

Termodinámica

La Termodinámica estudia la Temperatura, el calor y el intercambio de energía.

TEMPERATURA: característica que "medimos" con los dedos, la lengua, etc.

Es una medida de la Energía Interna del material, pero medirla BIEN no es trivial.

La noción de calor y temperatura suelen ser confusas en la jerga cotidiana.

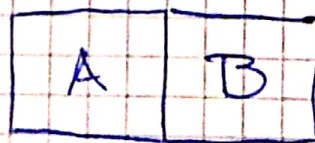
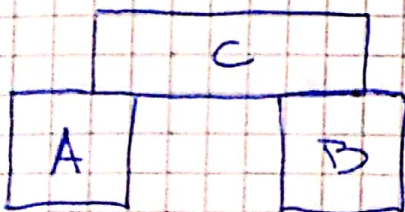
Algunas propiedades cambian con la temperatura, se denominan PROPIEDADES TERMOMETRICAS

Se usan las propiedades termométricas para definir el EQUILIBRIO.

Dos cuerpos están en equilibrio si sus propiedades termométricas No cambian.

Ley CERO (de la Termodinámica)

Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.



Termodinámica

Termómetro y escala.

El más conocido es el de mercurio, aprovechando la dilatación del mercurio con T

para definir una escala se usa:

AGUA (0°C)
Hielo

AGUA (100°C)
Vapor

siempre a
1 atm

Se divide la distancia entre marcas en 100 partes iguales y listo (CELSIUS)

Fahrenheit eligió otros 2 puntos

Agua salada (0°C)
Hielo

Temperatura
cuerpo humano (98.6°C)

↑
muchos
divisores

después se modificó P/ que hielo y vapor dieran números enteros

AGUA (32°F)
Hielo

AGUA (212°F)
VAPOR

a 1 atm

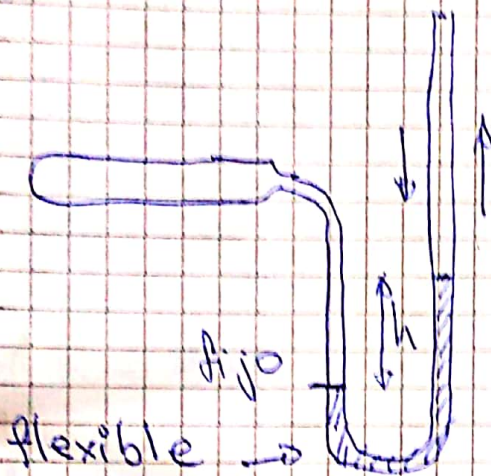
Pero... ¿estamos seguros de la linealidad?

De hecho hay discrepancias entre los distintos termómetros

¿cómo seguimos? / muy bajas T } Problemas
/ muy altas T }

Termodinámica

Termómetro de Gas a Volumen constante



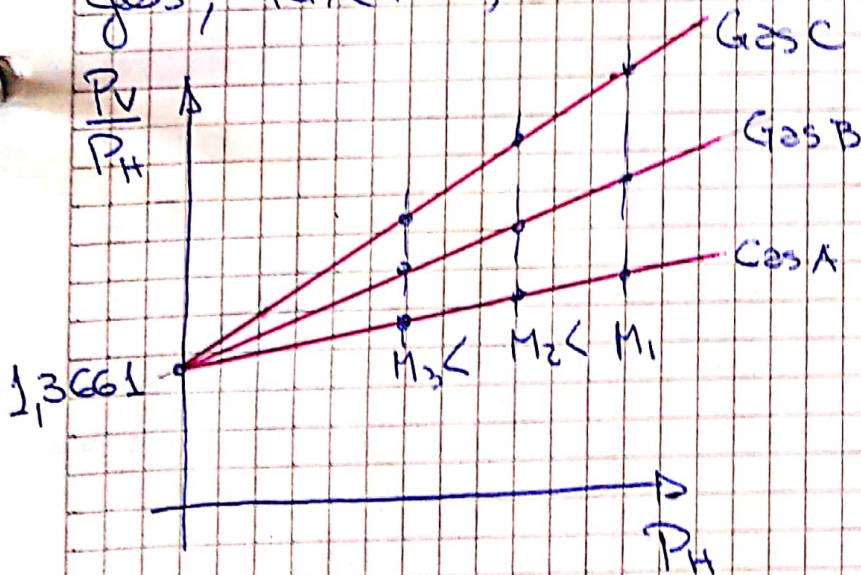
Se usa la presión como propiedad termométrica.

$$P = P_{atm} + \rho g h$$

luego de calibrarlo

$$t = \frac{P - P_{H_0}}{P_V - P_{H_0}} \times 100^\circ C$$

Cada gas se comporta de manera diferente. Si reducimos la cantidad de gas, también se reducen P_V y P_H y se ve que si graficamos P_V/P_H para distintas cantidades de gas, tenemos



$$\lim_{P_H \rightarrow 0} \left(\frac{P_V}{P_H} \right) = \frac{T_V}{T_H} = 1.3661$$

↑ No se puede medir porque implica que el gas NO está!!

Si además pedimos que la diferencia entre las T_H y T_V sea de 100° , tenemos 2 ecuaciones con 2 incógnitas

Termodinámica

$$\frac{T_V}{T_H} = 1,3661 \Rightarrow T_V = 1,3661 T_H$$

$$T_V - T_H = 100 \Rightarrow (1,3661 - 1) T_H = 100$$

$$T_H = \frac{100}{0,3661} = 273,15 \text{ (K)}$$

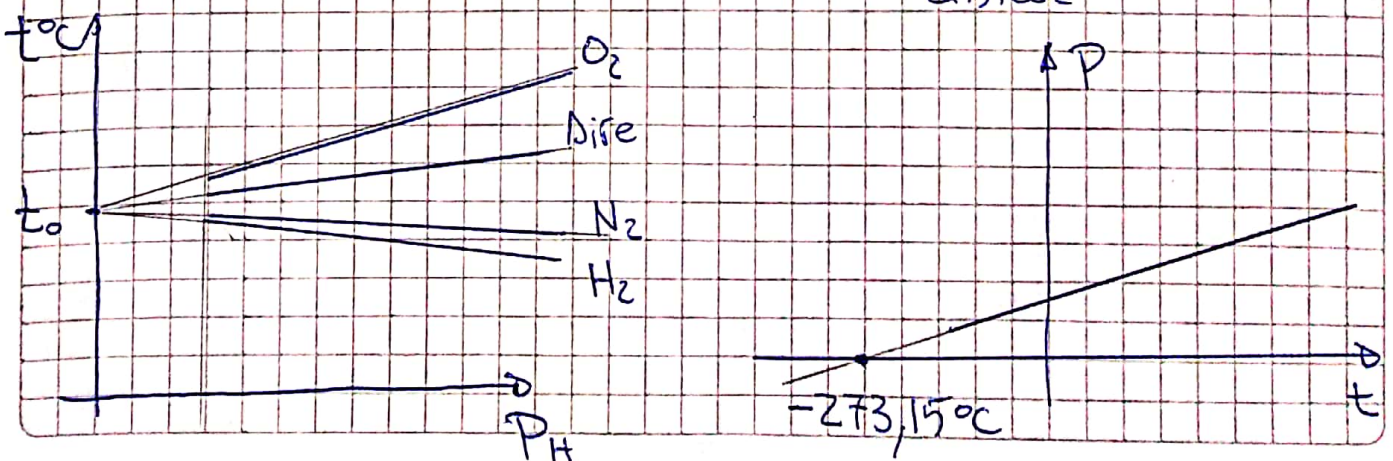
$$T_V = 373,15 \text{ (K)}$$
 escala absoluta de Temperat

Ahora para medir cualquier temperatura medimos la p para cantidades de gas cada vez menores

$$\lim_{P_H \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_H} \right) = \frac{T}{T_H} = \frac{T}{273,15 \text{ K}}$$

$$T = \lim_{P_H \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_H} \right) \cdot 273,15 \text{ K}$$

Este es la Temperatura Absoluta en la escala del GAS IDEAL, ya que todos los gases tienden a comportarse de la misma manera cuando $S \rightarrow 0$ emidad



Termodinamica

Para evitar problemas con Agua-hielo y Agua-vapor se define todo a partir del Punto Triple

Coexisten Hielo-Agua-Vapor en equilibrio

$$P_3 = 4,58 \text{ mHg} = 0,006026 \text{ atm}$$

$$T_3 = 273,16 \text{ K}$$

Tomando el Pto Triple como referencia

$$T = 273,16 \text{ K} \frac{P}{P_3}$$

Como la diferencia entre Agua-hielo y Agua-Vapor es 100 tanto en la escala Celsius como Kelvin, el paraje es directo

$$T = t_c + 273,15 \text{ K}$$

Termodinámica

Dilatación térmica

Cuando los materiales se calientan se dilatan (enfrián - contraen).

Dos puntos de un sólido separados L_0 , quedarán a una distancia L_f luego de un cambio de temperatura ΔT .

Lejos de la $T_{\text{fusión}}$ se observa que

$$L_f - L_0 = \Delta L = \alpha \cdot L_0 \Delta T$$

donde α es el coeficiente de dilatación lineal

$$L_f = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

Si vemos que le sucede a una lámina delgada (rectangular)

$$L_{Af} = L_{A0} (1 + \alpha \Delta T)$$

$$L_{Bf} = L_{B0} (1 + \alpha \Delta T)$$

El área dilatada será $L_{Af} \cdot L_{Bf}$

$$A_f = L_{Af} \cdot L_{Bf} = L_{A0} (1 + \alpha \Delta T) L_{B0} (1 + \alpha \Delta T)$$

$$A_f = A_0 (1 + 2\alpha \Delta T + \alpha^2 \Delta T^2)$$

$$A_f = A_0 (1 + 2\alpha \Delta T)$$

↑
Coeficiente de dilatación superficial

Termodinámica

De manera análoga para un paralelepípedo

$$V_f = V_0 (1 + 3\alpha \Delta T) \quad \text{despreciando } \Delta T^2 \text{ y } \Delta T^3$$

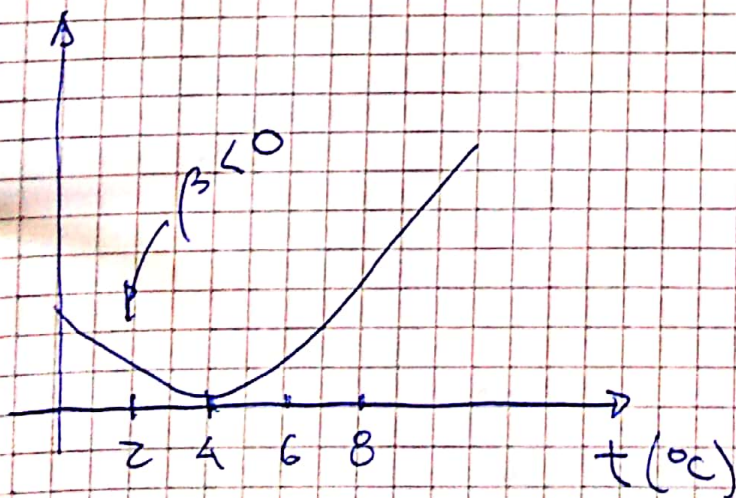
En el caso de los líquidos solamente importa el cambio de volumen

$$V_f = V_0 (1 + \beta \Delta T)$$

↑ coeficiente de dilatación
Volumétrica

⊗ Agujeros y cavidades dilatan como los sólidos que los contienen

El caso del Agua (Milagro)



Hasta $t = 4^\circ\text{C}$ se
contrae y luego
entre 4°C y 0°C
se EXPANDE !!

Agua a 4°C es más densa y se hunde
el hielo flota.

Siempre hay agua líquida en el
fondo de lagos y mares permitiendo
la vida !!

Termodinámica

Gases Ideales

$$P \cdot V = cte \quad (\text{a una dada } T \text{ fija}) \quad \text{Robert Boyle}$$

Además

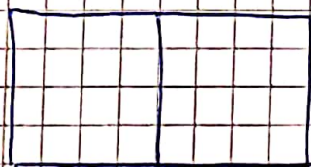
$$T \propto P \quad (\text{a volumen cte}) \quad \text{Charles}$$

$$T \propto V \quad (\text{a presión cte}) \quad \text{Gay-Lussac}$$

De todo esto se concluye que

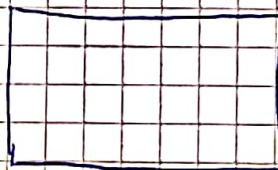
$$P \cdot V = CT$$

Supongamos 2 recipientes IGUALES



$$PV = CT$$

$$PV = CT$$



$$P'V = C'T$$

$$C' = 2C$$

La constante tiene que estar vinculado a la CANTIDAD de gas $C = k \cdot N$

$$PV = NkT$$

↑
↑
Nº moléculas
cte

k = constante de Boltzmann

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \frac{\text{Joul}}{\text{K}}$$

Termodinámica

Si usamos el nº de moles para las partículas tenemos

$$n \cdot N_A = N$$

nº moles

número de Avogadro =

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$P \cdot V = N k T = n \cdot \underbrace{N_A k}_{R} \cdot T$$

Constante universal de los gases $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

$$R = 0,082 \frac{\text{Lit. atm}}{\text{mol K}}$$

Ecuación de estado de Gas ideal

$$P \cdot V = n R T$$

Variables intensivas

T y P

Variables extensivas

n y V

Conocidas 3 de ellas queda determinada la restante

Siempre en EQUILIBRIO

Termodinámica

Ecuación de Van der Waals

Si no se cumple la condición de P bajas y las moléculas pueden interactuar entre sí hay que modificar la ecuación de estado

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$$

aparece por la fuerza de atracción
el moléculas que hacen disminuir los choques con las paredes

aparece porque las moléculas tienen volumen
 $b =$ volumen de 1 mol de moléculas

