# INTRODUCCIÓN

- La termodinámica estudia e interpreta las propiedades de los sistemas físicos relacionadas con la temperatura: es una rama muy amplia de la ciencia.
- Durante el desarrollo de la termodinámica, ignoramos la constitución interna de la materia.

  Es la física estadística la que trabaja este problema partiendo de la constitución interna.

  Así, estudiamos todo $\underbrace{\text{de manera fenomenológica}}_{\text{La materia es un continuo}}$. P. ej.: en e.m. sabemos que $\vec{J} = g\vec{E}$, sin entrar en el origen de $g$.

- Luego se concretará, pero:

  Se evitarán los problemas de condiciones iniciales

  - El tiempo no aparecerá: estudiaremos procesos en equilibrio
  - No habrá gradientes: si no hay fuerzas externas, internamente habrá equilibrio

- Estudiaremos algunos sistemas muy limitados (en concreto, el gas ideal).
- Hay, de hecho, leyes que en lugar de decir lo que ocurre en un proceso, prohiben ciertos procesos.

# CONSTRUCCIÓN

- La termodinámica estudia cualquier sistema físico.
- Este sistema estará separado del resto del universo por una frontera. La frontera puede ser: → o qued

  - Diatérmica: no hay aislamiento ninguno.
    ⋮ → Aquí hay todo una gradación entre casos límite
  - Adiabática: hay un aislamiento perfecto.

- El sistema se dice en equilibrio cuando ninguna de sus propiedades medibles varía con el tiempo. Postulamos su existencia. Por analogía con mecánica hay ← estable, metaestable, inestable. El equilibrio es → mecánico, térmico (ya veremos lo que es), químico
- Hay sistemas: (definición)
  - Abierto: intercambia materia y energía con el entorno
  - Cerrado: intercambia energía pero no materia.
  - Aislado: no intercambia materia y energía.
    ↓ Qued: Rígido, Impermeable, Adiabático
- Trabajaremos con sistemas cuya forma no sea un parámetro termodinámico: fluidos. (Lo hacemos por comodidad, podríamos trabajar con cualquier sistema ⇒ la teoría no es limitada)

  Macroscópicamente, conocida la masa y composición, la presión y el volumen (parámetros de estado) me dan todas las propiedades macroscópicas del sistema; independiente del camino seguido.
- Es decir, presión y volumen me definen el estado de equilibrio.

T.º

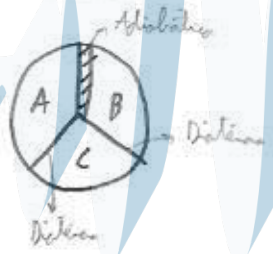
· Coloquemos dos sistemas en contacto diatérmico:


· Evolucionará al equilibrio

· Ahora, de los 4 parámetros, puedo cambiar uno (con un valor, x, y) para que, al entrar en contacto, ya estén a equilibrio $\Leftrightarrow$ $F(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0$

Nos gustaría que $\exists\, \phi$ tq $\phi(P_A, V_A) = \phi(P_B, V_B)$ para poder caracterizar cuándo dos sistemas están en equilibrio:

**Principio cero de la Termodinámica:**




$$\left.\begin{array}{l} A \text{ eq. } C \\ B \text{ eq. } C \end{array}\right\} \Longrightarrow A \text{ eq. } B$$

Reformulación: si tengo N sistemas $\{A_i\}$ tq $A_i$ eq. $A_{i+1} \Rightarrow A_i$ eq. $A_j$ $\forall\, i, j$

· Veamos qué quiere decir macroscópicamente:

$$F_1(P_A, V_A, P_C, V_C) = 0 \Rightarrow P_C = f_1(P_A, V_A, V_C)$$

$$F_2(P_B, V_B, P_C, V_C) = 0 \Rightarrow P_C = f_2(P_B, V_B, V_C)$$

$$\Rightarrow \underline{f_1(P_A, V_A, V_C) = f_2(P_B, V_B, V_C)}$$

Por el principio cero: $F(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0$ no aparece $V_C$!!!!

Como no aparece $V_C$, se tiene que simplificar: $f_1 = \phi_1(P_A, V_A)\,\xi(V_C) + \lambda V_C$

$$f_2 = \phi_2(P_B, V_B)\,\xi(V_C) + \lambda V_C$$

es decir, deducimos que:

$$\exists\, \phi \text{ tq } \quad \phi_1(P_A, V_A) = \phi_2(P_B, V_B) = \phi_3(P_C, V_C) = \dots$$

para todo conjunto de sistemas en equilibrio

Llamamos a $\phi(P_A, V_A)$ temperatura empírica, $\theta$.

· Por tanto, habrá una ecuación de estado para cada sistema: $\boxed{f(P, V, \theta) = 0}$

INCISO: TERMOMETRÍA

· Si tenemos una columna a presión cte.

la columna tiene sección cte.

$$\theta = \theta(P, V) \underset{P\text{cte.}}{=} \theta(V) = \theta(h)$$

$$\theta = \theta(h)$$

· En general, un sistema termométrico, restringido grados de libertad, hace que la temperatura empírica sea función de una sola variable: variable termométrica: $\theta = \theta(x)$.

· En el caso de la columna, en todo el general, se busca que $\theta$ sea una función lineal: $\theta(h) = a \cdot h$

Ahora, ¿cómo hallamos $a$?

condensación y vaporización del agua

· Hasta 1954; con dos puntos fijos, dando un valor arbitrario a esos dos puntos.

el punto triple del agua

· A partir de 1954; se coge un punto fijo y se le da un valor arbitrario (el otro es el cero absoluto)

$$a = \frac{\text{valor arbitrario}}{x_{\text{pto fijo}}}$$

· Como $\theta$ depende del instrumento, se crea un termómetro de gas a volumen cte. que, en $\lim_{P_3 \to 0}$, no depende del gas:

$$\theta^{g.i.} = 273'16 \lim_{P_3 \to 0} \frac{P}{P_3}$$

presión del gas

presión del punto triple

⇒ Nótese que hay cierto problema: los gases por debajo de cierta temperatura (48 para He) se condensan

Ya tengo una escala: la escala del gas ideal.

· Nótese que es importante ver que la ecuación de estado la termodinámica no se la va a dar, pues no se mete en la constitución interna.

la tengo a una función del estado

· La ecuación de estado es una función continua, diferenciable...

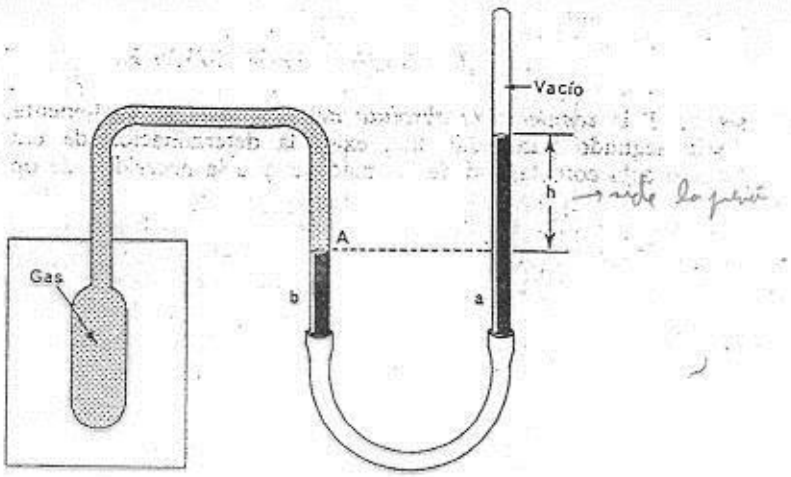



FIG. 2.7. Termómetro de gas a volumen constante. La columna *a* puede desplazarse verticalmente para mantener fijo el nivel del líquido en *A*.

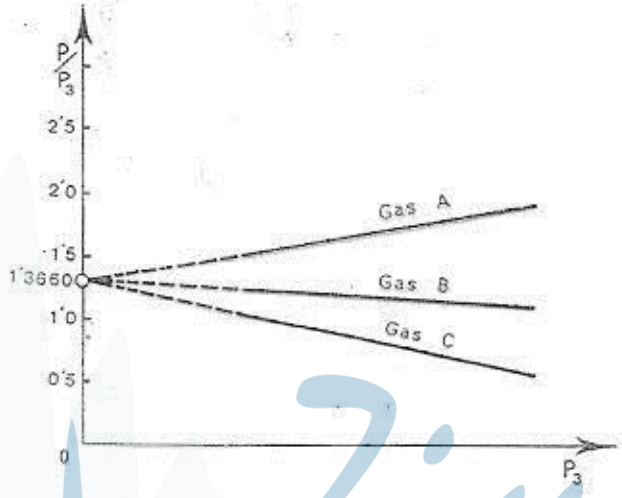



FIG. 2.8. Lecturas de un termómetro de gases a volumen constante para distintos gases. El valor extrapolado para $p_3 \to 0$ es el mismo para todos ellos.

TABLA 2.2

**Puntos fijos de la escala internacional práctica de temperaturas (IPTS-68)**

| *Puntos fijos* | $T_{68}$ (K) | $t_{68}$ (°C) | *Termómetro utilizado* |
|---|---|---|---|
| Punto triple del hidrógeno ... ... ... ... ... | 13,81 | −259,34 | Resistencia de platino |
| Punto triple del oxígeno ... ... ... ... ... ... | 54,36 | −218,79 | |
| Punto de rocío del oxígeno ... ... ... ... ... | 90,19 | −182,96 | |
| Punto triple del agua ... ... ... ... ... ... ... | 273,16 | 0,01 | |
| Punto de ebullición del agua ... ... ... ... ... | 373,15 | 100,00 | |
| Punto de solidificación del cinc ... ... ... ... | 692,73 | 419,58 | |
| Punto de solidificación del antimonio ... ... | 903,90 | 630,75 | |
| Punto de solidificación de la plata ... ... ... | 1 235,08 | 961,93 | Par termoeléctrico Pt/Pt (10%) Rh |
| Punto de solidificación del oro ... ... ... ... | 1 337,58 | 1 064,43 | |

TABLA 2.1

Propiedades termométricas

| *Termómetro* | *Propiedad termométrica* |
|---|---|
| Columna de mercurio, alcohol, etc., en un capilar de vidrio ... ... ... ... ... ... ... ... | Longitud. |
| Gas a volumen constante ... ... ... ... ... ... | Presión. |
| Gas a presión constante ... ... ... ... ... ... | Volumen. |
| Termómetro de resistencia ... ... ... ... ... ... | Resistencia eléctrica de un hilo. |
| Termistor ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... | $\ln \rho$ ($\rho$=resistividad eléctrica). |
| Par termoeléctrico ... ... ... ... ... ... ... ... | fem termoeléctrica. |
| Pirómetro de radiación total ... ... ... ... ... | Radiancia energética. |
| Pirómetro de radiación visible ... ... ... ... | Radiancia monocromática. |
| Espectrógrafo térmico ... ... ... ... ... ... ... | Efecto Doppler. |
| Termómetro magnético ... ... ... ... ... ... | Susceptibilidad magnética. |
| Cristal de cuarzo ... ... ... ... ... ... ... ... | Frecuencia de vibración. |

· Sean dos sistemas en equilibrio, con $P_A, V_A, P_B, V_B$. Estos valores no tienen por qué ser únicos: en general habrá una colección de valores $\Leftrightarrow F(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0$ (en ese punto entonces estarán)

La definición de F es absolutamente infantil: 0 si $(P_A, V_A, P_B, V_B)$ está en nuestra colección de valores y otro caso a caso contrario.

Si tengo 3 sistemas: (Conocida las otras tres variables, vayo a la colección y despejo $P_c$ (hay $P_c$, vosa, a priori, varias) Lo mantengo necesariamente y llego al equilibrio)

$$F_1(P_A, V_A, P_c, V_c) = 0 \Longrightarrow P_c = f_1(P_A, V_A, V_c)$$

$$F_2(P_B, V_B, P_c, V_c) = 0 \Longrightarrow P_c = f_2(P_B, V_B, V_c)$$

$$\Downarrow$$

$$f_1(P_A, V_A, V_c) - f_2(P_B, V_B, V_c) = 0 \quad \forall P_i, V_i \text{ siempre que } \begin{matrix} A \text{ eq. } C \\ B \text{ eq. } C \end{matrix} \Leftrightarrow A \text{ eq. } B$$

Tengo una función que, dados $P_A, V_A, P_B, V_B$, vale 0 si A y B están a equilibrio (ppio 0)

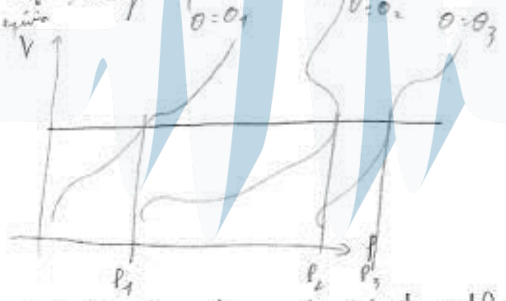
$$\Downarrow \text{def}$$

Tengo $F(P_A, V_A, P_B, V_B)$!!!

Así, $V_c$ se simplifica: $\phi_1(P_A, V_A) = \phi_2(P_B, V_B)$

---

· Dada una temperatura, $\theta$, el conjunto $\phi(P, V) = \theta$ se llama isotermo:




· Para definir una escala de temperaturas, tomo una línea $V = cte$ y defino la temperatura a función de las $P_i$ de esta recta. Por comodidad, se da una escala lineal: $\theta = a \cdot P \ (+b)$

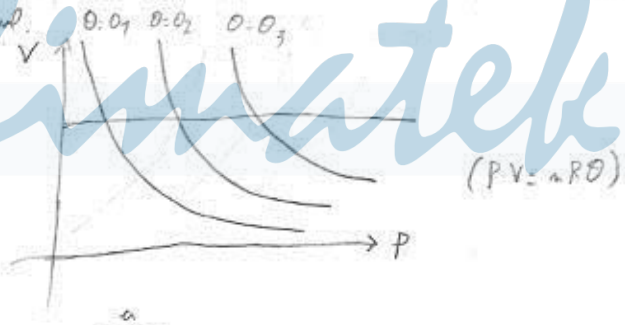
Desde 1954, se da el valor 0 a $P = 0$ (se toma $b = 0$) y se determina a dando un valor arbitrario a la presión de cierto sistema (elegido tq. está en equilibrio con un sistema fácilmente reproducible). Así,

$$\theta(P) = aP, \quad \theta(P_{0n}) = \theta_{0n} \Rightarrow \theta(P) = \theta_{0n} \frac{P}{P_{0n}}$$

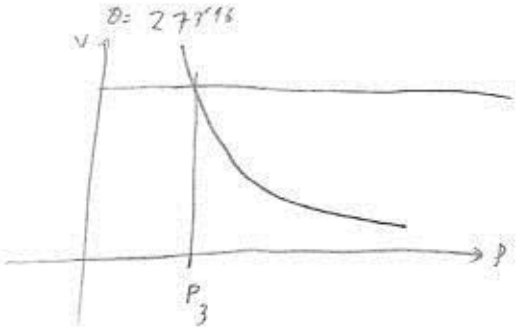
· En concreto, se pone al gas en equilibrio con agua en el punto triple. Experimentalmente, se ve que, si hice $273'16 \frac{P}{P_3}$ después del gas, si la presión del gas en equilibrio con el punto triple del agua vamos disminuyendo $P_3 \Leftrightarrow$ aumento V, el límite no depende del gas. Así:

$$\theta^{g.i.} \equiv \lim_{\substack{P_3 \to 0 \\ \& \\ V \to \infty}} 273'16 \frac{P}{P_3} \Rightarrow \text{Dada una presión, para un volumen lo suficiente grande, se puede calcular } \theta^{g.i.}$$

En gas ideal:




$$\theta = \overbrace{\frac{V}{nR}}^{a} \cdot P$$




En el límite $V \to \infty$, un gas se comporta como ideal

# ECUACIÓN DE ESTADO: $\theta = \theta(P,V) \Leftrightarrow V = f(P,\theta) \Leftrightarrow P = f(\theta,V)$

· Definimos:

Así, experimentalmente

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{Coeficiente de expansión térmica: } \alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P = \alpha(\theta,P) \\ \text{Se determina experimentalmente, la tenemos no tabulados} \\ \\ \text{Coeficiente de compresibilidad isotérmica: } K \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta = K(\theta,P) \\ \text{De nuevo, es experimental} \end{array}}$$

→ Experimentalmente, al calentar un sistema este se expande

→ Experimentalmente, al comprimir un sistema, su volumen disminuye (de ahí el −, para que sea positivo)

· Con $\alpha$ y $K$ puedo hallar la ecuación de estado:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP$$

$$\underbrace{\frac{1}{V}dV}_{d(\ln V)} = \underbrace{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P}_{\alpha} d\theta + \underbrace{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta}_{-K} dP$$

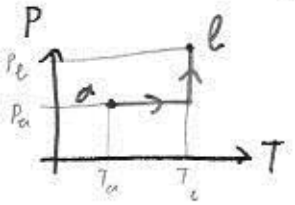
$$d(\ln V) = \alpha(\theta,P)\,d\theta - K(\theta,P)\,dP$$

Integrar esto es un follón: $\alpha = \alpha(\theta,P)$ y $K = K(\theta,P)$. Pero el primer término es una diferencial exacta!!!

⇓

La integral no depende del camino

Así, cojo un camino fácil:




Por tanto:

$$\boxed{\ln\frac{V_b}{V_a} = \int_{T_a}^{T_b} \alpha(\theta,P_a)\,d\theta - \int_{P_a}^{P_b} K(T_b,P)\,dP}$$

Ahora, para materiales experimentales, $\alpha$ y $K$ son ctes.:

$$\ln\frac{V_b}{V_a} \simeq \overset{\text{valor medio}}{\bar{\alpha}}\,\Delta\theta - \bar{K}\,\Delta P$$

Ahora, $V_b = V_a + \Delta V$: $\ln\frac{V_b}{V_a} = \ln(1+\Delta V)$. Para $\Delta V$ pequeño, desarrollo en serie:

Válido para sólidos y líquidos

$$\boxed{V_e = V_a(1+\alpha\Delta\theta - K\Delta P)}$$ (Exponencial, $V_e = V_a e^{\alpha\Delta\theta - K\Delta P}$)

ECUACIÓN DE ESTADO
PARA UN SÓLIDO

· Vemos un hilo elástico, de variables:

$P \rightarrow$ presión
$V \rightarrow$ volumen
$L \rightarrow$ longitud
$\theta \rightarrow$ temperatura
$\tau \rightarrow$ tensión

Si trabajamos a presión y volumen cte.: → No ponemos la ecuación de estado $P = P(V, L, \theta)$

$$\tau = \tau(L, \theta)$$ (si $\theta$ = cte, tendría la ley de Hooke)

Para L cte.: $$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \theta}\right)_L d\theta = -\frac{\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau}{\left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_\theta} d\theta$$

Y si defino el coeficiente de dilatación lineal $\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau$

el módulo de Young $E \equiv Y \equiv \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_\theta$ $\Rightarrow$ $\boxed{d\tau = -\alpha E A\, d\theta}$

↳ sección del hilo

TABLA 1.2

Ecuaciones de estado de diversos sistemas

| *Sistema* | *Ecuación de estado* |
|---|---|
| Gas ideal ... ... ... ... ... ... ... | $pV=nRT$ |
| Gas de Van der Waals ... ... ... | $\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$ |
| Gas de Berthelot ... ... ... ... | $\left(p+\frac{n^2A}{TV^2}\right)(V-nb)=nRT$ |
| Gas real (en general) ... ... ... | $pV=A+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\ldots$ (desarrollo de Virial) |
| Sólido simple ... ... ... ... ... ... | $V=V_0(1+\alpha t-\beta p)$ |
| Hilo tenso ... ... ... ... ... ... | $\frac{dl}{l}=\lambda\, dT+\frac{l}{AY}\, df$ |
| Sólido paramagnético ... ... ... | $M=C\frac{\mathcal{H}}{T}$ (ley de Curie) |

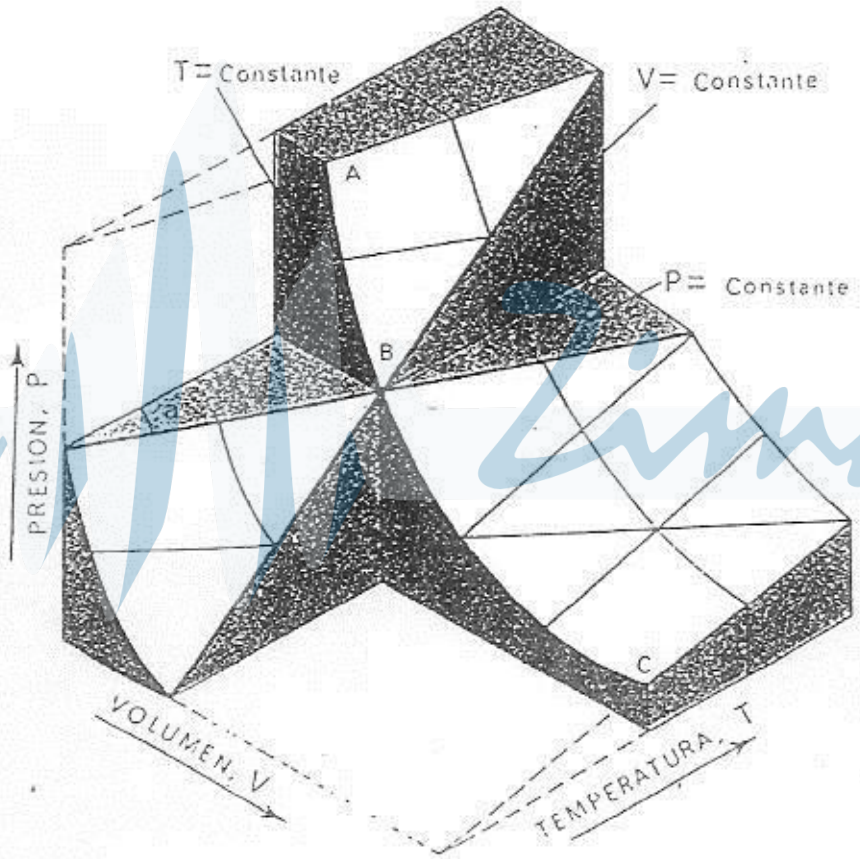



FIG. 3.15. Significado geométrico de las derivadas parciales:
$\operatorname{tg} a = (\partial V/\partial T)_p$, $\operatorname{tg} b = (\partial p/\partial T)_V$, $\operatorname{tg} c = -(\partial p/\partial V)_T$

## Inciso matemático: funciones implícitas

$f(x,y,z)=0$; puedo despejar:

$$x=f(y,z) \longrightarrow dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$y=f(x,z) \longrightarrow dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

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

Sustituyo $dy$: $$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right]+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$dx=\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]dx+\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right]dz \quad \forall dx, dz$$

Así, en particular:

a) $dx\neq 0;\ dz=0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}}$

b) $dx=0;\ dz\neq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=-\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

$$\Downarrow$$

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

Ejemplo: ecuación de estado: $f(P,V,\theta)=0$; con $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P$, $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta$. Hay una tercera propiedad:

$$\boxed{\text{Coeficiente piezotérmico o esfuerzo térmico}: \beta\equiv\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V}$$

No puedo tener 3 var. independientes (pues $f$, la ec. de estado, me lo impide) $\Rightarrow \beta=\beta(\alpha,\kappa)$

$$\beta=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V=\frac{1}{P}\cdot\left(-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta}\right)=\boxed{\frac{1}{P}\frac{\alpha}{\kappa}=\beta}$$

$\alpha=V\kappa P$

$\kappa=\frac{1}{V}\frac{\alpha}{\beta}$

Ejemplo:

Hg a V = cte.

$\Delta\theta = 10^{\circ}C$

$\alpha = 1'8 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$

$K = 3'8 \cdot 10^{-11}\ Pa^{-1}$ → Notemos que son MUY pequeños (los sólidos y líquidos son incompresibles)

$$dP = \frac{\alpha}{K} d\theta \Rightarrow \Delta P = \frac{1'8 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}}{3'8 \cdot 10^{-11}\ Pa^{-1}} \cdot 10K = 47 \cdot 10^{7}\ Pa =$$

$$= 470 \cdot 10^{5}\ Pa = \boxed{470\ atm = \Delta P}$$

altísimo