
TEMA 1

SISTEMAS TERMODINÁMICOS SIMPLES

1.1 Introducción

Supongamos que hemos realizado un experimento sobre un sistema y que las coordenadas termodinámicas del mismo han sido determinadas. Cuando estas coordenadas cambian, por cualquier razón, se dice que el sistema se ha sometido a un **cambio de estado**.

Cuando el sistema no puede ser influenciado de ninguna manera por el entorno, se dice que está **aislado**.

Una **ecuación de estado** expresa las características individuales de un sistema (respecto de otros). Esta ecuación permite además, poner una variable termodinámica en función de las otras implicadas en el sistema.

Las ecuaciones de estado son de la forma

$$F(A, B, C, \dots) = 0 \quad (1.1)$$

donde A, B y C son variables termodinámicas.

Por ejemplo, la ecuación de estado de un gas ideal es

$$PV = nRT \quad (1.2)$$

donde $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$.

La idea importante es que siempre que estemos en equilibrio termodinámico, habrá una ecuación de estado que lo describa.

Los sistemas cuya ecuación de estado es función de tres variables X, Y, Z se llaman **sistemas simples**.

1.2 Sistemas hidrostáticos

Los sistemas isotrópicos de masa y composición constante que ejercen sobre el entorno una presión hidrostática uniforme (en ausencia de campos gravitatorios, eléctricos etc.) se llaman **sistemas hidrostáticos**.

Hablemos de diferenciales. Las coordenadas termodinámicas son coordenadas macroscópicas. Por tanto, un proceso infinitesimal (o cuasi-estático) deberá ser tal que a escala macroscópica no genere un cambio apreciable, pero sí a escala microscópica.

Por ejemplo, sea un gas (ideal o real, da igual). Sabemos que podemos expresar el volumen como $V(P, T)$. Por tanto,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.3)$$

A partir de esta última definición podemos definir los siguientes parámetros:

- coeficiente de dilatación isobárico:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.4)$$

- coeficiente de compresibilidad isotérmico:

$$-\kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.5)$$

Además, se cumplirá que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \quad (1.6)$$

1.3 Teoremas matemáticos

El hecho de haber realizado un proceso infinitesimal nos ha permitido escribir la ecuación (1.3) como tal, teniendo en cuenta que la ecuación de estado nos permite poner una variable en función de las otras dos. Los diferenciales dP , dV y dT son **diferenciales exactas** porque son diferenciales de funciones exactas. PERO ESTO NO ES SIEMPRE ASÍ. Los infinitesimos que no provienen de una función real (como Q o W) se denominan **diferenciales inexactas** y no podrán escribirse como en la ecuación (1.3).

Esto va a ser importante de aquí en adelante:

Sea f una función tal que

$$f(x, y, z) = 0$$

Entonces, se cumplirán

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (1.8)$$

TEMA 2

TRABAJO

2.1 Procesos cuasi-estáticos

Un sistema está en **equilibrio termodinámico** cuando permanece en equilibrio mecánico, químico y térmico simultáneamente.

Si sobre el sistema se ejerce una fuerza no equilibrada, se perdería el equilibrio mecánico, y eso haría que este sistema pasase por estados de desequilibrio.

Tendremos que imaginar una situación ideal en la que la fuerza desequilibrada es infinitesimal, que modifica el sistema ligeramente.

Un **proceso cuasi-estático** es una idealización en la que el sistema se encuentra en todo instante en un estado infinitesimalmente próximo al de equilibrio.

2.2 Trabajo en un sistema hidrostático

Supongamos el siguiente sistema:

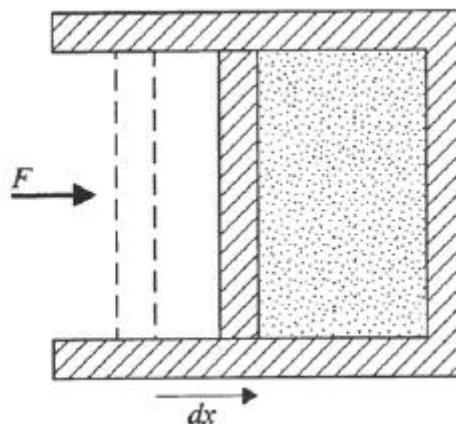


Figura 2.1

Una fuerza (infinitesimal) se ejerce sobre el pistón. En consecuencia:

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \vec{F} \cdot d\vec{s} = -P\Delta V \quad (2.1)$$

De forma más general, podremos escribir:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.2)$$

El trabajo será positivo cuando se ejerza sobre el sistema, y negativo cuando sea el sistema el que lo ejerce sobre el entorno.

2.3 El trabajo depende de la trayectoria

Representamos las características del equilibrio de un sistema hidrostático mediante un diagrama PV. Partimos desde un punto *i* de la gráfica hasta un punto *j* ejerciendo un trabajo como el de la figura 2.1.

A continuación se muestran varias maneras de realizar el proceso:

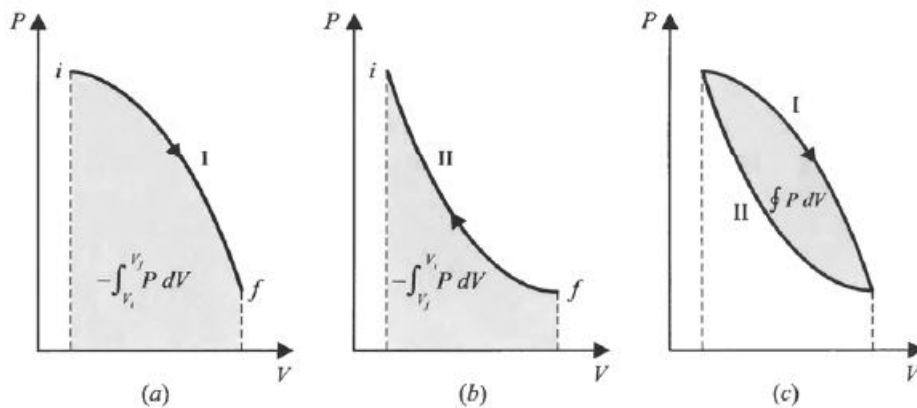


Figura 2.2

La integral es distinta en los tres casos y, por tanto, también lo es el trabajo.

El trabajo depende de la trayectoria, no sólo de los puntos inicial y final, y es por eso que es una DIFERENCIAL INEXACTA. No existe una función de las variables termodinámicas que represente el trabajo en un sistema termodinámico.

TEMA 3

CALOR Y PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Sobre un sistema se realiza un **trabajo adiabático** cuando éste no intercambia calor con el entorno durante el proceso.

Si realizamos un trabajo adiabático para cambiar un sistema cerrado de un estado inicial a otro final, entonces el trabajo realizado será el mismo para cualquier trayectoria que conecte ambos estados. En consecuencia, existe una función de las variables de un sistema adiabático cuyo valor en el estado final menos el inicial, es igual al trabajo adiabático realizado al cambiar de un estado al otro. Esta función es la **FUNCIÓN DE ENERGÍA INTERNA**.

$$W_{i \rightarrow f}(\text{adiabático}) = U_f - U_i \quad (3.1)$$

3.1 La función energía interna U

La función energía interna depende de tantas variables termodinámicas como sean necesarias para poder especificar el estado de un sistema.

Para un sistema hidrostático, el cual se puede describir mediante las variables P, V y T, sólo se necesitarán dos (la tercera depende de las otras mediante la ecuación de estado) para dar una expresión de U.

Si escribimos U como función de T y V:

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.2)$$

Si, en cambio, la suponemos dependiente de T y P:

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.3)$$

3.2 Generalización del primer principio

Si sobre un sistema realizamos un trabajo diatérmico (no adiabático), éste no será igual a la diferencia en la energía interna. Concluimos en que se ha transmitido energía de otra forma distinta a la realización de trabajo.

El **calor** se define como la diferencia entre la variación de la energía interna y el trabajo realizado. Es decir:

$$Q = (U_f - U_i) - W(\text{diatérmico}) \quad (3.4)$$

El calor no es una función del estado termodinámico del sistema, pero la energía interna sí lo es!

La primera ley de la termodinámica queda formulada de la siguiente manera:

$$U_f - U_i = Q + W \quad (3.5)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.6)$$

3.3 Capacidad calorífica

Si un sistema experimenta un cambio de temperatura desde T_i a T_f durante una transferencia de Q unidades de calor, se define la **capacidad calorífica media** como

$$\text{capacidad calorífica media} = \frac{Q}{T_f - T_i} \quad (3.7)$$

Llevando la expresión al límite obtendremos la **capacidad calorífica C**:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.8)$$

Si dividimos C por la masa del sistema obtendremos el **calor específico**, y si lo dividimos por los moles del mismo, **capacidad calorífica molar**.

Por otra parte, definimos la capacidad calorífica a presión constante como

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (3.9)$$

y la capacidad calorífica a volumen constante

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (3.10)$$

3.4 En un sistema hidrostático...

Partiendo desde el primer principio, y eligiendo U como función de T y V ,

$$\begin{cases} \delta Q = dU + PdV \\ dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \end{cases}$$

De aquí obtenemos (dividiendo por dT):

$$\frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (3.11)$$

A partir de la ecuación (3.11) y de la definición de capacidad calorífica, deducimos que

- Si $V = \text{cte.}$ ($dV=0$):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.12)$$

- Si $P = \text{cte.}$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P \quad (3.13)$$





TEMA 4

GASES IDEALES

Ecuación de estado de un gas ideal:

$$PV = nRT \quad (4.1)$$

4.1 Expansión libre de un gas

Tenemos un recipiente de paredes adiabáticas dividido en dos: por un lado tenemos un gas y en el otro hay vacío. Si quitamos el tabique que separa ambas partes, el gas se expandirá sin que se haya realizado trabajo ni se haya transmitido calor durante el proceso; es decir, U se ha mantenido constante. Esto se conoce como **expansión libre de un gas**.

Partiendo de la ecuación (3.2), si en una expansión libre la temperatura se mantiene constante ($dT = 0$), entonces

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.2)$$

Por otra parte, usando la ecuación (3.3), si en una expansión libre la temperatura se mantiene constante ($dT = 0$), entonces

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (4.3)$$

La conclusión es que **si en una expansión libre de un gas ideal la temperatura no varía, la energía interna U será únicamente función de T .**

4.2 Calor y capacidades caloríficas

Un gas ideal es un sistema hidrostático. En consecuencia, partiendo de (3.12) y teniendo en cuenta que la energía interna SÓLO depende de la temperatura,

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad (4.4)$$

Es decir, la derivada parcial se transforma en total.

De ahí se obtiene que

$$\delta Q = C_V dT + PdV \quad (4.5)$$

Demonstration time!

$$PV = nRT$$

Para un proceso cuasi-estático,

$$PdV = nRdT$$

Utilizando (4.5) y dividiendo por dT ,

$$\frac{\delta Q}{dT} = C_V + nR - V \frac{dP}{dT}$$

A presión constante ($dP=0$), el término de la izquierda se transforma en C_P y por tanto obtenemos:

$$\boxed{C_P = C_V + nR} \quad (4.6)$$

Conclusión importante: **La capacidad calorífica de un gas a presión constante es mayor que a volumen constante.** Si calentamos un gas a presión constante, éste realizará un trabajo contra la presión externa; es decir, C_P incluye un trabajo de expansión que no se da a volumen constante ($\int PdV \neq 0$).

4.2.1 Capacidades caloríficas molares de gases ideales

Lo siguiente se cumple SIEMPRE para todos los gases ideales:

1. c_V es sólo función de T .
2. c_P es sólo función de T , y es mayor que c_V .
3. $c_P - c_V$ NO es función de T , es igual a R .
4. $\frac{c_P}{c_V} = \gamma$ es sólo función de T , y siempre es mayor que 1.

Para los gases monoatómicos (He , Ne , $\text{Ar}...$) y vapores metálicos (Na , $\text{Cd}...$), $c_V = \frac{3}{2}R$ y $c_P = \frac{5}{2}R$.

Para gases diatómicos permanentes (H_2 , O_2 , N_2 , $\text{CO}...$), $c_V = \frac{5}{2}R$ y $c_P = \frac{7}{2}R$.

En un proceso adiabático de un gas perfecto, se cumple que

$$\boxed{PV^\gamma = \text{cte.}} \quad (4.7)$$

Queremos realizar un diagrama PV con las ecuaciones (4.1) y (4.7):

Calculamos la pendiente de (4.1) en un proceso isotérmico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V} \quad (4.8)$$

Hacemos lo mismo con la ec. (4.7) en un proceso adiabático:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V} \quad (4.9)$$

Es decir, las curvas adiabáticas decrecen más rápidamente que las isotermas y por tanto, éstas siempre se cortarán.

TEMA 5

ENTROPÍA Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

5.1 Irreversibilidad

Todos los procesos que se dan espontáneamente en la naturaleza son irreversibles (es decir, se dan en una sola dirección). Esto no se explica mediante el primer principio, o lo que tendremos que enunciar otro.

El trabajo puede convertirse en calor de forma indefinida, pero el calor en trabajo no. Necesitaremos un proceso que pueda mantener esta transformación indefinidamente, de tal forma que cada vez que llegue al punto final, sea el mismo que el inicial, es decir, un **ciclo**.

5.2 Motores y frigoríficos

Un **motor** será el dispositivo que permita que una sustancia recorra el ciclo para transformar el calor en trabajo.

El motor absorbe una cantidad de calor Q_1 de un foco caliente, del cual cede Q_2 en otra parte del ciclo. El trabajo que realiza el motor será, por tanto:

$$W = |Q_1| - |Q_2| \quad (5.1)$$

Se define el rendimiento de un motor como

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} \quad (5.2)$$

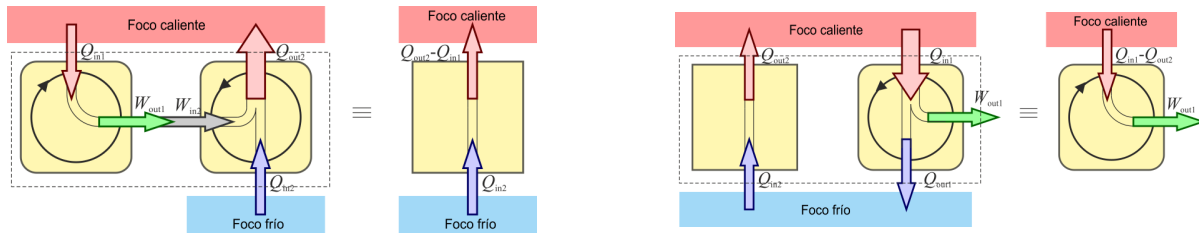
Un motor perfecto será aquel cuyo rendimiento sea 1, es decir, que no ceda calor en el foco frío.

Enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio: Es imposible construir un dispositivo de funcionamiento cíclico cuyo único efecto sea absorber calor y convertirlo íntegramente en trabajo.

Un **frigorífico** es un dispositivo que, mediante la aplicación de un trabajo, consigue transferir calor de un foco frío a un foco caliente.

Enunciado de Clausius del segundo principio: NO es posible ningún proceso espontáneo cuyo único resultado sea el paso de calor de un objeto a otro de mayor temperatura.

Estos dos enunciados son equivalentes, como se puede ver en las imágenes. La negación de uno, implica la negación del otro y al revés.



(a) Negar en Kelvin, implica negar en Kelvin

(b) Negar en Clausius, implica negar en Kelvin

5.3 El ciclo de Carnot

El segundo principio niega la posibilidad de un rendimiento igual a 1. ¿Cual será el rendimiento máximo para un motor entonces?

Teorema de Carnot: Ninguna máquina térmica que funcione entre dos focos dados puede tener el mismo rendimiento que una maquina reversible que opere entre esos dos focos.

Condiciones de reversibilidad:

- La energía mecánica no puede transformarse en térmica mediante rozamientos, fuerzas viscosas etc.
- La transferencia de calor solo puede darse entre sistemas a la misma temperatura. Por tanto, los procesos de transferencia serán isotérmicos.
- El proceso tendrá que ser cuasi-estático.

En general, un ciclo de Carnot tendrá la siguiente forma:

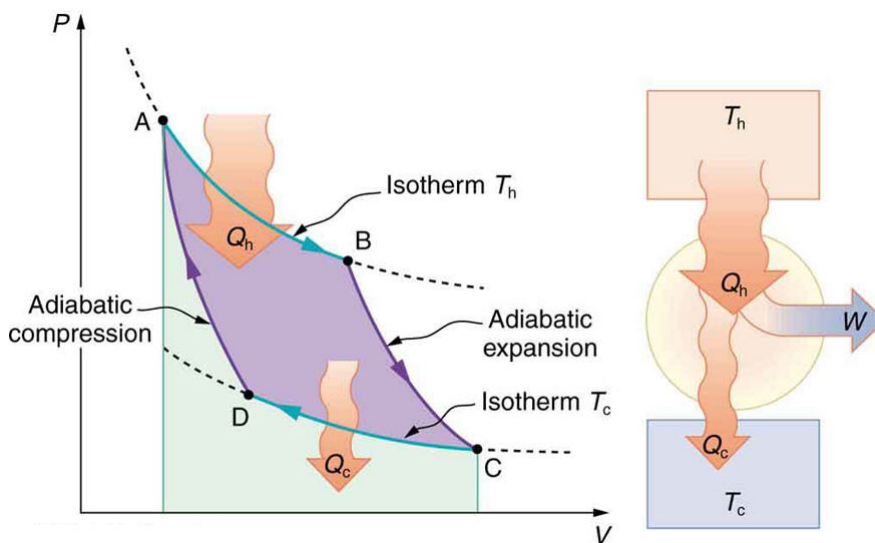


Figura 5.2: Ciclo de Carnot

(Ver ejercicio del cuaderno)

5.4 Entropía

En el ciclo de Carnot de la figura, se demuestra que se cumple lo siguiente:

$$\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c} \quad (5.3)$$

En general, para cualquier ciclo reversible, el **teorema de Clausius** establece que

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.4)$$

donde R es un proceso reversible cíclico.

La primera conclusión que se obtiene a partir de este teorema es que existe una función de estado dependiente del punto inicial y final. A esta función la llamaremos **entropía**.

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.5)$$

Por tanto, en un proceso REVERSIBLE:

$$\delta Q = T \cdot dS \quad (5.6)$$

(en un proceso irreversible, el producto TdS no representará δQ)

A partir del primer principio, y suponiendo que $U(V,T)$, obtenemos otra expresión para la entropía:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (5.7)$$

En el caso de un gas ideal ($U(T)$), integrando la ecuación anterior se obtiene

$$\Delta S = n c_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (5.8)$$

Análogamente, también podremos escribir la entropía como función de la presión:

$$\Delta S = n c_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5.9)$$

Conclusiones importantes:

- En procesos isocóricos ($p=\text{cte.}$) $\Rightarrow \Delta S = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} dT$
- En procesos adiabáticos ($\delta Q = 0$) $\Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S=\text{cte.}$
- En procesos isotérmicos ($T=\text{cte.}$) $\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

El **segundo principio de la termodinámica** se puede escribir de la siguiente manera, en términos de la entropía:

El comportamiento de la entropía del universo como resultado de cualquier proceso puede representarse como

$$\Delta S_{\text{univ.}} \geq 0 \quad (5.10)$$

donde la igualdad representa los procesos reversibles y la desigualdad los irreversibles.

A partir de este principio, podremos demostrar que el trabajo que realiza un motor es

$$W \leq Q \eta_{\text{Carnot}} \quad (5.11)$$