

Termometría:

Cuantificación de las sensaciones de “calor” y “frio”.
“Temperatura” mide la “intensidad del calor”.

Galileo fue el primero en construir un termómetro (barómetro).

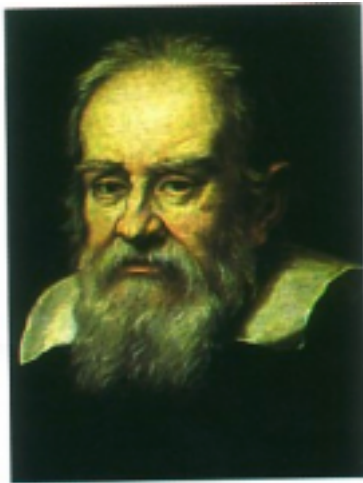


Figura 1. Galileo Galilei

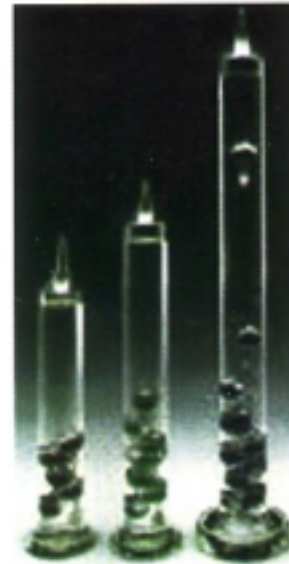


Figura 4. Termómetros de Galileo

La fabricación de capilares finos permitió utilizar líquidos como sustancias termométricas.

Un avance importante fue la utilización de puntos fijos y la siguiente división de la escala.

-REAMUR - 80 divisiones

-CELSIUS – 100 divisiones (0.01 °C punto triple agua, 100°C punto ebullición)

-FARENHEIT- 100 divisiones entre el punto “más frío del invierno” (mezcla de agua, sal y cloruro amónico) y la temperatura corporal. 32°F = 0°C 212°F = 100°C.

$$T(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{R}) - 459.67 = (9/5) T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

Calorimetría: Control experimental de los sistemas termodinámicos. Un calorímetro permite aislar un sistema o fijar las condiciones de contorno del sistema. Esto se consigue mediante pistones, membranas, particiones ...

-PAREDES (WALLS). Adiabática ---- Diaterma.

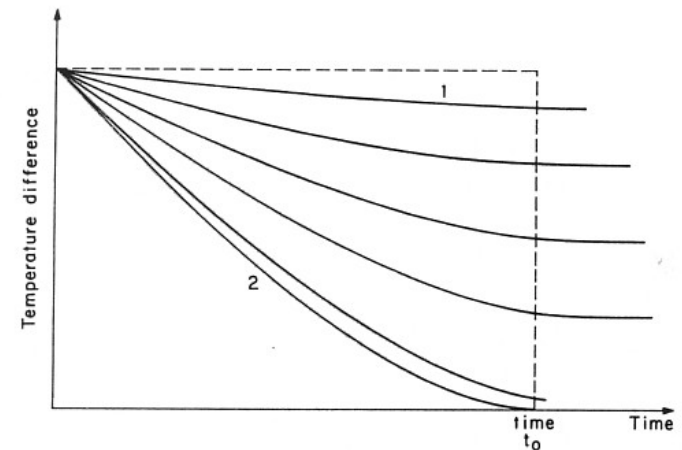
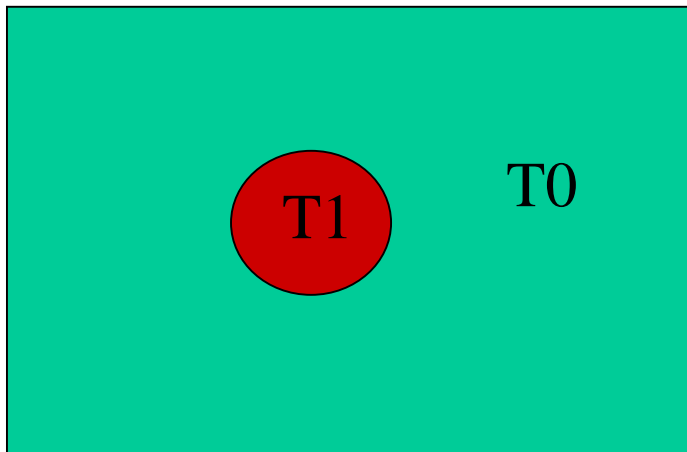


Fig. 1. Cooling curves of a system surrounded by walls of different types. (The heat conductivity of the wall increases from 1 to 2.)

Teoría del Calórico:

La temperatura de la mezcla entre dos masas de agua se obtiene empíricamente, mediante la expresión:

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

que se puede obtener mediante la definición de la cantidad de calor y su conservación.

$$\delta Q = m \delta t$$

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$$

$$\delta Q_1 = m_1 \delta t_1 = m_1 (t - t_1)$$

$$\delta Q_2 = m_2 \delta t_2 = m_2 (t - t_2)$$

Una definición alternativa de definir la “cantidad de calor”:

$$\delta Q = v \delta t \quad t = \frac{v_1 t_1 + v_2 t_2}{v_1 + v_2}$$

pero para la mezcla inhomogénea (Fahrenheit uso agua y mercurio) no funciona y es necesario redefinir.

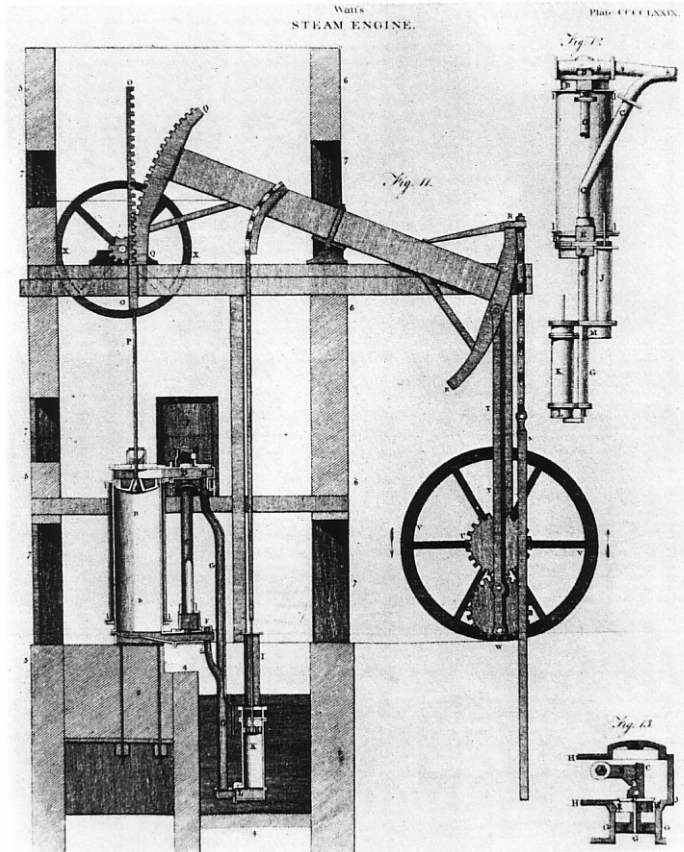
Black (1760)

$$\delta Q = mc \delta t = C \delta t$$

c sería una “afinidad por el calor” (calor específico).

Q es el “calórico de un cuerpo” .

La Revolución Industrial. Maquinas de Vapor.



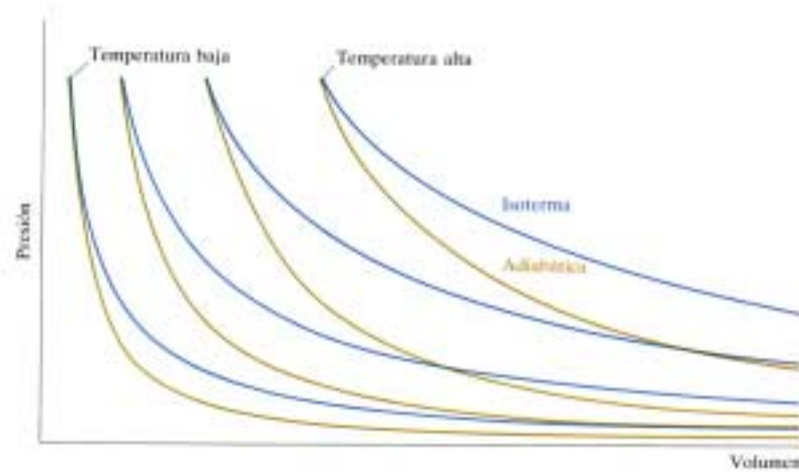
WATT ENGINE, developed in 1765 by James Watt, was in essence a Newcomen engine in which the steam was condensed not in the cylinder but in a separate vessel. The introduction of a separate condenser was of the first importance because heat was no longer wasted in the alternate heating and cooling of the cylinder; the cylinder and the piston remained at the temperature of the steam. The separate condenser resulted in a fuel saving of almost 75 percent. In the early

1780's Watt made the first engine that worked on both the upstroke and the downstroke of the piston. He also made one of the first engines that converted reciprocating motion into rotary motion. In the engine in the illustration the conversion was accomplished by a gear system in which a planet gear (W) at the end of a rod (T) orbits a sun gear (U). The sun gear, whose motion is smoothed by a flywheel (L), provides rotary motion. The illustration is from the 1797 *Britannica*.

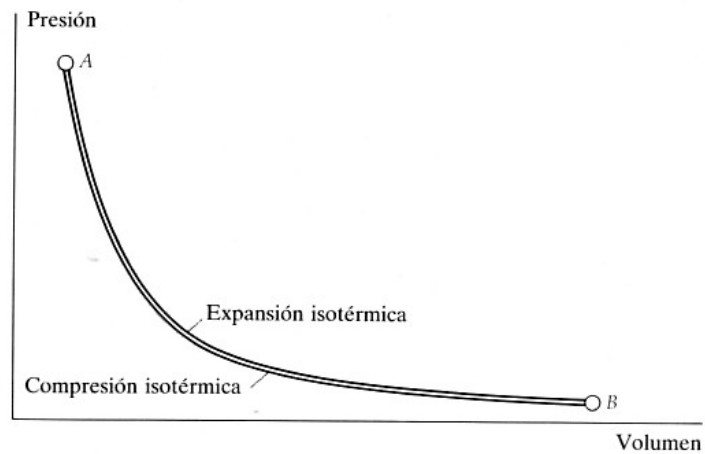


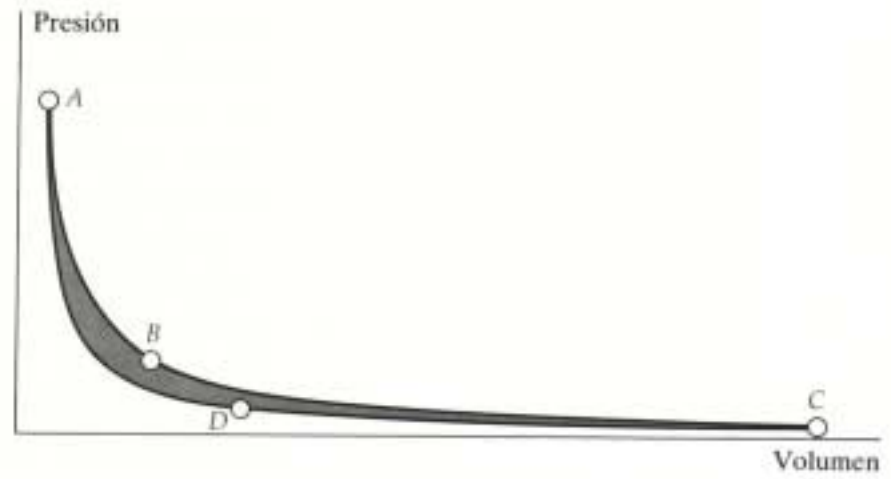
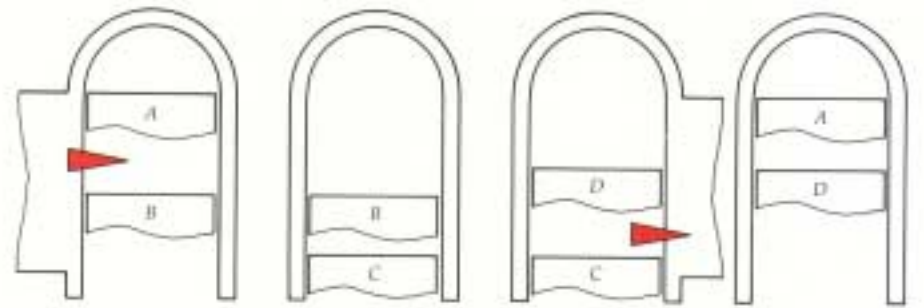
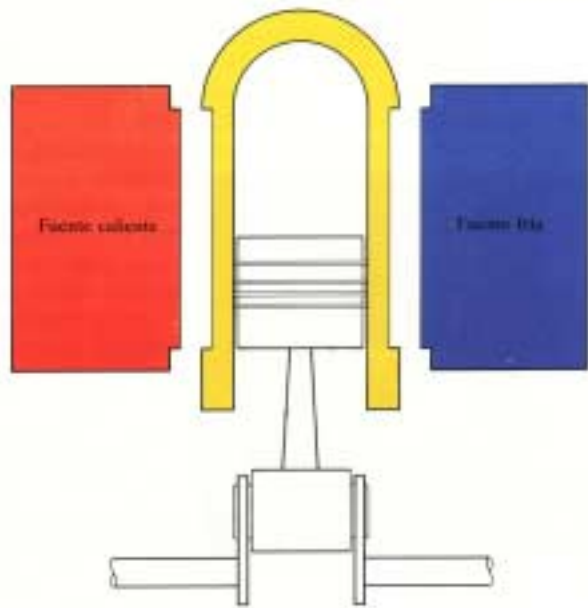
Watts (1736-1819)

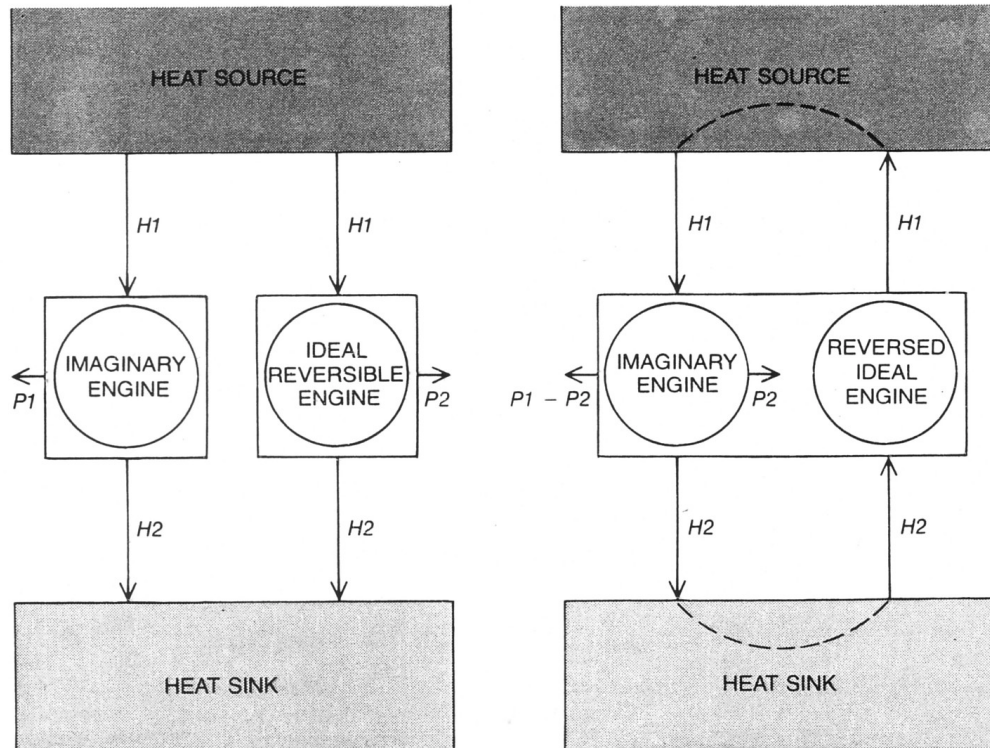
Carnot: Eficiencia de una máquina térmica.



1.1 Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832).







THERMODYNAMIC REVERSIBILITY was the basis of Carnot's proof that no cycle could have a higher output than his cycle. In *Réflexions* Carnot considered heat to be an indestructible fluid known as caloric. Ordinarily caloric flows from a hot body to a cooler one; if the cycle could be reversed, caloric would be transported from a low-temperature body to a high-temperature one, and the cycle would consume as much motive power as it generates when it is run forward. The proof begins by supposing there is a cycle that could yield more motive power. At the left is a diagram of the imaginary cycle and of the ideal reversible cycle operating between a heat source and a heat sink. P_1 is the motive power of the imaginary cycle and P_2 is that of the reversible cycle; H_1 and H_2 represent the flow of heat. At the right is a diagram of the imaginary cycle driving the ideal cycle in reverse. Because P_1 is greater than P_2 there is power left over to do external work and the system is a perpetual-motion machine. The possibility of perpetual motion had long been ruled out (by Carnot's father for one) and so Carnot concluded that the supposition of a cycle more powerful than the ideal reversible cycle was incorrect.

Consecuencias del trabajo de Carnot:

-El rendimiento del ciclo de Carnot es independiente de la sustancia que realiza el ciclo.

-rendimiento =

$$= (\text{trabajo útil}) / (\text{calor suministrado por la fuente caliente}) =$$

$$= 1 - T_F / T_C < 1 \text{ (no es posible convertir todo el calor en trabajo)}$$

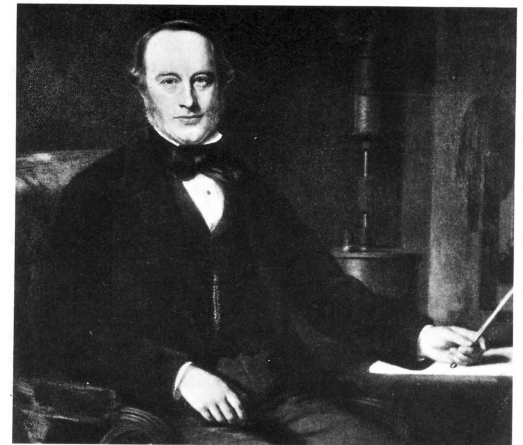
- Permite establecer una escala absoluta de temperaturas (no depende de la sustancia utilizada como patrón).

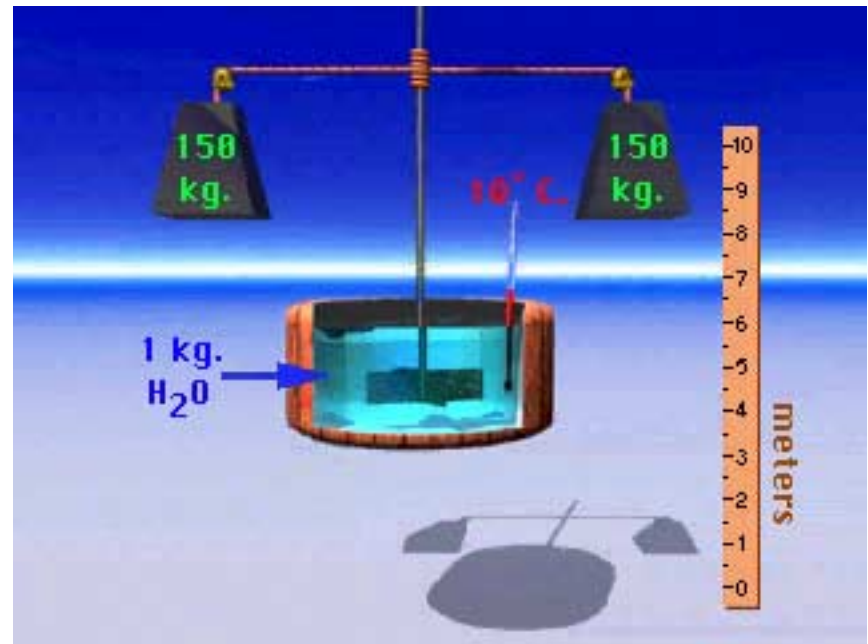
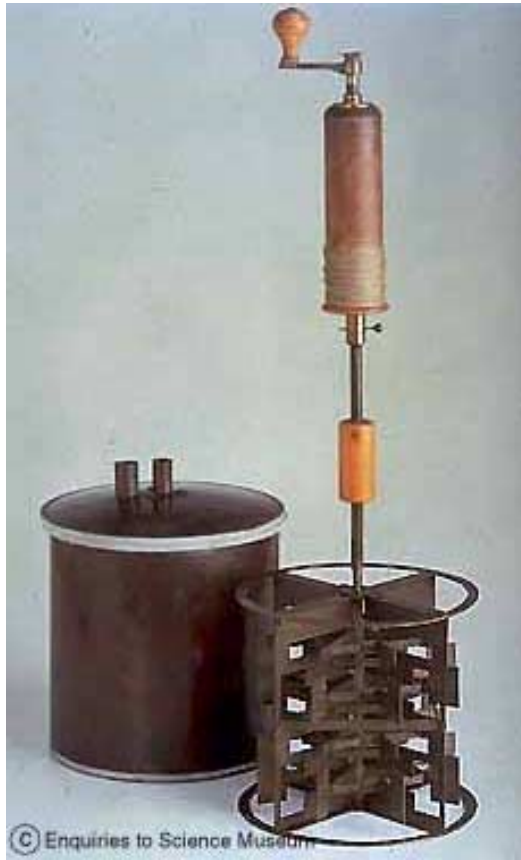
Crisis del Calórico (equivalencia calor-trabajo):

Benjamin Thomson- Lord Rumford probó que el calórico no se conservaba (se podía crear indefinidamente de la energía mecánica).

Joule determinó cuantitativamente la equivalencia entre calor y trabajo mecánico. El calórico no existe y el calor es simplemente una forma de *transferencia* de energía.

James Prescott Joule (1818-1889)





Conservación de la Energía (1° Principio de la Termodinámica):

Hacia mediados del siglo XIX había una clara evidencia de la transformación entre distintas formas de energías. Volta había obtenido la forma de producir electricidad de reacciones químicas. Joule (y Mayer en 1842) había establecido las distintas formas de conversión de energía: mecánica, eléctrica, química y calórica.

$$W = J Q$$

Helmholtz (1847) establece la conservación de la energía termodinámica U .

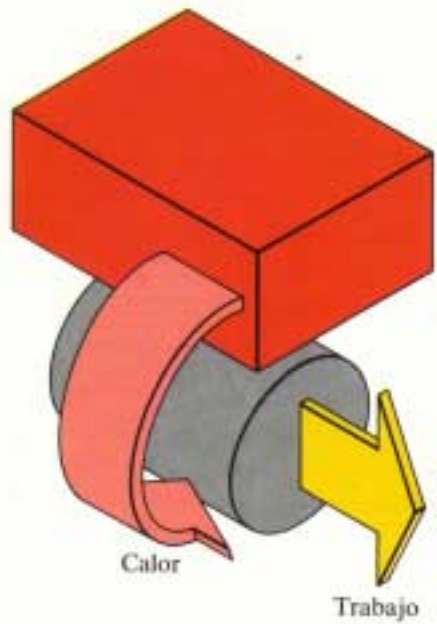
$$\Delta U = W + Q$$

Asimetría en el comportamiento de la Naturaleza. No hay *reversibilidad* en los procesos que ocurren *espontáneamente* en la naturaleza.

2° Principio de la Termodinámica:

Enunciado de Kelvin: No es posible proceso cíclico alguno cuyo *único resultado* sea la absorción de calor de una fuente y su *conversión completa* en trabajo.

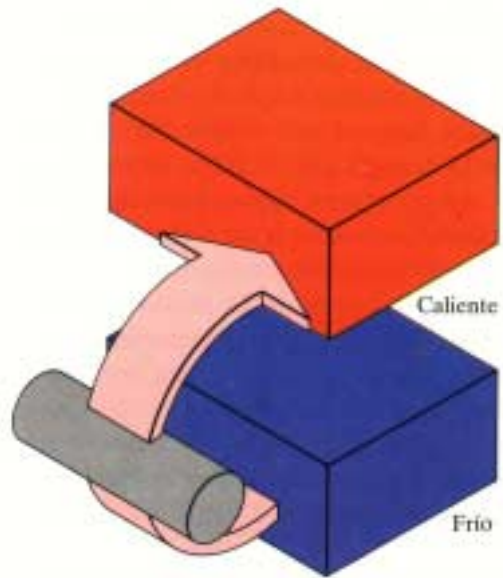
Enunciado de Clausius: No es posible proceso cíclico alguno cuyo *único resultado* sea la transmisión de energía (calor) de un cuerpo frío a otro caliente.



2.1 El enunciado de Kelvin de la Segunda Ley niega la posibilidad de que una cantidad dada de calor se convierta completamente en trabajo sin que ocurra un cambio en alguna otra parte.



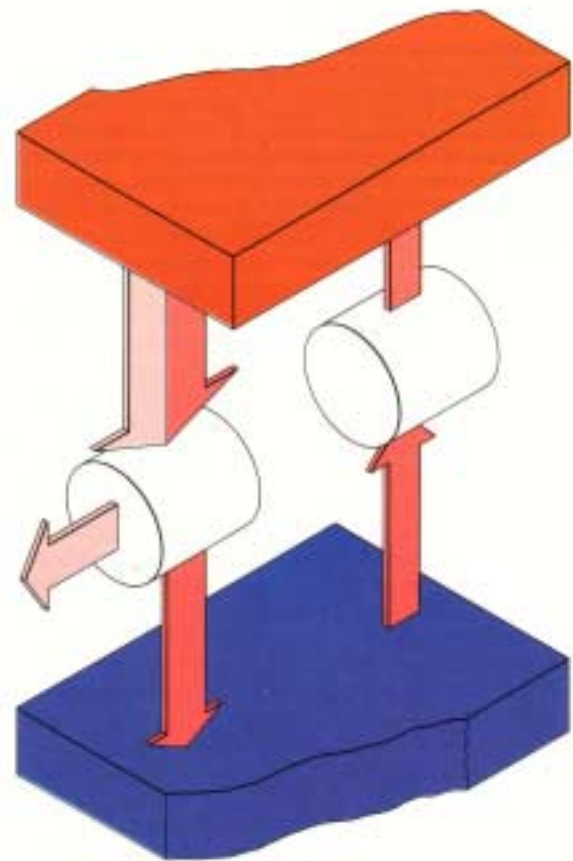
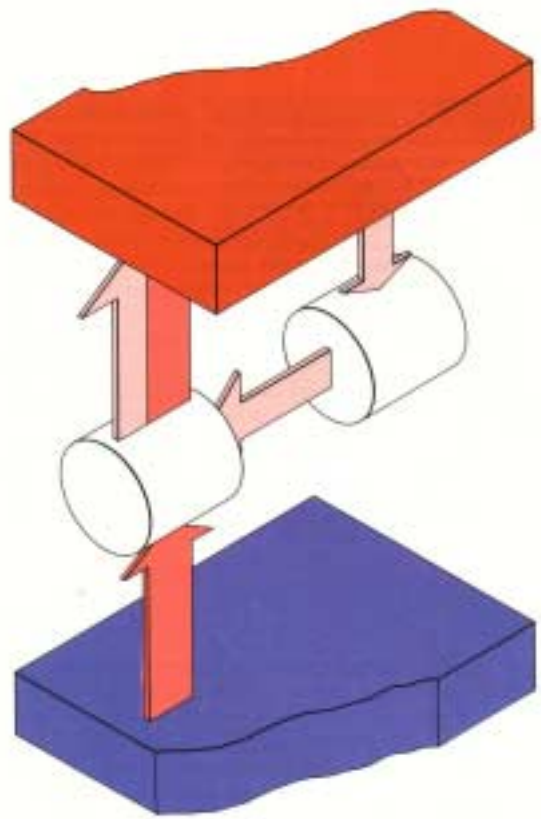
1.4 William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907).



2.2 El enunciado de Clausius de la Segunda Ley niega la posibilidad de que el calor fluya espontáneamente desde un cuerpo frío hacia otro más caliente.



1.5 Rudolf Clausius (1822-1888).



Formulación Unificada del Segundo Principio (Clausius).

Definimos una función de estado llamada ENTROPIA (εν τροπος).

$$\int_i^f \frac{\bar{d}Q}{T} = \int_i^f \bar{d}Q^* = \int_i^f dS = S_f - S_i$$

En un sistema aislado la entropía es un función no decreciente.

$$\Delta S \geq 0$$

Interpretación estadística de la Entropía (Boltzman):

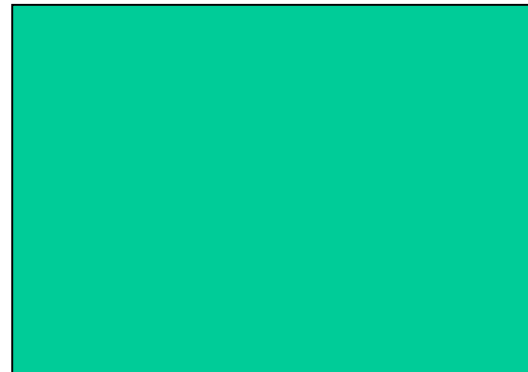
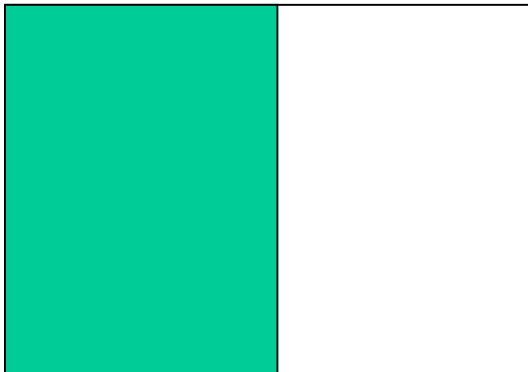
Para un sistema aislado ($U = \text{cte}$)

$$S = k_B \log \Omega (U)$$

donde $\Omega (U)$ es el número de estados accesibles al sistema de energía U



1.6 Ludwig Boltzmann (1844-1906)
a la edad de 60 años.



Formalismos de la Termodinámica:

Formalismo de Clausius-Kelvin. (Leyes de la TD)

Ley 0 : Existencia del Equilibrio y definición de Temperatura.

Ley 1: Conservación de la Energía.

Ley 2: Ley de la Entropía.

Ley 3: Ley de Nerst. El cero absoluto es inalcanzable.

Formalismo de Callen-Tizsa.

Formalismo de Caratheodory (Lieb).