

Resumen de Termometría y Termodinámica



R. Boyle



S. Carnot



L. Boltzmann



R. Clausius

Termometría.

La temperatura se mide en el sistema SI en grados Celsius (centígrado). Mientras que las temperaturas absolutas se realizan en grados Kelvin, la relación entre ambas es:

$$T [K] = T [^{\circ}C] + 273.15 \quad (1)$$

La escala Celsius se relaciona con la escala Fahrenheit por:

$$T [^{\circ}C] = \frac{5}{9} \cdot (T [^{\circ}F] - 32) \quad (2)$$

Expansión térmica: En general cuando se calienta una barra de un sólido, su longitud aumenta. Este hecho físico se resume en las siguientes relaciones:

$$\Delta L = L(T) - L(T_0) = L(T_0) \cdot (\alpha \cdot (T - T_0)) \quad (3)$$

o bien

$$\frac{dL}{L} = \alpha \cdot dT \quad (4)$$

Aquí, $L(T)$ es la longitud de la barra a la temperatura T , α es el coeficiente de dilatación térmico característico de cada sustancia.

Similarmente, el volumen, tanto para un sólido como para un líquido, en general aumenta siguiendo la relación:

$$V(T) = V(T_0) \cdot (\beta \cdot (T - T_0)) \quad (5)$$

Aquí β es el coeficiente de expansión volumétrica.

Para el caso de sólidos isotropos y homogéneos, es fácil probar que el coeficiente de dilatación de área es $2 \cdot \alpha$ y el volumétrico $\beta = 3 \cdot \alpha$.

Gases y Vapores: Es importante diferenciar lo que entendemos por *gas* y un *vapor*. Un vapor es una sustancia volátil, similar a un gas que se encuentra en contacto con su líquido. Por ejemplo, imaginemos que tenemos agua en un recipiente con un pistón y un manómetro. Repentinamente expandimos el pistón y observaremos que la presión del manómetro disminuye y luego vuelve a su valor inicial, como se indica en la figura 1.

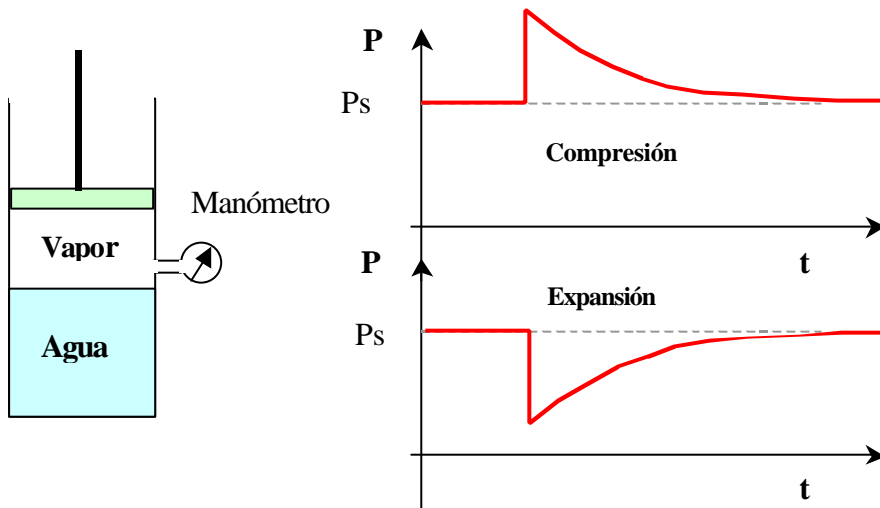


Figura 1. Comportamiento de un vapor.

Si se comprime el pistón la presión aumenta y luego de nuevo regresa a su valor inicial. El valor de la presión de equilibrio es una función sólo de la temperatura y no depende del volumen que ocupa el vapor. Como veremos este comportamiento es muy distinto del de los gases ideales. En general decimos que tenemos un vapor cuando es posible licuar al mismo por simple compresión. Por el contrario, no es posible licuar un gas por simple compresión. Para licuar un gas es preciso enfriar al mismo por debajo de una temperatura llamada temperatura crítica. En otras palabras, cuando $T > T_c$ se tiene un gas y cuando $T < T_c$ se está en presencia de un vapor. Esto se ilustra en la figura 2.

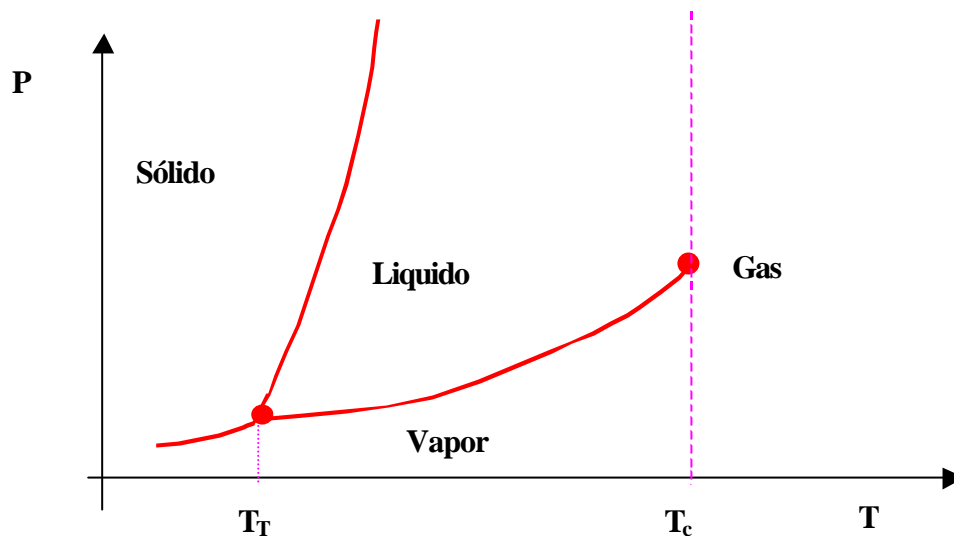


Figura 2. Diagrama termodinámico de los distintos estados de una sustancia pura. Los ejes coordenados representan la presión y temperatura. Las líneas continuas representan estados de equilibrio en la que pueden existir dos o más fases de dicha sustancia.

Gases ideales

La mayoría de los gases reales a presiones moderadas ($P \leq 3$ bar) y temperaturas no muy altas ($T \leq 1000$ K) tienen un comportamiento similar.

Las leyes que rigen este comportamiento *común* determinan las características de un paradigma para estos sistemas que se conoce *como Gas Ideal*.

- **Ley de Boyle:** Si la temperatura T del gas se mantiene constante y se comprime el mismo, la presión es inversamente proporcional al volumen, o sea:

$$P \cdot V = \text{constante}. \quad (1)$$

- **Ley de Charles y Gay-Lussac:** Si la presión de un gas se mantiene constante, al calentar un gas ideal el volumen varía según la siguiente relación:

$$\frac{V}{T} = \text{constante}. \quad (2)$$

La temperatura involucrada en esta relación es la temperatura absoluta. De hecho, esta relación puede usarse para definir la escala de temperaturas absolutas.

- **Ley de Avogadro:** A iguales condiciones de presión y temperatura, volúmenes iguales de gas contienen el mismo número de moléculas. Dicho de otro modo la ley de Avogadro dice que para un dado valor de P y T el volumen V de un gas ideal es proporcional al número N de moléculas en el mismo. O sea:

$$V \propto N \quad (3)$$

para T y P constantes.

- **Mol:** Un concepto importante de recordar la definición de mol. El mol se define para una sustancia pura (esto es una sustancia constituida por un solo tipo de molécula, por ejemplo agua, alcohol, cobre, etc.) como la cantidad de masa que contiene un número de moléculas igual al número de Avogadro, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$. La masa en gramos de un mol es numéricamente igual a su peso molecular M . Así el número de moles n de una masa m de esa sustancia será:

$$n = \frac{m}{M} \quad (4)$$

el número N de moléculas en esta masa será:

$$N = n \times N_A = \frac{m}{M} \times N_A \quad (5)$$

Según la Ley de Avogadro, un mol de cualquier gas tendrá a una temperatura y presión fijas el mismo volumen. En particular en condiciones “normales de presión y temperaturas” (NPT) definidas estas como $T=0^\circ\text{C}$ y $P=1\text{atm} = 101325\text{ Pa}$, el volumen de todos los gases ideales es:

$$V_{\text{mol}}(\text{NPT}) = 22.4\text{ l} \quad (6)$$

- **Ecuación de estado de los gases ideales:** El conjunto de las leyes anteriores de los gases ideales puede resumirse de la siguiente manera

$$\frac{P \times V}{T} = k_B \times N \quad (7)$$

donde k_B es una constante universal conocida como la constante de Boltzmann, su valor es:

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K} \quad (8)$$

En términos del número de moles del gas la ecuación de estado de un gas ideal se puede escribir como:

$$P \times V = n \times R \times T \quad (9)$$

donde $R (=k_B \cdot N_A)$ es también una constante universal llamada la constante universal de los gases ideales. Su valor depende de las unidades usadas. No es necesario recordar su en cada sistema de unidades, ya que el mismo puede ser fácilmente obtenido en cualquier sistema de unidades, recordando que para condiciones NPT el volumen de un mol de gas es 22.4 l, por lo tanto usando la siguiente expresión:

$$R = \frac{P \times V}{T} \quad (10)$$

R puede ser calculada conociendo los valores de P , V_{mol} y T en el sistema de unidades de interés.

Teoría cinética de los gases

Las hipótesis básicas de esta teoría son:

- ✓ Los gases están constituidos de moléculas en constante movimiento y chocando *elásticamente* entre ellas y con las paredes del recipiente que los contiene.
- ✓ La presión sobre las paredes se deben a estas colisiones.

Bajo estas hipótesis tenemos:

$$P \times V = \frac{1}{3} \times N \times m \times \overline{v^2} = \frac{2}{3} \times N \times \overline{E_k} \quad (11)$$

Aquí m es la masa de la molécula de gas $\overline{v^2}$ es el cuadrado de la velocidad cuadrática media, $\overline{E_k}$ es la energía cinética media de las moléculas. Comparando con la ecuación de estado, es inmediato asociar:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \times k_B \times T \quad (12)$$

La expresión (12) es una manifestación del *principio de equipartición de la energía* que establece que asociado a cada grado de libertad de la molécula tenemos $1/2 k_B \cdot T$. De este modo para moléculas diatómicas tendremos 5 grados de libertad (3 de traslación y 2 de rotación). *La energía interna* de la misma será:

$$U = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad (13)$$

Para moléculas con f grados de libertad tendremos:

$$U = \frac{f}{2} \times N \times k_B \times T \quad (14)$$

El calor específico a volumen constante se define como, $C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$, por lo tanto:

$$C_V = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k_B \quad (15)$$

Ley de Graham de difusión:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (16)$$

Aquí R_i es la velocidad de escape de una dada molécula i , M_i es la masa molecular de la especie en cuestión.

Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann: La teoría cinética predice que la distribución de velocidades en un gas viene dada por la siguiente expresión:

$$dN = 4 \cdot \mathbf{p} \cdot N \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \mathbf{p} \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} \cdot v^2 \cdot dv \quad (17)$$

Donde $\mu = M/N_A$ es la masa de la molécula. dN es el número de moléculas con velocidad con velocidades entre v y $v+dv$. N es el número total de moléculas. A partir de esta expresión es fácil encontrar la velocidad más probable (v_{MP}), la velocidad media ($\langle v \rangle$) y la velocidad cuadrática media (v_{rms}), según (17):

$$v_{MP} = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}} = 128.95 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (18)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\mathbf{p} \cdot M}} = 145.51 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (19)$$

$$v_{ms} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = 157.94 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (20)$$

Donde T es la temperatura absoluta y M la masa de un mol expresado en gramos. Además vale:

$$v_{MP} \leq \langle v \rangle \leq v_{rms} \quad (21)$$

Camino libre medio: En un gas las moléculas chocan con la paredes del recipiente y entre ellas mismas. La distancia promedio entre dos colisiones consecutivas viene dado por:

$$l = \frac{k_B \cdot T}{2\sqrt{2} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{s} \cdot P} \quad (22)$$

aquí \mathbf{s} es la sección transversal de choque de la molécula (o sea su área transversal). P la presión del gas. Para el aire, a 20°C tenemos:

$$I[m] = \frac{6.0795 \times 10^{-3}}{P[Pa]} \quad (23)$$

Asimismo el número promedio de choques por unida de tiempo será:

$$\frac{dN_{choques}}{dt} = \frac{8 \cdot p \cdot N_A \cdot s \cdot P}{\sqrt{M \cdot R \cdot T}} \quad (24)$$

Calor y capacidad calorífica: Cuando dos sistemas a diferentes temperaturas se ponen en contacto se transfiere energía en forma de calor del sistema más caliente al más frío. El calor es energía en tránsito de un objeto a otro asociada con una diferencia de temperatura o un cambio de fase. Las unidades que se usan para medir esta energía (calor) son las mismas que para otras forma de energía, por ejemplo en el sistema SI es el Joule (J). En la práctica también se utilizan otras unidades, en particular la *caloría* (*cal*) que se define como la cantidad de energía requerida para aumentar la temperatura de un gramo de agua en un grado centígrado (de 14.5°C a 15.5°C). La relación entre caloría y Joule se conoce como el *equivalente mecánico del calor*:

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J} . \quad (25)$$

Cuando se transfiere una cantidad de calor DQ a un cuerpo de masa m , su temperatura se elevará en DT , estando estas magnitudes relacionadas por:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T . \quad (26)$$

Donde c es el calor específico por unidad de masa de la sustancia de la que está hecha el cuerpo. A veces es útil definir la capacidad calorífica molar C como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un mol de una dada sustancia:

$$C = c \cdot M . \quad (27)$$

También se define el calor de transformación (fusión, evaporación, combustión, etc.) por unidad de masa como el calor necesario para realizar la transformación en cuestión a temperatura constante de la unidad de masa. Así el calor asociado con la fusión o evaporación de una masa m de una dada sustancia será:

$$\Delta Q_f = L_f \cdot m \quad \text{y} \quad \Delta Q_{ev} = L_{ev} \cdot m \quad (28)$$

Donde L_f y L_v definen el calor latente de fusión y evaporación respectivamente.

Termodinámica: Definimos un sistema como una parte de universo que aislamos para su estudio. El resto del universo que rodea a nuestro sistema lo llamamos su medio ambiente o simplemente medio.

El sistema puede o no intercambiar energía u materia con su medio. Decimos que un sistema está aislado si no intercambia ni masa ni energía con su medio. En caso que lo haga el sistema es abierto.

Las propiedades de un sistema quedan determinadas si en un dado instante conocemos el valor las variables microscópicas que definen sus estado (*variables de estado* o coordenadas generalizadas). Por ejemplo en un gas ideal de un solo elemento estas coordenadas serían: P , V y T (el número de moles n queda determinada por la ecuación de estado).

Los grados de libertad de un sistema es el mínimo número de estas coordenadas generalizadas que definen el sistema. Decimos que un sistema está en estado estacionario cuando sus coordenadas generalizadas (P , T , etc.) no varían en el tiempo. Cuando en un sistema aislado, el valor de sus coordenadas generalizadas son las mismas en todo el sistema y no cambian con el tiempo decimos que el sistema está en equilibrio termodinámico. Cuando las variables termodinámicas de un sistema varían en el tiempo, se dice que el sistema está efectuando un proceso. Si el proceso es tal que en cada instante las coordenadas generalizadas son las mismas para todo el sistema, decimos que el sistema está efectuando un proceso cuasiestático o reversible. En caso contrario, el sistema sufre un proceso irreversible. En un proceso reversible el sistema evoluciona por sucesivos estados de equilibrio, de modo tal que si se varían infinitesimalmente las variables del medio se puede revertir el proceso. Se ve de la misma definición que solo es posible representar en un gráfico de coordenadas generalizadas la evolución de un proceso reversible, ya que para uno irreversible no es posible definir el valor de las coordenadas para todo el sistema. Algunos procesos reversibles de interés son los siguientes:

- Proceso Isobárico: es cuando la presión permanece constante a lo largo del mismo.
- Proceso Isocórico: es cuando el volumen permanece constante.
- Proceso Isotérmico: es cuando la temperatura permanece constante.
- Proceso Adiabático o Isoentrópico: es cuando no hay intercambio de calor entre el sistema y su medio.

Calor y trabajo asociados a un proceso.

Primera Ley de la Termodinámica: La energía se conserva, o sea que si se entrega calor Q a un sistema, esta energía se invertirá en aumentar su energía interna U y en realizar trabajo, esto es:

$$U_{inicial} + Q = U_{final} + W \quad (29)$$

o bien

$$dQ = dU + dW \quad (30)$$

donde W representa todas las formas de transferir energía distintas de calor. La convención de signos es Q entregado al sistema es positivo y al igual que el trabajo realizado por el sistema. En la última expresión se usó un símbolo distinto para representar el incremento diferencial de calor y

trabajo del que se uso para designar la diferencial de energía interna. Esto refleja el hecho físico de que tanto el trabajo realizado por el sistema como la cantidad de calor que se entrega al mismo para ir de un estado **A** a otro **B** dependen de tipo de proceso por el cual se va de A a B, esto es depende de la trayectoria que siga el sistema entre estos dos puntos. Sin embargo la variación de energía interna no depende del camino seguido entre **A** y **B** sino sólo de estos dos punto. En el lenguaje matemático decimos que dU es una diferencial exacta (esto es U es una variable de estado) mientras que dQ y dW son diferenciales inexactas. El trabajo realizado por un sistema en una expansión viene dador por:

$$dW = P \cdot dV \quad (31)$$

Gráficamente este trabajo viene dado por el área bajo la curva en el diagrama P-V (Figura 3). Se ve además que el trabajo para ir de un estado **A** a otro **B** depende de la trayectoria seguida por el sistema en concordancia con el hecho de que el calor no es una variable de estado.

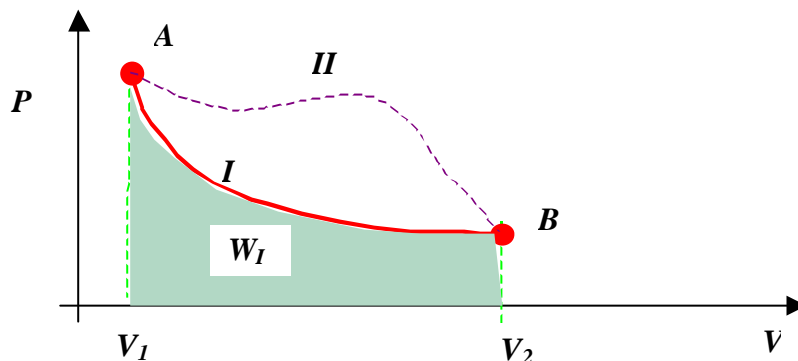


Figura 3: Trabajo realizado por el sistema para ir del estado **A** a otro **B** por dos trayectorias distintas I y II. Se ve que el trabajo para ir de **A** a **B** depende de la trayectoria. Por lo tanto el trabajo, al igual que el calor, no son variables de estado.

Segundo principio de la termodinámica: El primer principio de la termodinámica solamente es una enunciación incompleta de la termodinámica, por ejemplo el calor siempre fluye desde el objeto más caliente al más frío y nunca en la dirección opuesta, aunque este proceso está permitido por la primera ley. Igualmente se sabe que no es posible transformar calor enteramente en trabajo, sin embargo la primera ley no lo impide. El principio físico que complementa la primera ley es la segunda ley de la termodinámica. Si bien existen múltiples formas de enunciar esta ley, todas ellas son equivalentes, la elegida aquí es la de Clausius: *la entropía S del universo permanece constante o aumenta*, esto es:

$$dS \geq 0 \quad (31)$$

El cambio de entropía entre dos estado **A** y **B** de un sistema se calcula eligiendo una trayectoria cualquiera reversible que lleve al sistema del estado **A** al **B** y calculando la integral:

$$dS_{AB} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{reversible}}}{T} \quad (32)$$

Es crucial en esta última expresión que la trayectoria sea reversible, de otro modo este cálculo no da la variación de entropía. Es fácil demostrar que para un ciclo $\Delta S=0$, por lo tanto la entropía es una *variable de estado*.

Procesos particulares:

1. Procesos Isocórico: (Volumen constante)

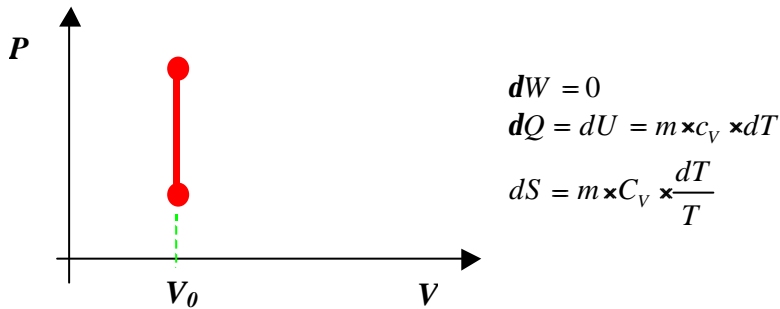


Figura 4: Proceso Isocórico.

2. Procesos Isobárico: (Presión constante)

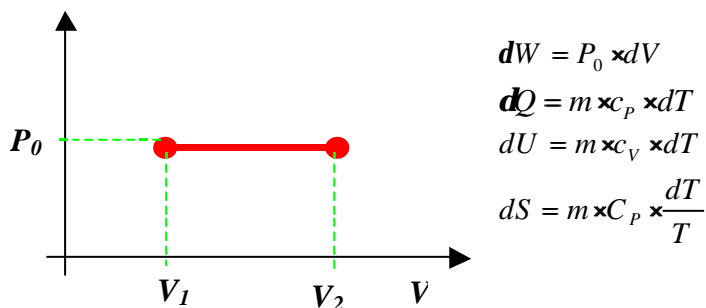


Figura 5: Proceso Isobárico.

3. Procesos Isotérmico: (Temperatura constante)

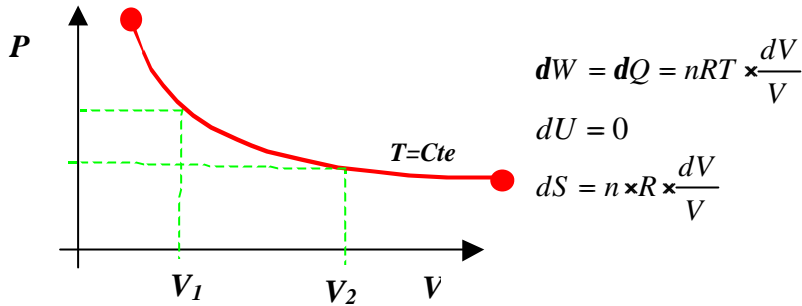


Figura 6: Proceso Isotérmico.

4. Procesos Adiabático o Isoentrópico: (Sin intercambio de calor)

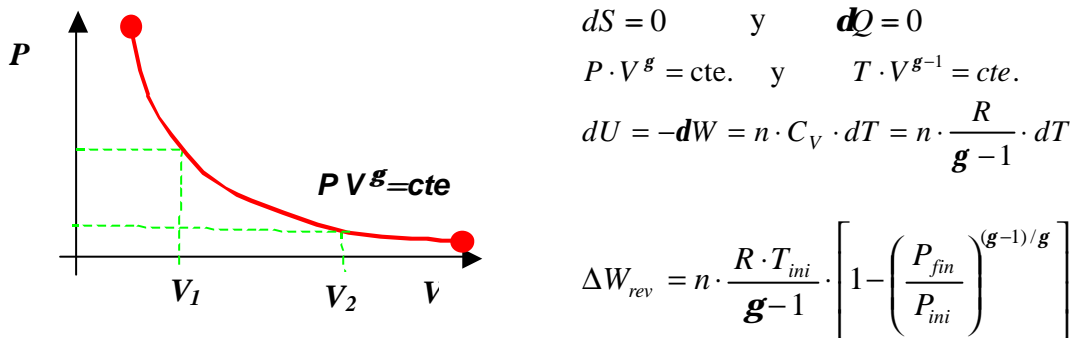


Figura 7: Proceso adiabático.

Maquinas térmicas - Teoremas de Carnot

Una de las consecuencias de la segunda ley es que no es posible fabricar una maquina térmica con una sola fuente de calor, por lo tanto para operar una maquina térmica se requieren al menos dos fuentes térmicas una fría a la que el sistema entrega la energía no transformada en calor (Q_f) y otra caliente de donde el sistema toma calor (Q_c). El trabajo realizado por este dispositivo será:

$$W = Q_c - Q_f \quad (33)$$

Carnot, demostró a principios del siglo XIX los siguientes teoremas que dan los límites teóricos de la eficiencia de las maquinas térmicas. La eficiencia de una maquina térmica se define como:

$$h = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \quad (34)$$

- **Teorema 1:** Todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre las mismas temperaturas T_c y T_f tienen la misma eficiencia, igual a su vez a la eficiencia de una máquina ideal de Carnot, eso es:

$$h = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (35)$$

- **Teorema 2:** De todas las máquinas térmicas que operen entre las mismas temperaturas T_c y T_f las máquinas reversibles son la que tienen mayor eficiencia. O sea:

$$h_{irr} \leq h_{rev} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (36)$$

Potenciales Termodinámicos - Entalpía y Energía libre

Según sea las características del proceso en estudio a veces es útil trabajar con las siguientes funciones termodinámicas, también llamadas potenciales termodinámicos:

- **Energía** $U(S, V, N)$ con las siguientes propiedades:

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \right)_S \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (38)$$

Esta última expresión es un ejemplo de relaciones de Maxwell que resulta de la igualdad de las

segundas derivadas cruzadas, o sea: $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)$.

Si el sistema esta formado por varios componentes, cuyos números de moléculas por unidad de volumen son N_i , con i denotando la especie i , los potenciales químicos asociado a cada componente se definen como:

$$m_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V} \quad (39)$$

- **Entalpia** $H(S, P, N)$ definida como:

$$H(S, P, N) = E(S, V, N) - P \cdot V \quad (40)$$

$$T = \left(\frac{\partial H(S, P, N)}{\partial S} \right)_P \quad \text{y} \quad V = - \left(\frac{\partial H(S, P, N)}{\partial P} \right)_T \quad (42)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (43)$$

esta función termodinámica es particularmente útil cuando se trabaja a presión constante, ya que el término $P \cdot V$ representa la energía necesaria para crear el volumen que ocupan los cuerpos del sistema.

➤ **Energía Libre de Helmholtz**, $F(T, V, N)$ definida como:

$$F(T, V, N) = E(S, V, N) - T \cdot S \quad (44)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} \right)_V \quad \text{y} \quad P = \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \right)_T \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (46)$$

Cuando se aplica esta última expresión a un transición de fases como la curva liquido vapor, se obtiene la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{L_v}{T \cdot \Delta V} \quad (47)$$

donde L_v es el calor latente molar de la transición (evaporación) y ΔV la variación de volumen molar entre las dos fases (líquida y vapor)

➤ **Energía libre de Gibbs**, $G(T, P, N)$ definida como:

$$G(T, P, N) = H(S, P, N) - T \cdot S = E(S, V, N) - P \cdot V - T \cdot S \quad (48)$$

A veces so útiles la siguientes relaciones:

$$S = - \left(\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial T} \right)_P \quad \text{y} \quad V = \left(\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial P} \right)_T \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (50)$$

Bibliografía

1. - *Física para Estudiantes de Ciencias e Ingeniería*- D. Halliday, R. Resnik y J. Walker. 4ta. Ed. (Trad. de Fundamentals of Physics – John Wiley & Sons, Inc. New York 1993).
2. - *Fundamentos de Termodinámica* - O. Levenspiel - Prentice Hall - Mexico 1996. ISBN 968-880-942-X.
3. - *Física* - J. D. Wilson - Prentice Hall - Mexico 1996. ISBN 968-880-660-9.
4. - *Física Vol.III – Física Cuántica y Estadística* - M.Alonso y E.J. Finn - Fondo Educativo Interamericano Ed. inglesa. Addison-Wesley- Reading Mass. 1967.- Fondo Educativo Interamericano 1970.
5. - *Universidad del País Vasco*. Física. Un interesante pagina de simuladores de física y resúmenes: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/> . Sobre termodinámica específicamente ver: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/estadistica.htm>
6. - *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* - H. Callen - 2nd Ed. John Willey & Sons - N.Y. 1985 - Excelente presentación axiomática de la termodinámica. Nivel Intermedio-Avanzado.
7. - Baierlein R. *Entropy and the second law: A pedagogical alternative*. American Journal of Physics, 62 (1) January 1994, pp. 15-26. Este artículo conecta la multiplicidad de microestados que corresponden a un estado macroscópico particular, calcula la entropía de una forma sencilla e intuitiva.
8. - Lurié D., Wagensberg J. *Termodinámica de la evolución biológica*. Investigación y Ciencia, nº 30, Marzo 1979, p. 102-113. Después de introducir el concepto de entropía y su relación con el orden, estudia los seres vivos como sistemas termodinámicamente abiertos, que intercambian materia y energía con el mundo exterior.