

# TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

## Tema 1 - LA TEMPERATURA Y OTROS CONCEPTOS BÁSICOS DE LA TERMODINÁMICA

Introducción: características generales y objetivos de la termodinámica. Comparación de los criterios macroscópicos y microscópicos. Principio cero de la termodinámica: equilibrio térmico. Concepto de temperatura. Dilatación térmica lineal. Diagrama de fases  $PT$  del agua. Temperatura del gas ideal. Termometría. Escalas de temperatura. Sistemas termodinámicos. Equilibrio termodinámico. Variables termodinámicas extensivas e intensivas. Funciones y ecuaciones de estado.

### BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky, Capítulos 1 y 2.
- Aguilar, Capítulos 1 y 2.

## Objetivos de la termodinámica

*La termodinámica estudia fenómenos físicos macroscópicos, relacionados normalmente con el calor y la temperatura, abarcando amplios dominios de la física, la química, la ingeniería, la biología, la meteorología...*

*La termodinámica trata de encontrar relaciones básicas entre sus variables (= magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema termodinámico), que sean coherentes con sus principios fundamentales.*

*La termodinámica es una disciplina que está basada en un número reducido de postulados básicos o axiomas a partir de los cuales, por razonamientos lógicos, se deducen las leyes que gobiernan los fenómenos caloríficos.*

*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.*

# Criterios macroscópicos y microscópicos

**MAGNITUDES  
MACROSCÓPICAS**  
*(Termodinámica)*

**MAGNITUDES  
MICROSCÓPICAS**  
*(Mecánica/Física estadística)*

NO

Implican hipótesis especiales  
sobre la estructura de la materia

SI

pequeño

Número de variables necesarias  
para su descripción

grande

SI

Son intuitivas o sugeridas  
por nuestros sentidos

NO

SI

Son magnitudes medibles

NO

# Sistemas termodinámicos

**Sistema termodinámico:** sistema que puede describirse mediante unas pocas variables o coordenadas termodinámicas (internas)



## LIMITES O PAREDES DEL SISTEMA:

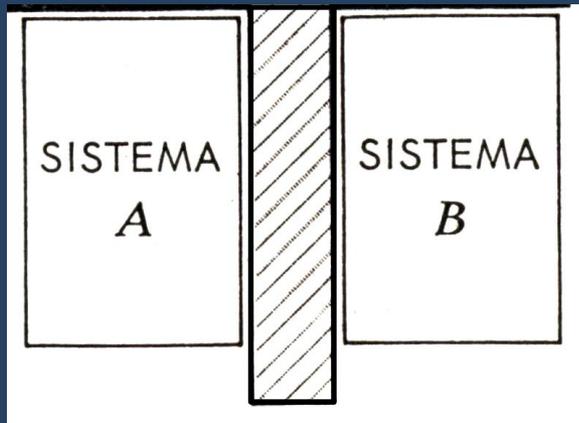
Cambio de volumen: MÓVIL // RÍGIDO

Flujo de calor: DIATÉRMICO // ADIABÁTICO

Flujo de materia: PERMEABLE // IMPERMEABLE

# Equilibrio térmico

*paredes adiabáticas*

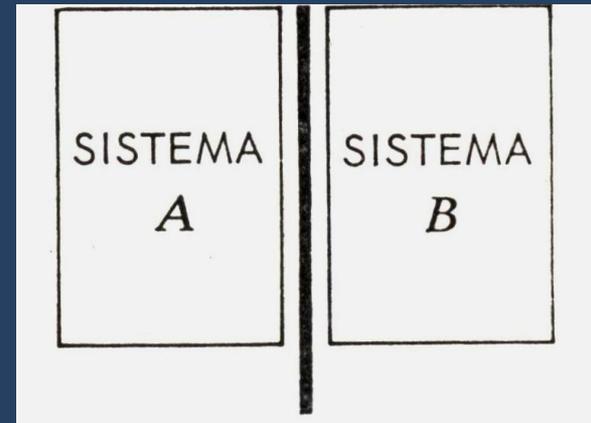


$X, Y$

$X', Y'$

Son posibles, en principio, todas las variables termodinámicas  $X, Y; X, Y'$

*paredes diatérmicas*

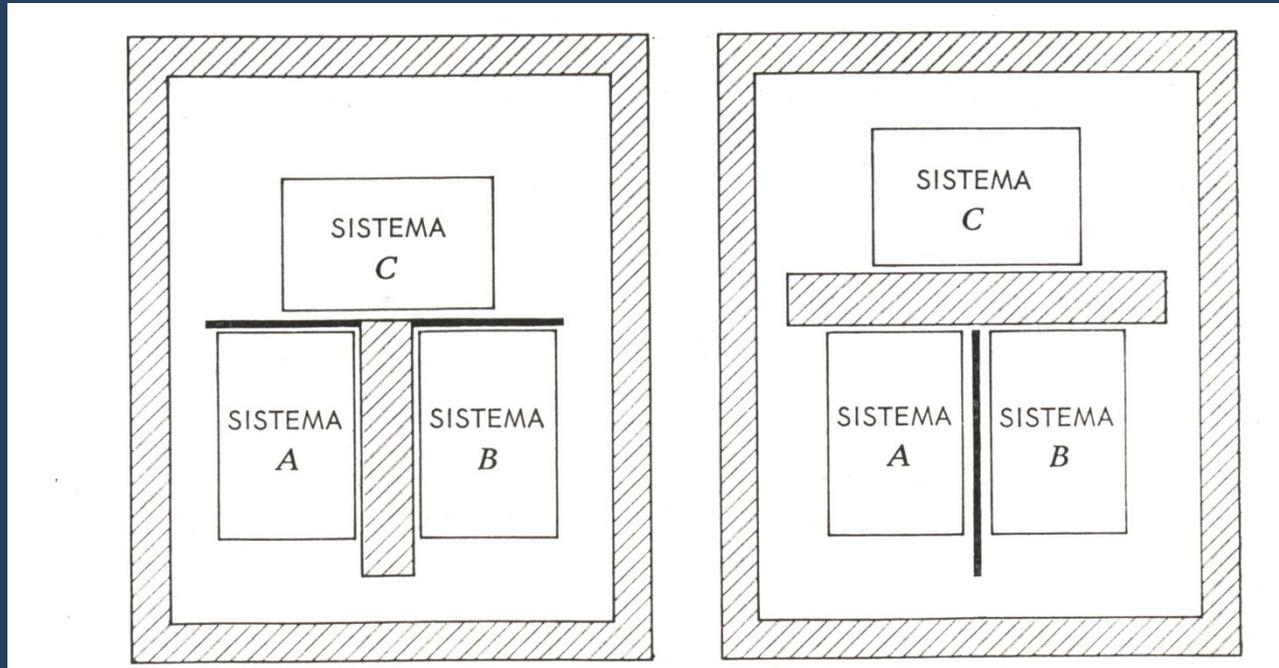


$X, Y$

$X', Y'$

Solo son posibles valores restringidos de las variables termodinámicas  $X, Y; X, Y'$

## Equilibrio térmico: El Principio Cero de la termodinámica



A en equilibrio con C  
B en equilibrio con C }  $\Rightarrow$  A en equilibrio con B

Principio Cero de la termodinámica: Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre si.

## Concepto de temperatura: isotermas

La **temperatura** de un sistema es una propiedad que determina si un sistema se encuentra o no en equilibrio térmico con otros sistemas.

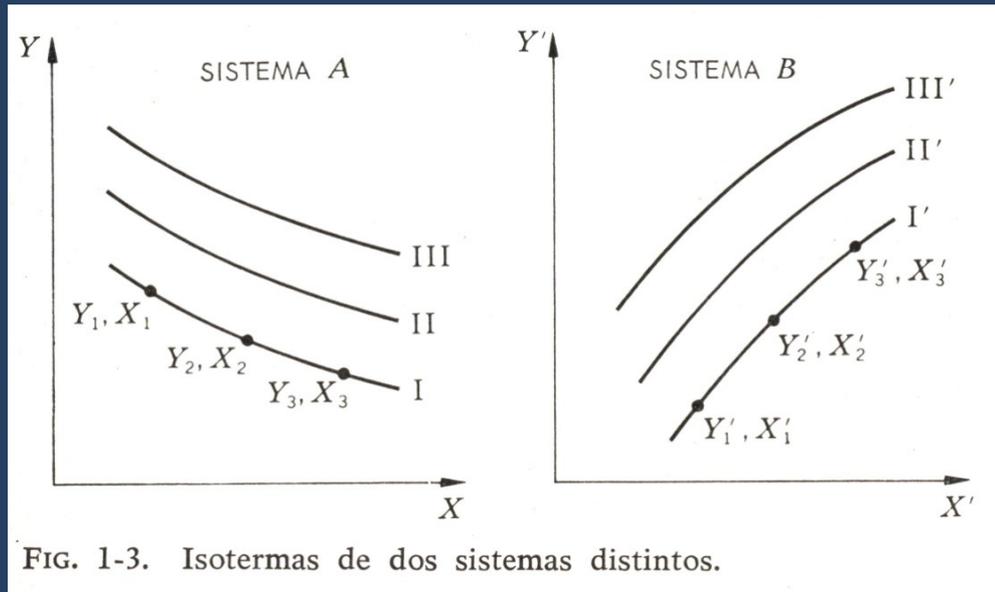


FIG. 1-3. Isotermas de dos sistemas distintos.

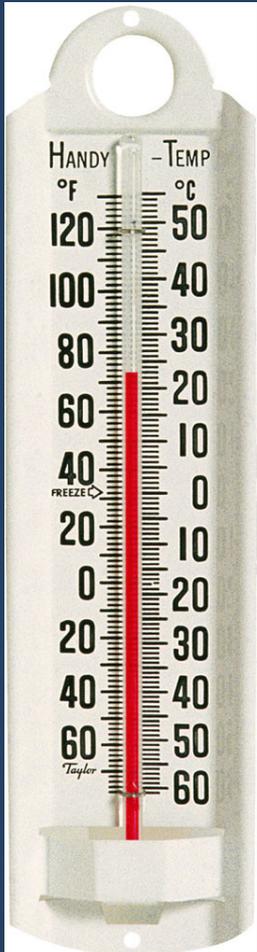
$$\left. \begin{array}{l} f_{AC}(X, Y; X'', Y'')=0 \\ f_{BC}(X', Y'; X'', Y'')=0 \end{array} \right\} \Rightarrow f_{AB}(X, Y; X', Y')=0$$

$$h_A(X, Y) = h_B(X', Y') = h_C(X'', Y'') = t$$

– ecuaciones de las isotermas –

# Medida de la temperatura: escalas térmicas

Propiedad termométrica: propiedad física que varía con la temperatura



## ESCALA CELSIUS:

- puntos fijos {
  - PFN (agua pura) → 0°C
  - PEN (agua pura) → 100°C

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

## ESCALA FAHRENHEIT:

- puntos fijos {
  - PFN (agua pura) → 32°F
  - PEN (agua pura) → 212°F

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32^\circ C)$$

## Dilatación térmica

$$\alpha = \frac{\Delta L / L}{\Delta T}$$

coeficiente de dilatación lineal

$$\alpha(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

coeficiente de dilatación de volumen

$$\beta(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

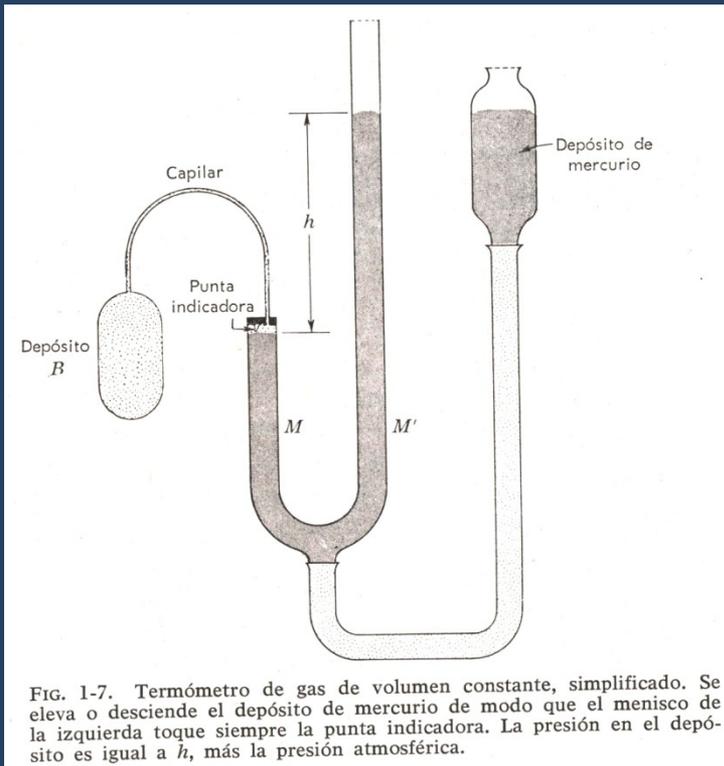
$$\beta = 3\alpha$$

Tabla 15-1 Valores aproximados de los coeficientes de expansión térmica para varias sustancias

Material	$\alpha, \text{K}^{-1}$
Acero	$11 \times 10^{-6}$
Aluminio	$24 \times 10^{-6}$
Carbono	
Diamante	$1,2 \times 10^{-6}$
Grafito	$7,9 \times 10^{-6}$
Cobre	$17 \times 10^{-6}$
Cristal	
Ordinario	$9 \times 10^{-6}$
Pyrex	$3,2 \times 10^{-6}$
Hielo	$51 \times 10^{-6}$
Invar	$1 \times 10^{-6}$
Latón	$19 \times 10^{-6}$
Material	$\beta, \text{K}^{-1}$
Acetona	$1,5 \times 10^{-3}$
Agua (20°C)	$0,207 \times 10^{-3}$
Aire	$3,67 \times 10^{-3}$
Alcohol	$1,1 \times 10^{-3}$
Mercurio	$0,18 \times 10^{-3}$

(valores a temperatura ambiente)

# Termómetros de gas y escala absoluta de temperaturas



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

(escala Celsius de temperaturas)

# Termómetros de gas y escala absoluta de temperaturas

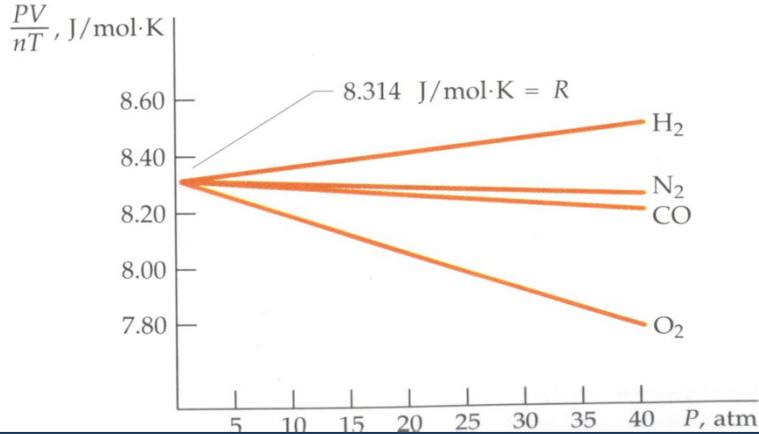


Figura 15-10 Representación de  $PV/nT$  en función de  $P$  para gases reales. Cuando la densidad del gas se reduce, reduciéndose por tanto la presión, el cociente  $PV/nT$  tiende al mismo valor,  $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , para todos los gases. Este valor es la constante universal de los gases  $R$ . La ecuación de los gases ideales  $PV=nRT$  es una buena aproximación para todos los gases reales a bajas presiones, es decir hasta presiones de algunas atmósferas.

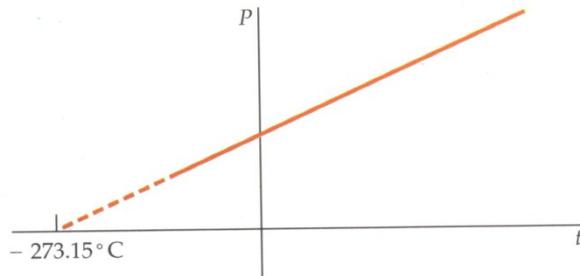


Figura 15-8 Gráfico que muestra la presión en función de la temperatura según la mide un termómetro de gas a volumen constante. Cuando se extrapola a presión nula, la gráfica corta al eje de temperaturas en el valor de  $-273,15^\circ\text{C}$ .

$$T[\text{K}] = t_C + 273.15$$

(escala Kelvin o absoluta de temperaturas)

## Escalas principales de temperaturas

$$t (^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

(escalas Celsius y Kelvin)

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32^{\circ}\text{C})$$

$$t (^{\circ}\text{F}) = T(\text{R}) - 459.67$$

(escalas Fahrenheit y Rankine)

# Punto triple del agua

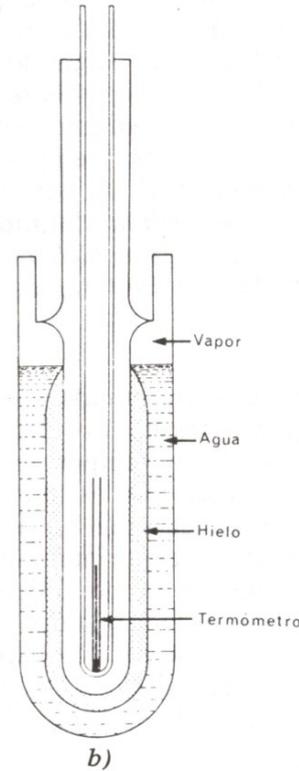
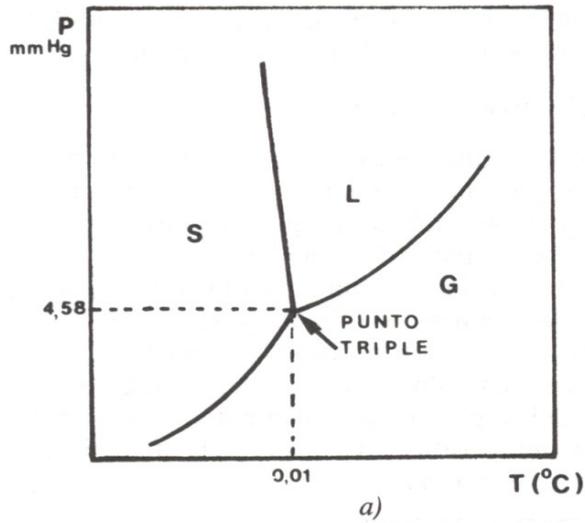
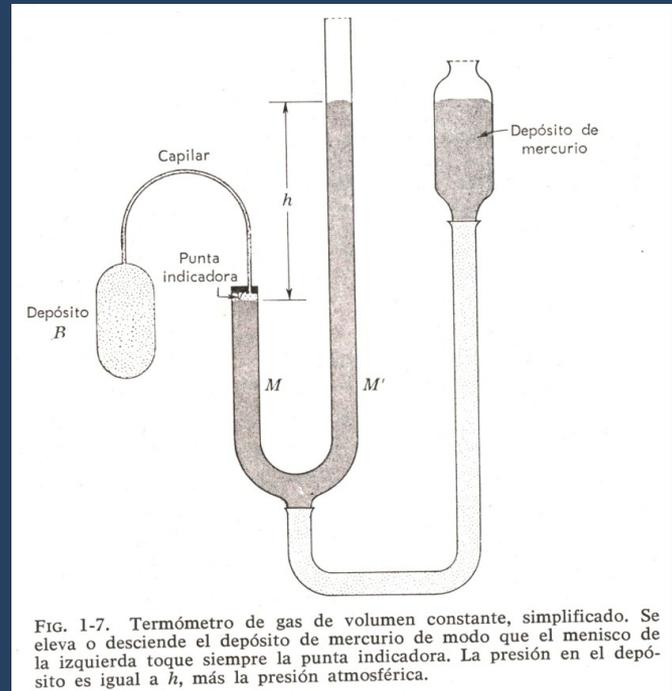


FIG. 2.9. a) Diagrama del punto triple del agua. b) Célula del punto triple. En el pozo central se introduce el termómetro que ha de calibrarse.



$$T = \lim_{P_{p.t.} \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_{p.t.}} \right)_V 273.16K$$



# Escala internacional de temperaturas

## ITS-68

## ITS-90

Temperaturas de los puntos fijos

Puntos fijos		Temp., °C	Temp., °K
Patrón	Punto triple del agua	0,01	273,16
Fundamentales	PEN del hidrógeno (punto del hidrógeno)	-252,88	20,26
	PEN del oxígeno (punto del oxígeno)	-182,97	90,17
	Equilibrio del hielo y del agua saturada de aire (punto del hielo)	0,00	273,15
	PEN del agua (punto del vapor)	100,00	373,15
	PFN del cinc (punto del cinc)	419,51	692,66
	PFN del antimonio (punto del antimonio)	630,50	903,65
	PFN de la plata (punto de la plata)	961,90	1235,05
	PFN del oro (punto del oro)	1064,5	1337,65
Secundarios	PEN del helio	-268,93	4,22
	PEN del neón	-246,09	27,09
	PEN del nitrógeno	-195,81	77,35
	PFN del mercurio	-38,86	234,29
	Punto de transición del sulfato sódico	32,38	305,53
	PEN del naftaleno	217,96	491,11
	PFN del estaño	231,913	505,00
	PEN de la benzofenona	305,90	579,05
	PFN del cadmio	320,90	594,05
	PFN del plomo	327,30	600,45

Puntos de la escala internacional de temperaturas (ITS-90)

Puntos fijos	$T_{90}$ (K)	$t_{90}$ (°C)	Termómetro utilizado
Punto de presión del vapor del helio ... ..	3 a 5	-270,15 a -268,16	Gas helio
Punto triple del hidrógeno ... ..	13,80	-259,35	
Punto triple del neón ... ..	24,56	-248,59	
Punto triple del oxígeno ... ..	54,36	-218,79	
Punto triple del argón ... ..	83,80	-189,34	Resistencia de platino
Punto triple del mercurio ... ..	234,32	-38,83	
Punto triple del agua*	273,16	0,01	
Punto de fusión del galio ... ..	302,91	29,76	
Punto de solidificación del cinc ... ..	692,67	419,53	
Punto de solidificación del aluminio ... ..	933,47	660,32	
Punto de solidificación de la plata ... ..	1 234,93	961,78	Termómetros de radiación
Punto de solidificación del oro ... ..	1 337,33	1 064,18	
Punto de ebullición del cobre ... ..	1.357,77	1 084,62	

\* Exacto por definición.

## Otros termómetros

- **Termómetros de resistencia eléctrica**  
(metales o termistores semiconductores)
- **Termómetros de radiación**  
(ley de Stefan-Boltzmann  $W = \sigma T^4$ )
- **Termómetros de presión de vapor**  
(presión de vapor de saturación por debajo del punto crítico:  
1.0–5.2 K para el  $^4\text{He}$   
0.30–3.32 K para el  $^3\text{He}$  )
- **Termómetros magnéticos**  
(ley de Curie:  $\chi = C / T$  )
- **Termopares** (pares termoeléctricos)

## Termómetros: el termopar

**Efecto Seebeck:** se produce una fem termoeléctrica cuando 2 conductores metálicos distintos están unidos por sus extremos y sus soldaduras se mantienen a temperaturas diferentes

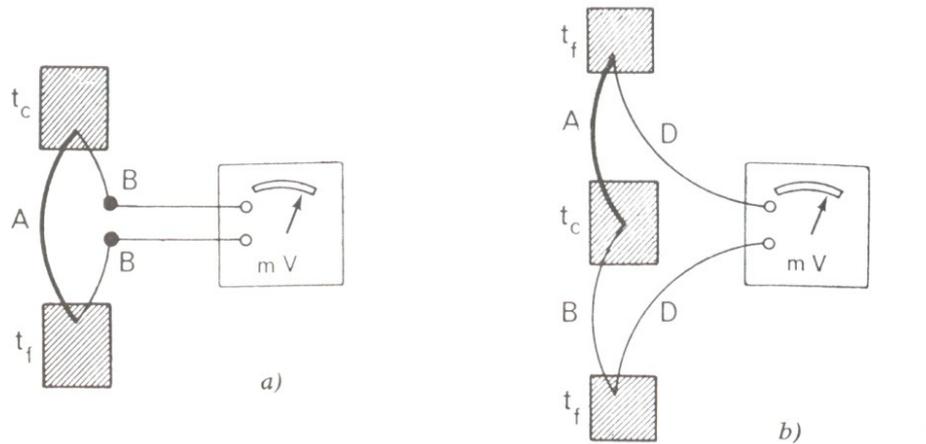


FIG. 2.12. Par termoeléctrico. a) Dos metales, A y B, con una soldadura fría y otra caliente; intercalando un voltímetro V puede medirse la fuerza electromotriz del par; b) la introducción de otro metal, D, no altera la fem del par siempre que las soldaduras AD y BD estén a igual temperatura. Véase Fig. 2.13.

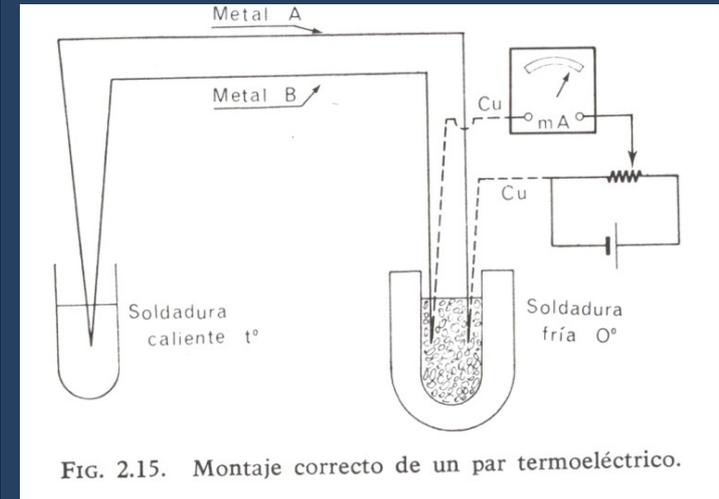


FIG. 2.15. Montaje correcto de un par termoeléctrico.

## Distintos sistemas termodinámicos y sus variables intensivas y extensivas

*específicas*

*aditivas*

Sistema termodinámico	Variable intensiva	Variable extensiva
Sistema hidrostático	Presión $P$	Volumen $V$
Hilo estirado	Tensión $\tau$	Longitud $L$
Lámina superficial	Tensión superficial $\sigma$	Área $A$
Pila eléctrica	Fem $\mathcal{E}$	Carga $Z$
Sólido dieléctrico	Campo eléctrico $E$	Polarización total $\mathcal{P}$
Sólido paramagnético	Campo magnético $H$	Imanación $M$

... ¡ + la temperatura  $T$  !

## Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado son relaciones (normalmente empíricas y deducidas de los experimentos) que ligan las distintas variables termodinámicas de un sistema en equilibrio termodinámico, haciendo a una variable dependiente de las otras.

Gas ideal  $PV = nRT$

Gas “real” de van der Waals  $(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$

Hilo estirado: Ley de Hooke  $\tau = k(L - L_0)$

Sólido paramagnético: Ecuación de Curie  $M = C_{Curie} \frac{H}{T}$