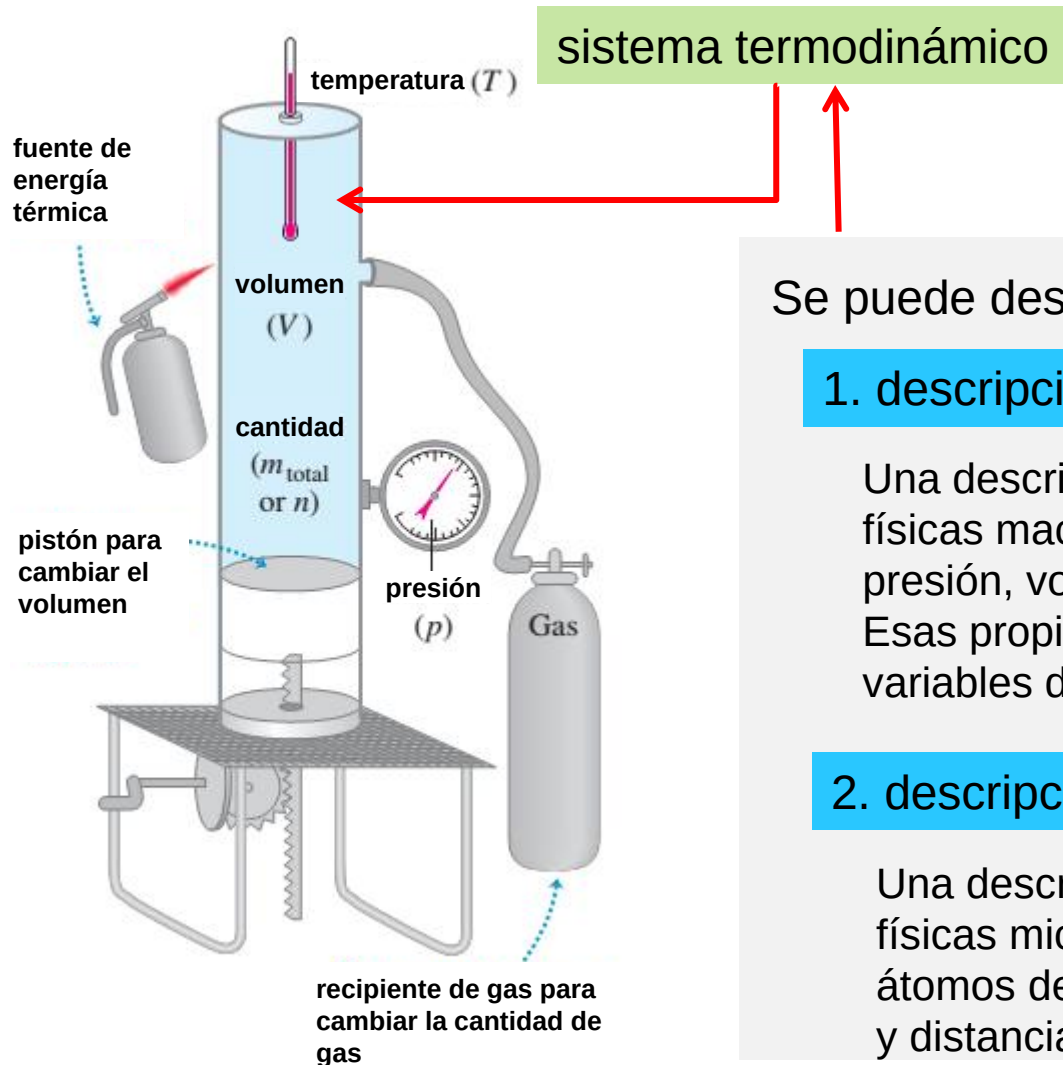


Descripción macroscópica y microscópica de la termodinámica



Se puede describir de dos (o más) maneras:

1. descripción macroscópica

Una descripción en termino de propiedades físicas macroscópicas como temperatura, presión, volumen y cantidad de moles etc. Esas propiedades están reconocidas como variables de estado.

2. descripción microscópica

Una descripción en termino de propiedades físicas microscópicas relacionadas a los átomos del sistema como velocidad, masa, y distancias interatómicas.

Descripción macroscópica

Ecuación de estado



Una ecuación relacionando algunas de las **variables de estado** de nuestro sistema.



propiedad física macroscópica describiendo el estado del sistema

Ecuación de los gases ideales

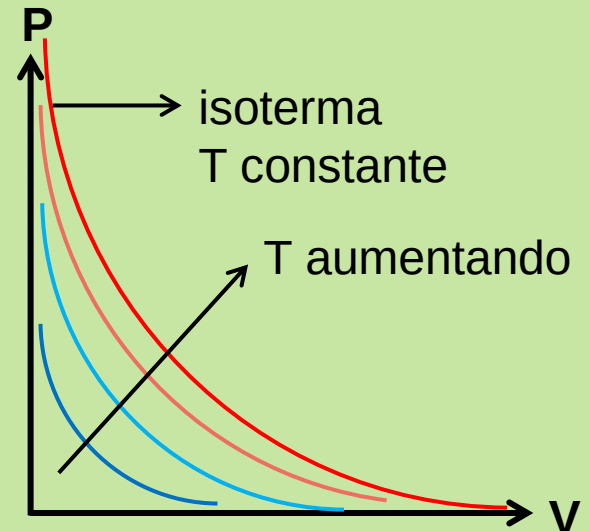
$$p V = n R T$$

Diagram illustrating the variables in the ideal gas equation:

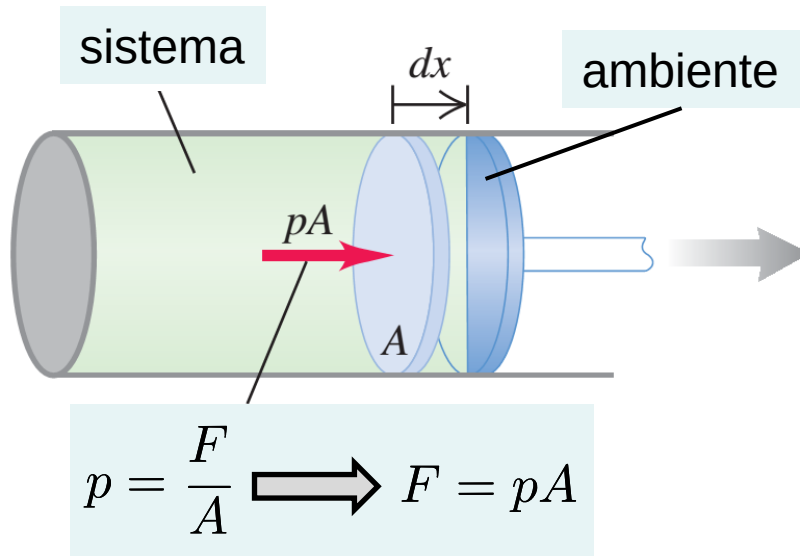
- p (pressure) points to **presión [Pa]**
- V (volume) points to **volumen [m³]**
- n (amount of substance) points to **cantidad de moles $n = m_{\text{tot}} / M$ [mol]**
- R (ideal gas constant) points to **constante de los gases ideales $R = 8.3145 \text{ J/(mol K)}$**
- T (temperature) points to **temperatura [K]**

Las partículas del gas ideal no ocupan espacio y no hay interacciones entre si.

OJO Diagrama PV
MEMORIZAR



Trabajo en la termodinámica



$$W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{x} \quad \text{fuerza constante}$$

$$W = \int \vec{F}(x) \cdot d\vec{x} \quad \text{fuerza variable}$$

expansión del gas $\rightarrow$ F misma dirección que $dx \rightarrow W > 0$ (+)

contracción del gas $\rightarrow$ F diferente dirección que $dx \rightarrow W < 0$ (-)

Trabajo por cambios
de volumen de un gas

$$W = \int p \vec{A} \cdot d\vec{x} = \int p A dx \cos \theta$$

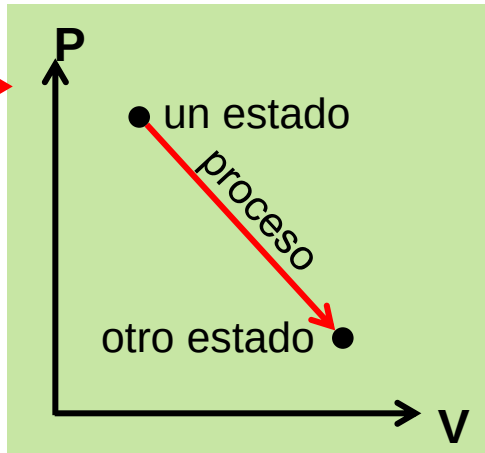
$$W = \int p (A dx) = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Proceso termodinámico

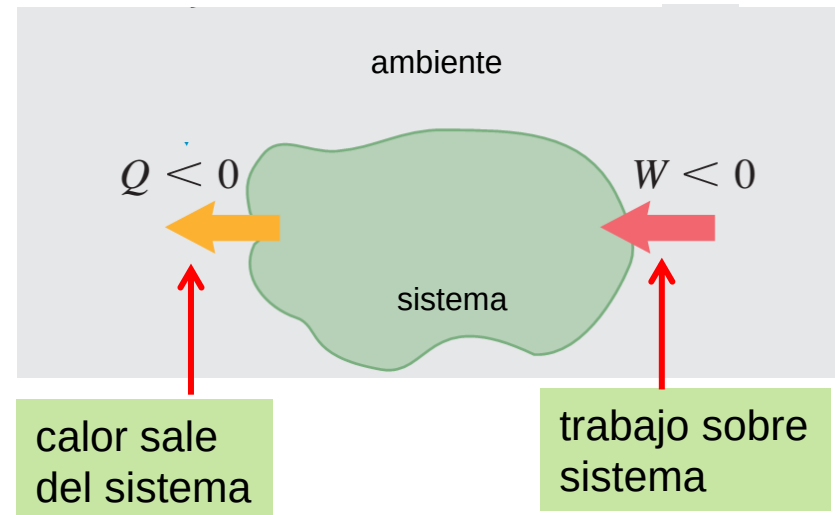
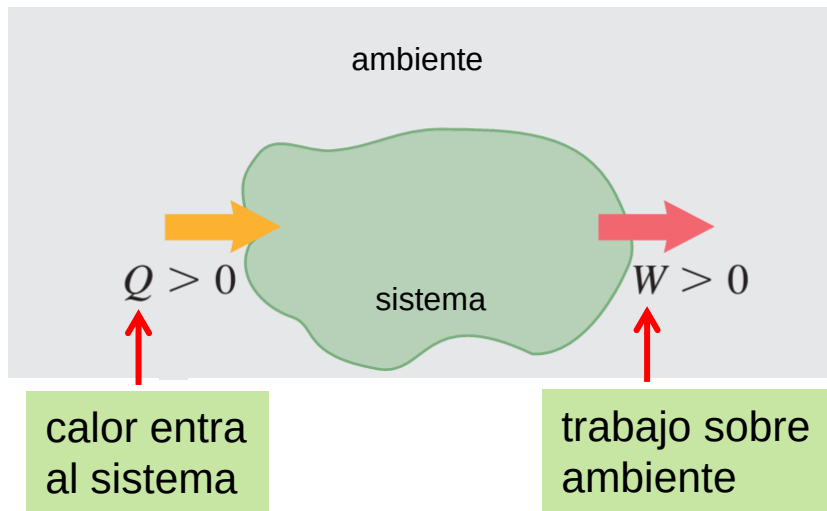


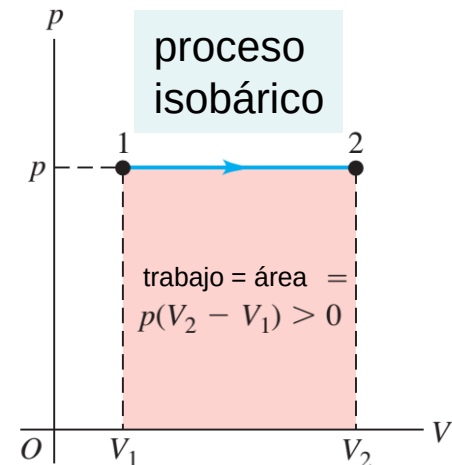
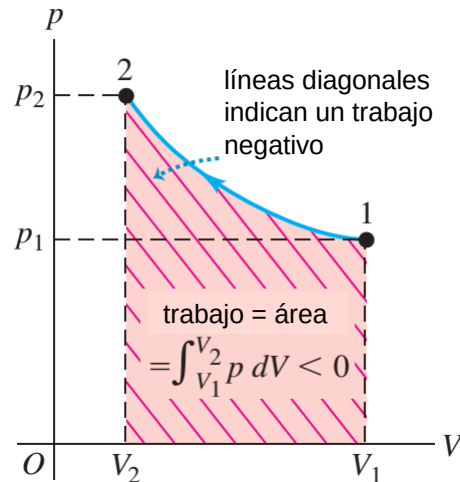
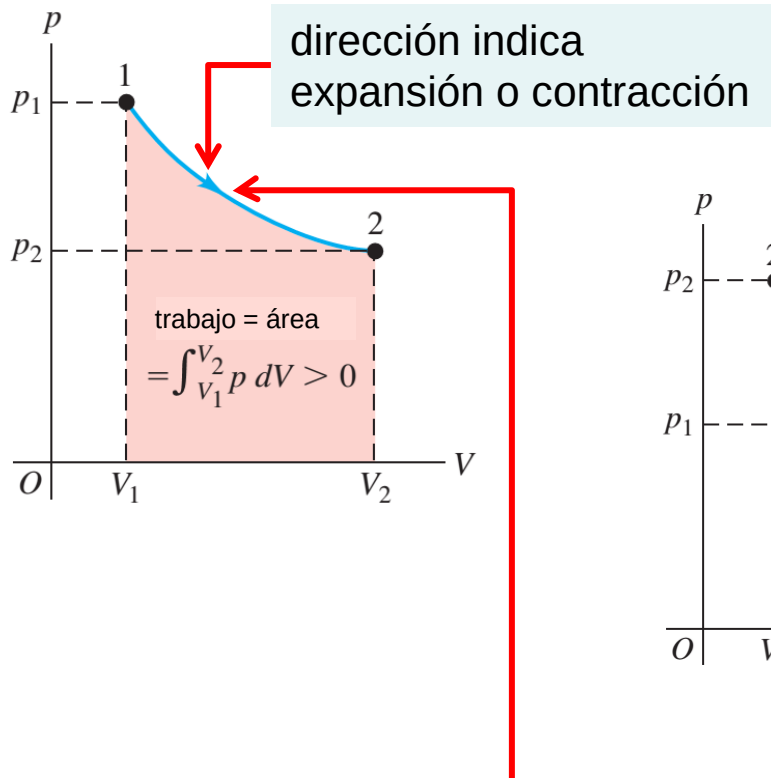
Un proceso termodinámico consiste de uno o varios cambios en el estado del sistema termodinámico.

ejemplo



Un cuerpo o conjunto de cuerpos que pueden intercambiar energía incluyendo calor y trabajo con el ambiente.

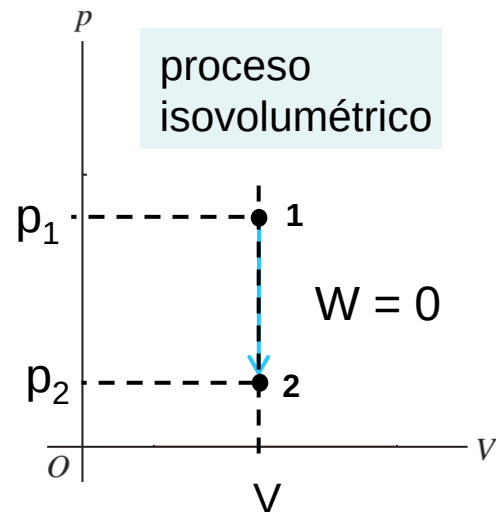




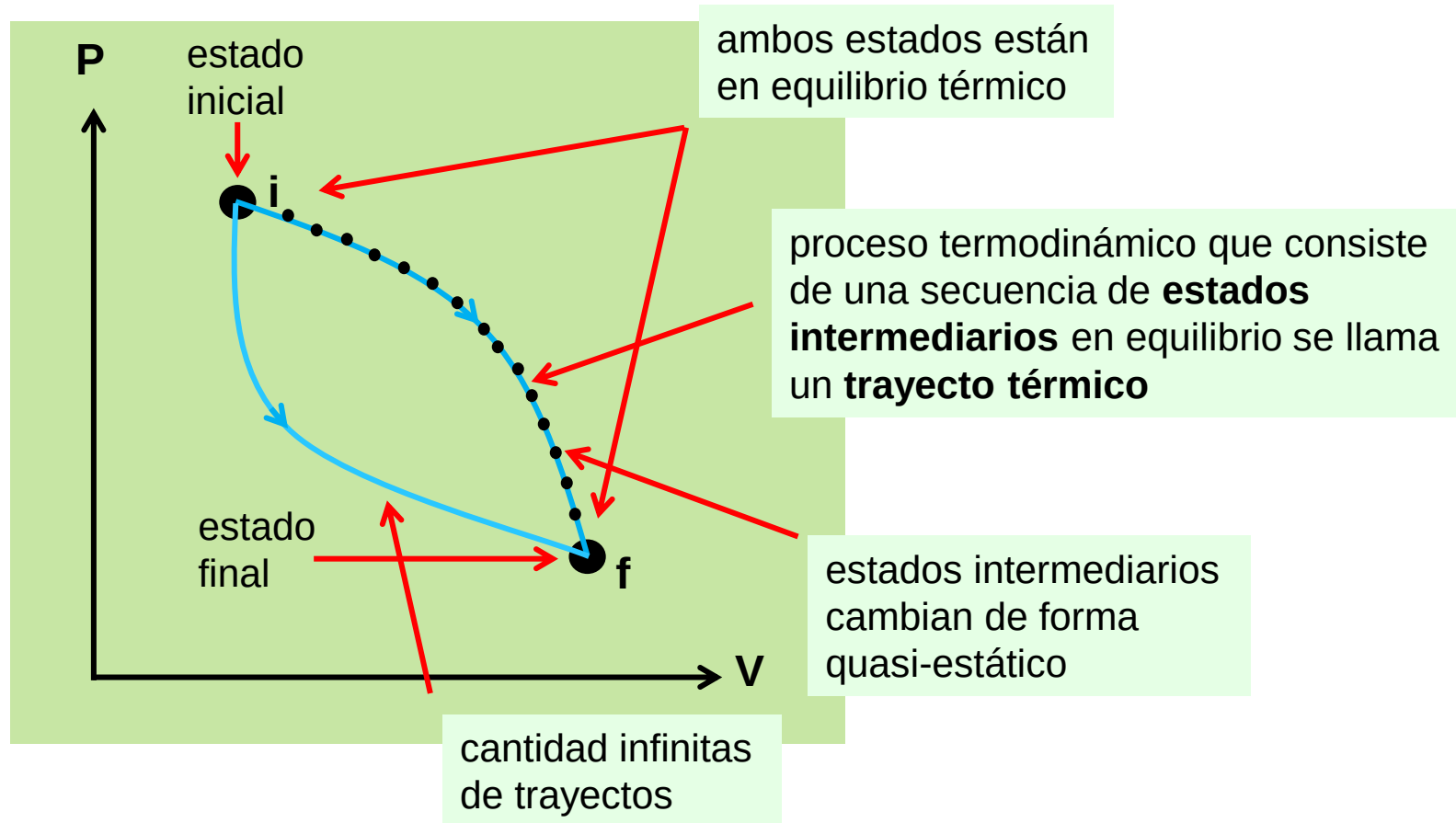
suponemos un proceso isotérmico
 en un gas ideal donde $pV = nRT$

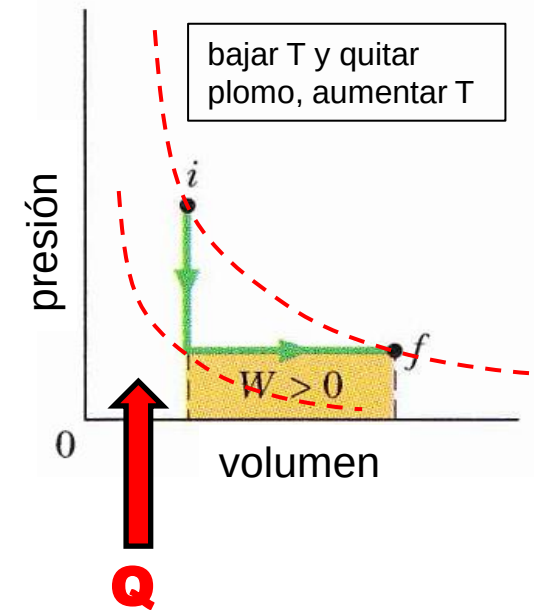
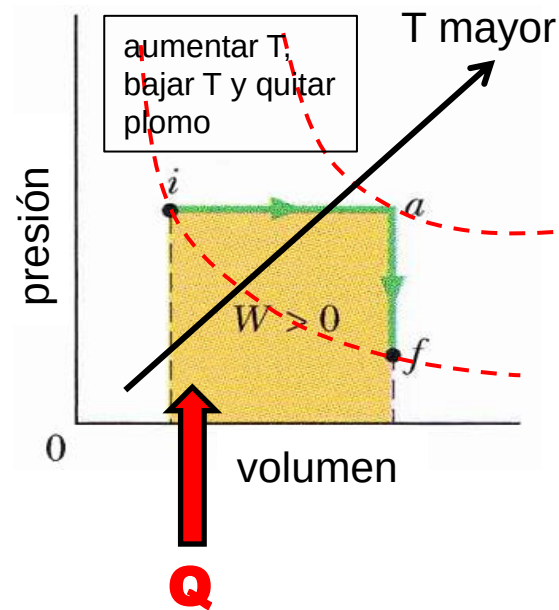
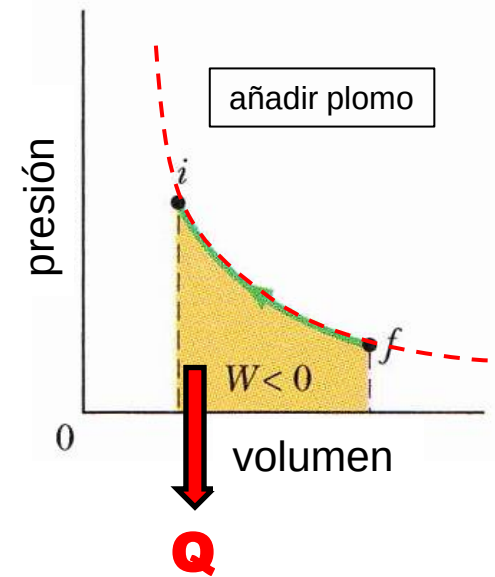
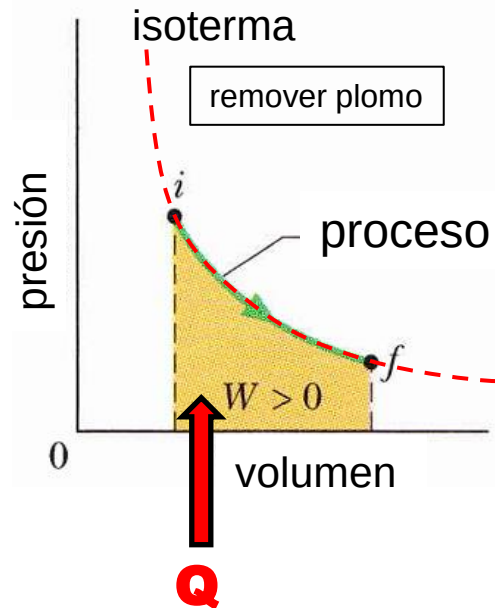
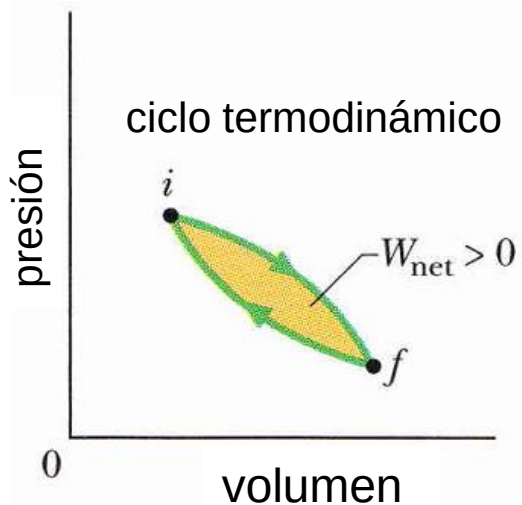
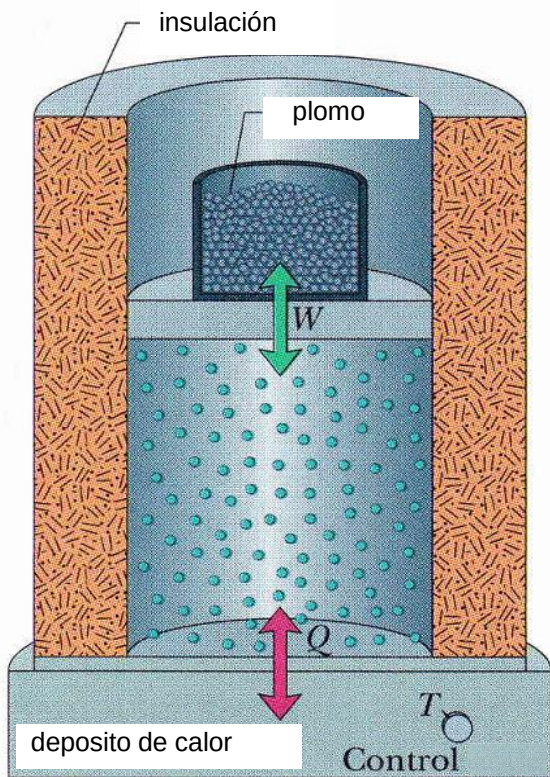
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



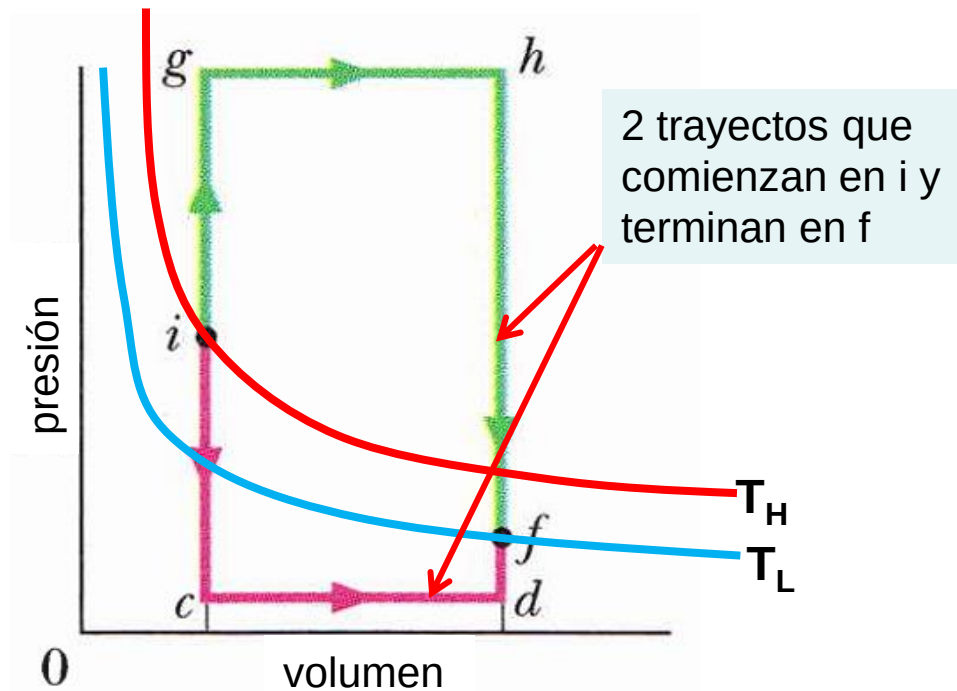
Trayecto o trayectoria termodinámica





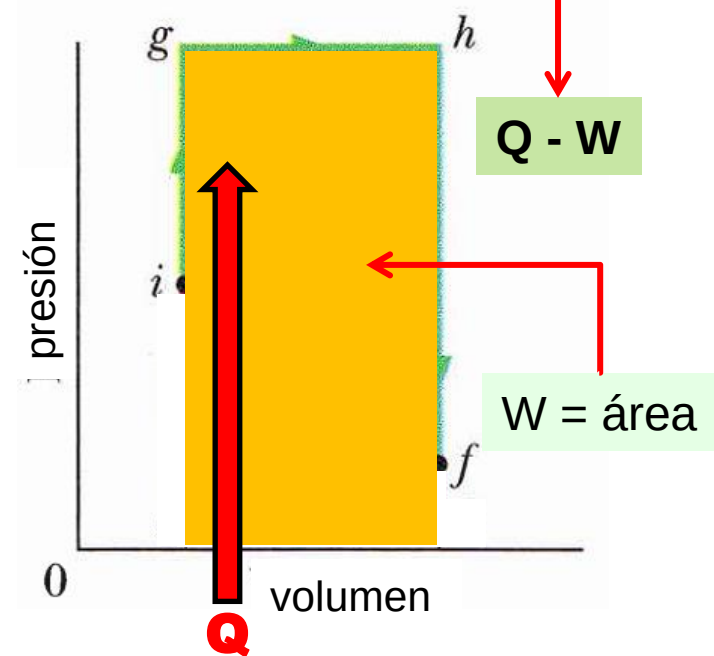
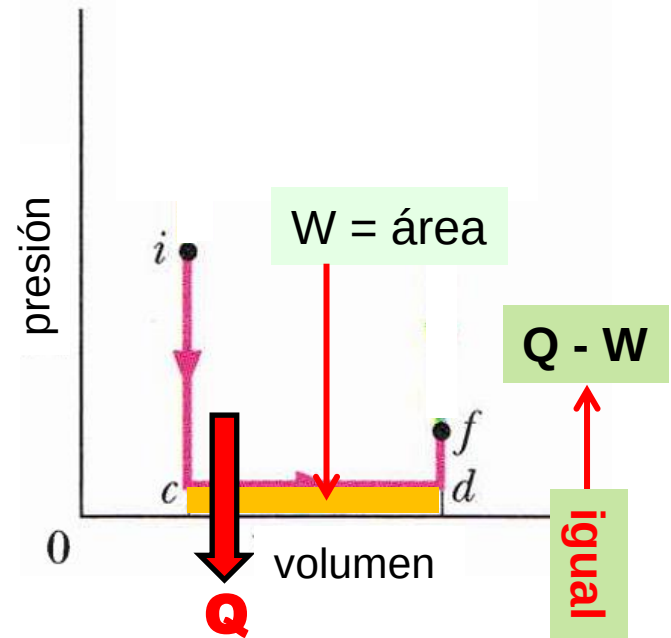
OJO No es obvio la dirección de Q .

Primera ley de la termodinámica



La cantidad $Q - W$ representa un cambio de una propiedad intrínseca del sistema que llamamos energía térmica o interna (E_{th} o E_{int} o U_{int})

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{int} &= Q - W \\ Q &= \Delta E_{int} + W \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 1^{ra} \text{ ley de la} \\ \text{termodinámica} \end{array}$$



calor transferido
al sistema (+)

$$Q = \Delta E_{\text{int}} + W$$

trabajo que hace
el sistema (+)

cambio al energía interna

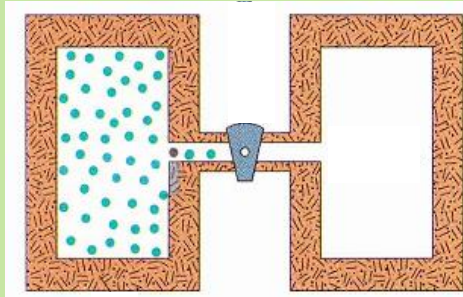
OJO La 1^{era} ley es la ley de conservación de energía aplicada a fenómenos térmicos.

Casos especiales de la 1^{era} ley

procesos cíclicos $\Rightarrow i \rightarrow f \rightarrow i$ $\Delta E_{\text{int}} = 0$ $Q = W$

sistema aislado $\Rightarrow$ no hay interacciones entre sistema y ambiente $Q = W = 0$ $\Delta E_{\text{int}} = 0$

expansión libre $\Rightarrow$

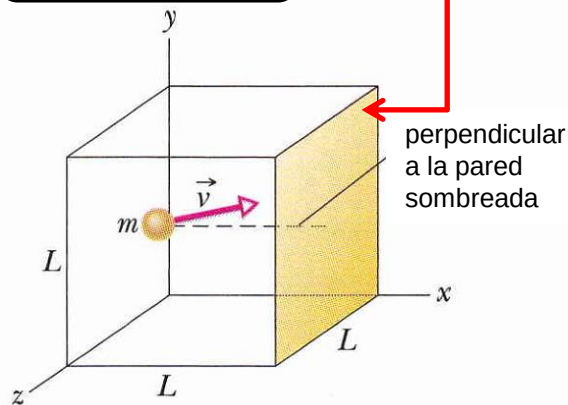


$$Q = W = 0 \quad \Delta E_{\text{int}} = 0$$

proceso adiabático $\Rightarrow$ no hay transferencia de calor $Q = 0$ $\Delta E_{\text{int}} = -W$

proceso isovolumétrico $\Rightarrow$ no hay trabajo $W = 0$ $Q = \Delta E_{\text{int}}$

Presión



queremos calcular la presión sobre la pared de la derecha

momento

considerando el componente-x de una partícula que se mueve

$$|\Delta p_x| = 2mv_x$$

tiempo entre colisiones sucesivas

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

2^{da} ley de Newton

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{L}$$

presión total
N partículas

$$p = \frac{F_x}{L^2} = \frac{\frac{mv_{x1}^2}{L} + \frac{mv_{x2}^2}{L} + \dots + \frac{mv_{xN}^2}{L}}{L^2} = \frac{m}{L^3} \frac{N(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)}{N}$$

utilizando

$$\frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N} = (v_x^2)_{avg}$$

$$N = nN_A \text{ y } M = mN_A$$

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

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$(v_x^2)_{avg} = (v_y^2)_{avg} = (v_z^2)_{avg} = \frac{1}{3}(v^2)_{avg}$$

$$\sqrt{(v^2)_{avg}} = v_{rms}$$

root mean square

n moles

numero Avogadro

$$p = \frac{mN}{L^3} (v_x^2)_{avg} = \frac{n(mN_A)}{L^3} (v_x^2)_{avg}$$

masa molar

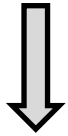
$$p = \frac{nM}{V} (v_x^2)_{avg}$$

volumen

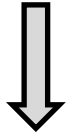
raíz cuadrada del cuadrado promedio

$$p = \frac{nM}{V} \frac{(v^2)_{avg}}{3} = \frac{nM}{V} \frac{(\sqrt{(v^2)_{avg}})^2}{3} = \frac{nM}{3V} (v_{rms})^2$$

$$p = \frac{nM}{3V} (v_{rms})^2$$



$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}} \quad \leftarrow pV = nRT$$



$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3nRT}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Some RMS Speeds at Room Temperature ($T = 300 \text{ K}$)^a

Gas	Molar Mass (10^{-3} kg/mol)	v_{rms} (m/s)
Hydrogen (H ₂)	2.02	1920
Helium (He)	4.0	1370
Water vapor (H ₂ O)	18.0	645
Nitrogen (N ₂)	28.0	517
Oxygen (O ₂)	32.0	483
Carbon dioxide (CO ₂)	44.0	412
Sulfur dioxide (SO ₂)	64.1	342

Energía cinética traslacional

$$p = \frac{nM}{3V} (v^2)_{avg}$$

ecuación previa y
utilizando $M = m N_A$

$$p = \frac{nmN_A}{3V} (v^2)_{avg}$$

manipulando

$$pV = \frac{2}{3} N \left[\frac{1}{2} m (v^2)_{avg} \right]$$

energía cinética KE
 $KE_{avg} = \frac{1}{2} m (v^2)_{avg}$

$$pV = \frac{2}{3} N [KE_{avg}]$$

utilizando
 $pV = nRT = (N/N_A)RT$

$$\left(\frac{N}{N_A} \right) RT = \frac{2}{3} N [KE_{avg}]$$

simplificando
ambos lados

$$KE_{avg} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

utilizando
 $k = R/N_A$

energía cinética
total

$$k = R/N_A \text{ y } n = N/N_A$$

$$KE_{tot} = N \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} nRT$$

N partículas

constante de Boltzmann
 $k = (R/N_A) = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/(molécula K)}$

energía cinética promedio
de cualquiera partícula
del sistema

$$\rightarrow KE_{avg} = \frac{3}{2} kT$$

por un gas ideal monoatómico según
el modelo cinético de la materia

$$\text{KE}_{avg} = \frac{3}{2} n R T$$



$$T = \frac{2}{3 n R} \text{KE}_{avg}$$



$$T \propto \text{KE}_{avg}$$

**Energía térmica
o termal (E_{th})**



La suma de la energía cinética y potencial
de todas las partículas del sistema.

OJO Las partículas de un gas ideal
monoatómico tienen solamente energía
cinética de traslación entonces

$$E_{th} = \text{KE}_{tot} = N \left(\frac{3}{2} k T \right) = \frac{3}{2} n R T$$

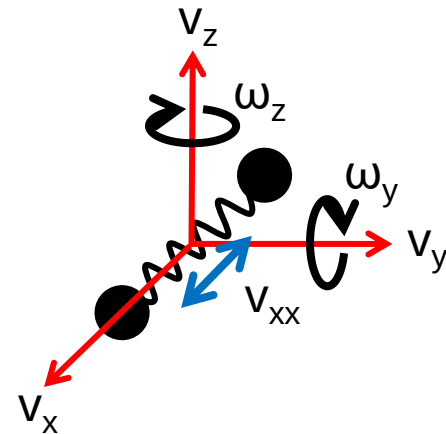
Teorema de la equipartición de energía

grado de libertad: cada posible movimiento

Se asocia con **cada componente** de velocidad de traslación, rotación y vibración de una molécula una energía cinética promedio de $\frac{1}{2} k T$. Además, se asocia con cada energía potencial de una molécula una energía promedio de $\frac{1}{2} k T$.

La molécula diatómica tiene **6 grados de libertad**: 3 traslaciones + 2 rotaciones + 1 vibración, y 1 energía potencial. Pero la mecánica cuántica (y experimentos) dicen que la vibración de la molécula y energía potencial contribuye a la energía térmica **SOLAMENTE** a bien alta temperatura **ENTONCES** consideramos **solamente 5 grados de libertad** de energía cinética.

$$KE_{avg} = 5 \times \left(\frac{1}{2} k T \right)$$



utilizando $dQ = d KE_{tot} \Rightarrow d KE_{tot} = n C_V dT$

gas monoatómico:

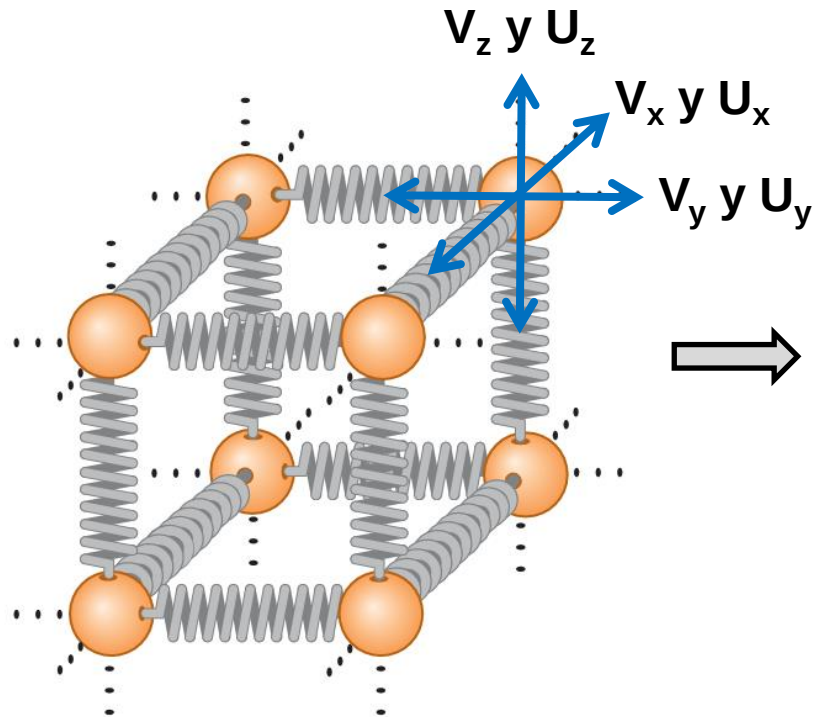
$$E_{th} = KE_{tot} = \frac{3}{2} n R T \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} R$$

gas diatómico:

$$E_{th} = KE_{tot} = \frac{5}{2} n R T \Rightarrow C_V = \frac{5}{2} R$$

OJO Se requiere más Q para subir la temperatura de un gas diatómico comparado a un gas monoatómico debido que la energía térmica se reparte en más posibles movimientos.

Capacidad calorífica molar de los sólidos



3 grados de libertad asociado con v_x , v_y , y v_z + 3 términos de energía potencial asociado con la vibración nos da por cada átomo

$$K E_{avg} = 6 \times \left(\frac{1}{2} k T \right) = 3kT$$

por N átomos

$$E_{th} = K E_{tot} = N(3kT) = 3nRT$$

$$C_V = 3R \quad R = 8.3145 \frac{J}{molK}$$

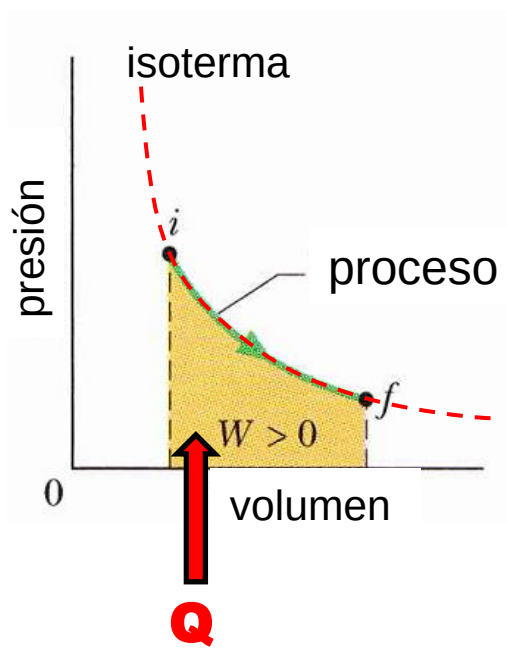
Sustancia	Capacidad Calorífica Molar Experimental ($\frac{J}{molK}$)	$C_V = x R = x 8.3145 (\frac{J}{molK})$
Argon - Ar	12.5	$C_V = 3/2 R = 12.5$
Oxígeno - O ₂	21.1	$C_V = 5/2 R = 20.8$
Nitrógeno - N ₂	20.6	$C_V = 5/2 R = 20.8$
Hierro - Fe	25.1	$C_V = 3 R = 24.9$

Proceso isotérmico en un gas ideal

OJO Hemos visto que la energía térmica o interna de un gas ideal depende solamente de la temperatura absoluta.

$$E_{int} = 3/2 nRT \leftarrow \text{gas ideal monoatómico}$$

$$E_{int} = 5/2 nRT \leftarrow \text{gas ideal diatómico}$$



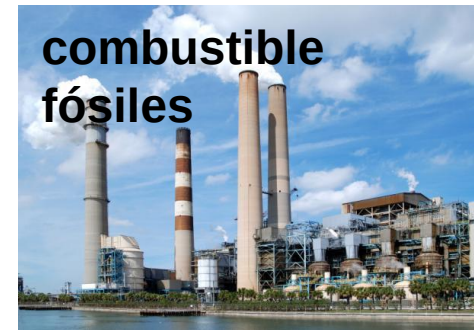
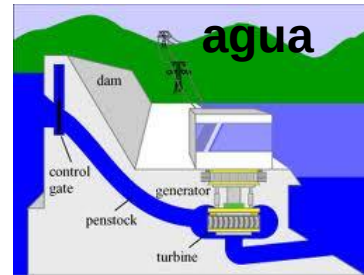
$$Q = \cancel{\Delta E_{int}}^0 + W$$

$$Q = W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Motores térmicos o máquinas de calor

conversión energía mecánica a eléctrica

En nuestra sociedad tecnológica la energía muscular para desarrollar un trabajo mecánico esta sustituida por otras formas de energía.

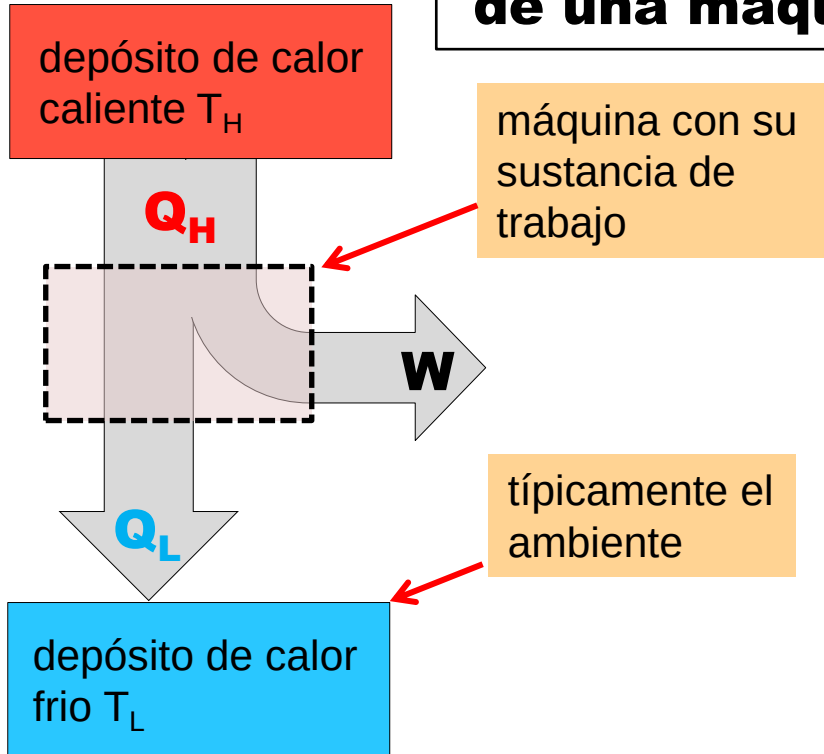


conversión energía térmica a mecánica a eléctrica

motor térmico

Cualquier **dispositivo** que transforma **parcialmente calor** en **trabajo** o **energía mecánica** se llama un **motor térmico** o **máquina térmica** o **de calor**.

Diagrama esquemático termodinámico de una máquina de calor

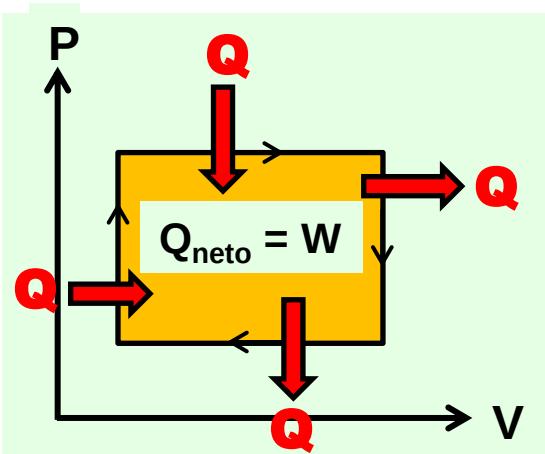


$$W = |Q_H| - |Q_L|$$

Nos cuesta dinero generar el depósito de calor T_H y Q_H .

$$\epsilon = \frac{W}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

eficiencia



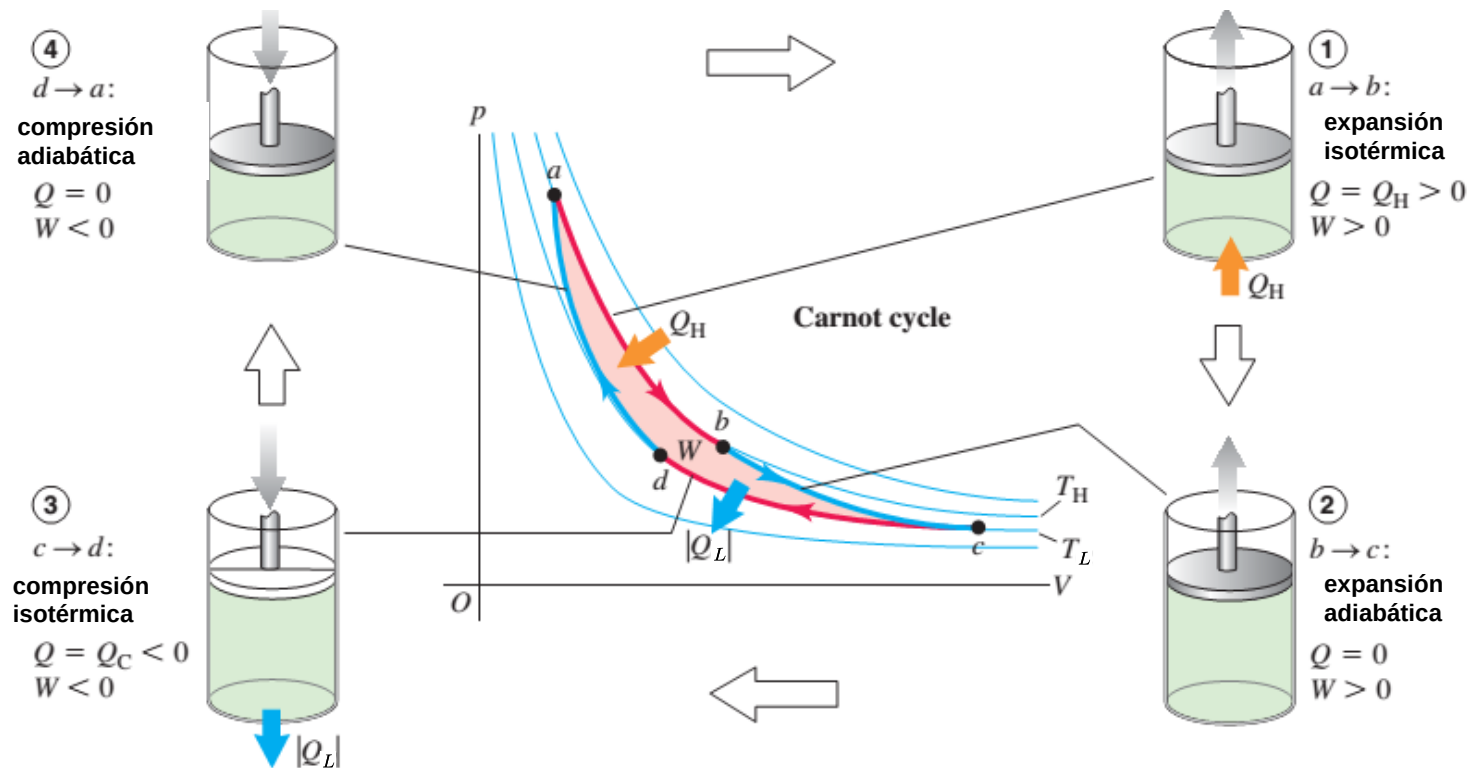
OJO Una máquina térmica siempre opera de **forma cíclica** entre **2 depósitos** de calor a **diferente temperatura**. El ciclo opera en dirección de las manecillas del reloj (CW).

$$\Delta E_{\text{th}} = 0 \rightarrow Q_{\text{neto}} = W$$

Ciclo de Carnot

Ciclo de Carnot

Ciclo de una maquina idealizada que consiste de 2 trayectos reversible isotérmico y de 2 trayectos reversibles adiabático. El ciclo de Carnot nos da la **mayor eficiencia** de una maquina de calor.



eficiencia maquina de Carnot

$$\epsilon_{Ct} = \frac{W}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$