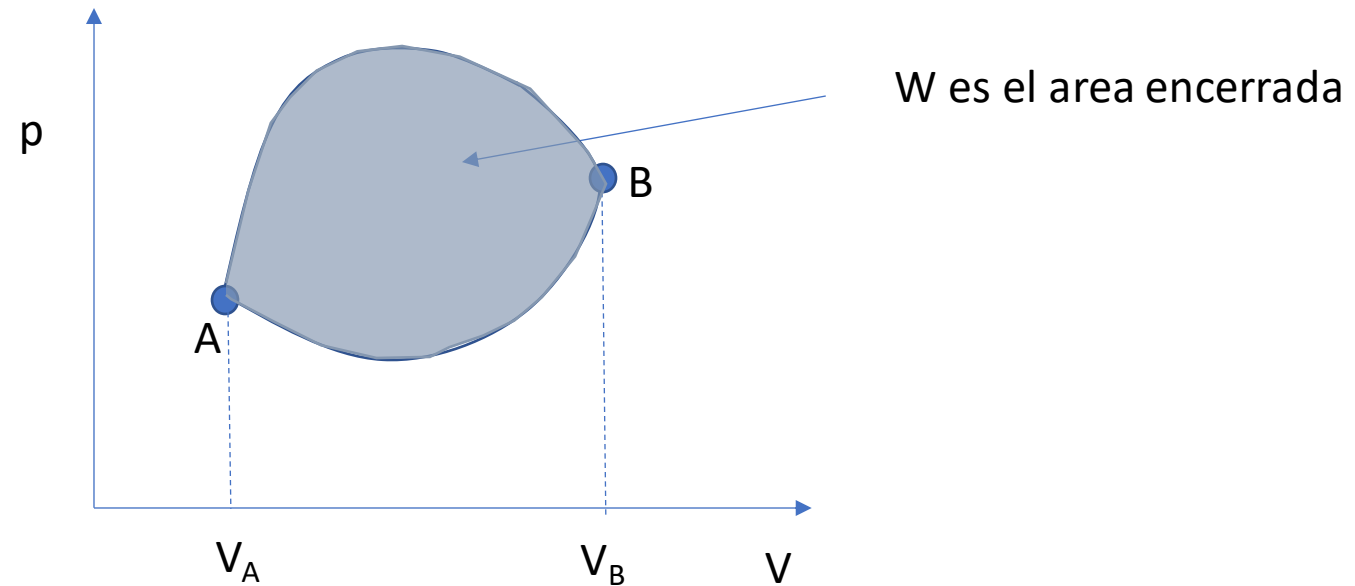
Trabajo termodinámico

Si el proceso es cuasiestático se representa por una curva en el gráfico p-V



Trabajo termodinámico

Si el proceso un ciclo, es decir voy de A a B y vuelvo a A



Trabajo termodinámico

Trabajo en un proceso isobarico:

$$W = \int_A^B p dV = p \int_A^B dV = p(V_B - V_A)$$

Trabajo termodinámico

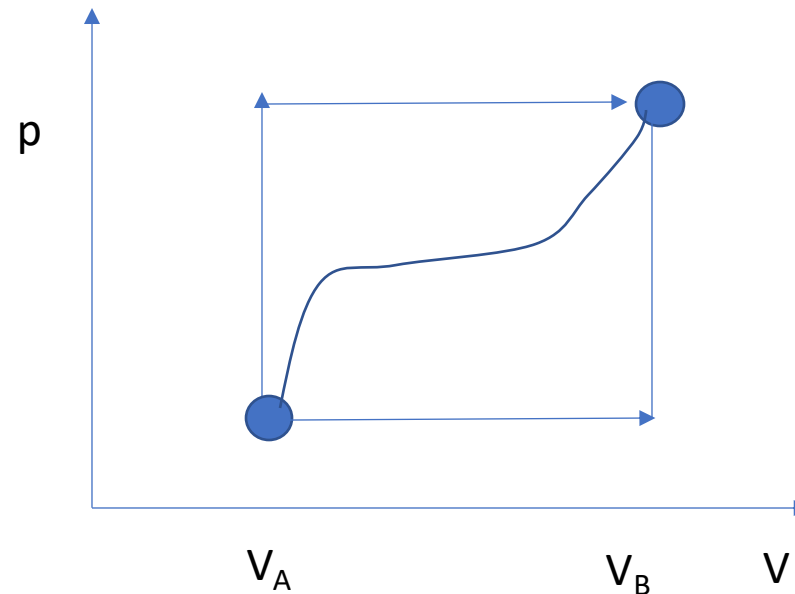
Trabajo en un proceso isotermico:

$$W = \int_A^B p dV = \int_A^B nRT/V dV = RTn \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Gas ideal

Trabajo termodinámico

El Trabajo depende del camino:



El Trabajo no es una diferencial exacta: la integral de una diferencial exacta es una función de los límites de integración y no del camino.

Buen momento para un poco de matematica

Diferenciales exactas e inexactas

$$dF = f(x)dx$$

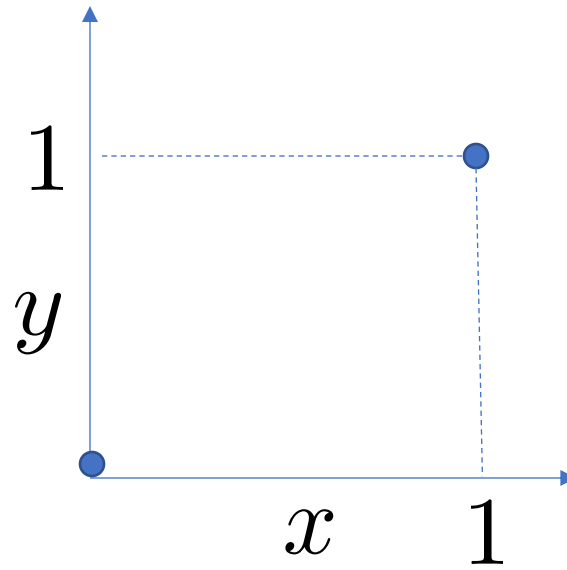
Siempre se puede integrar y obtener $F(x)$ a menos de una constante

$$dF = f(x, y)dx + g(x, y)dy$$

Siempre se puede integrar pero va a depender del camino, en ese caso $F(x, y)$ no es única! En ese caso se dice que es una diferencial inexacta.

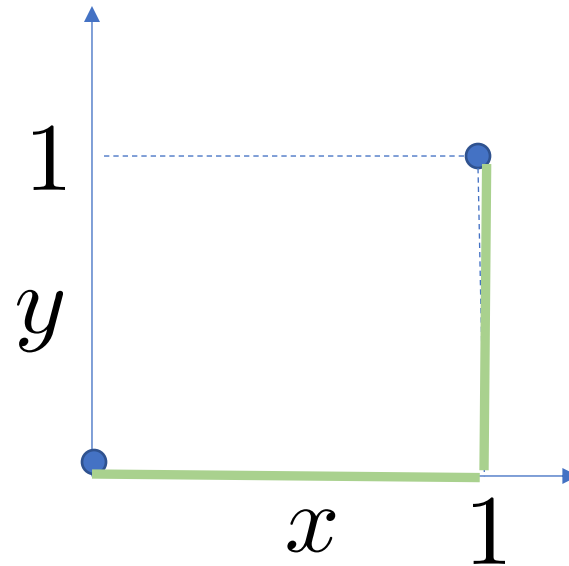
Ejemplo de diferencial inexacta:

$$dF = xdx + xdy$$



Ejemplo de diferencial inexacta:

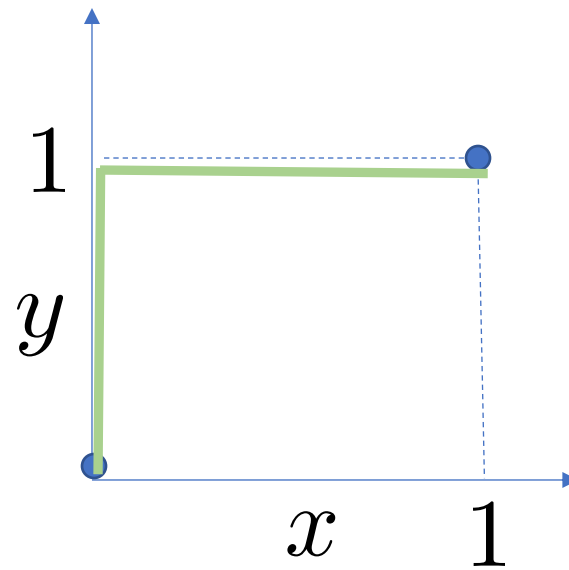
$$dF = xdx + xdy$$



$$\int_0^x x' dx' \Big|_{y=0} + \int_0^y x' dy' \Big|_{x=x} = \frac{1}{2}x^2 + xy$$

Ejemplo de diferencial inexacta:

$$dF = xdx + xdy$$



$$\int_0^y x' dy' \Big|_{x'=0} + \int_0^x x' dx' \Big|_{y'=y} = 0 + \frac{1}{2}x^2 = \frac{1}{2}x^2$$

Condiciones para que una diferencial sea exacta:

Si $F(x,y)$ existe:
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) dy$$

$$dF = f(x, y)dx + g(x, y)dy$$

$$f(x, y) = \frac{\partial F}{\partial x}$$

$$g(x, y) = \frac{\partial F}{\partial y}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial g}{\partial x}$$