# Termodinámica

# ${\bf Abel~Do\tilde{n}ate~Mu\tilde{n}oz}$ abel.donate@estudiantat.upc.edu

# Contents

1	Fundamentales	2
	1.1 Termómetro	2
	1.2 Varaibles intensivas y extensivas	2
	1.3 Dilatación y compresibilidad	2
	1.4 Ecuación de estado	2
	1.5 Diagrama de fase	3
	1.6 Tipos de procesos	3
	1.7 Humedad	3
2	Primer principio de la termodinámica	4
	2.1 Trabajo	4
	2.2 Calor específico	4
3	Calor	4
	3.1 Conducción	5
4	Aplicaciones del Primer Principio	5
	4.1 Relación de Mayer generalizada	5
	4.2 Experimento Joule-Gay Lussac	5
	4.3 Experimento de Joule-Kelvin	5
	4.4 Calores molares en un gas ideal	5
	4.5 Transformación adiabática	5
5	Máquinas térmicas y Segundo Principio	5
0	5.1 Máquinas térmicas	5
	5.2 Segundo principio	6
	5.3 Ciclo de Carnot	6
6	Entropía y segundo principio	6
	6.1 Definición	6
	6.2 Cálculo de la entropía	7
7	Potenciales termodinámicos	7
	7.1 Significado físico de los potenciales	7
	7.2 Equilibrio	8
	7.3 Ecuaciones $TdS$	8
8	Transiciones de fase	8
O	Transference de rase	C

## 1 Fundamentales

#### 1.1 Termómetro

## 1.2 Varaibles intensivas y extensivas

Las variables intensivas son aquellas independientes de la masa  $(T, p, \rho)$ . Las extensivas son las proporcionales a la masa (V, U, S)

Podemos hacer intensivas variables extensivas (variable específica) dividiendo por la masa  $(v = \frac{V}{m}, \rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{n})$ .

Podemos hacer intensivas variables extensivas (variable molar específica) dividiendo por los moles.

## 1.3 Dilatación y compresibilidad

Si queremos buscar una función de estado podemos operar diferencialmente sabiendo que por la regla de la cadena:

$$dV = (\frac{\partial V}{\partial P})_T dp + (\frac{\partial V}{\partial T})_P dT$$

Definiendo las siguientes variables tenemos:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P & \text{coef. } dilataci\'{o}n \ isob\'{a}rica \\ \chi = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T & \text{coef. } compresibilidad \ isot\'{e}rmica \end{cases} \Longrightarrow \boxed{\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi dP}$$

Supongamos que tenemos el caso concreto donde la presión no varía pero sí la temperatura. Entonces la ecuación de estado diferencial se simplifica

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT \implies \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{T_0}^T \alpha dT \implies V = V_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

para  $\Delta T$  pequeños <sup>1</sup>.

También podemos hacer esto con la superficie y la longitud de los materiales

Constante	${f Tipo}$	Ecuación	Relación
$\alpha$	volúmica	$V = V_0(1 + \alpha \Delta T)$	$\alpha = 3\lambda$
$\sigma$	superficial	$S = S_0(1 + \sigma \Delta T)$	$\sigma = 2\lambda$
$\lambda$	lineal	$L = L_0(1 + \lambda \Delta T)$	

En general si hay cambios de presión y temperatura

$$V = V_0(1 + \alpha \Delta T - \chi \Delta P)$$

#### 1.4 Ecuación de estado

En un sistema termodinámico podemos encontrar la función de estado si este sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Esto es, cuando las variables termodinámicas no varían en el tiempo. La ecuación de estado será de la forma:

$$f(P, v, T) = 0$$

#### Antecedentes

- Ley de Boyle. Isotermas PV = cte
- Ley de Gay-Loussac. Isobáricas V/T = cte
- Isocóricas P/T = cte

Experimentalmente se observa que para los gases ideales se cumple Pv = RT (v molar específica).

No obstante no se ajusta a los gases reales.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hemos usado la aproximación del supuesto  $\alpha$  constante en el pequeño intervalo y la serie de Taylor  $e^{\alpha \Delta T} \approx 1 + \alpha \Delta T$ 

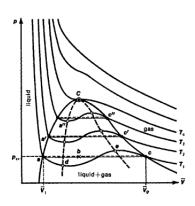
$$P + \frac{a}{v^2}(v - b) = RT$$

$$\implies Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0$$

Para a, b constantes dependientes de los gases. Para calcular el punto crítico observamos  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T=0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T=0$  Calculando tenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$



Dieterici

$$P = \frac{1}{v - b} RT e^{-\frac{a}{RTv}}$$

La temperatura de Boyle es  $T_{Boyle} = \frac{a}{bR}$ 

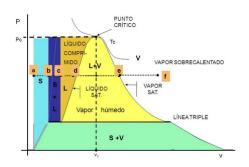
Coeficientes de Virial

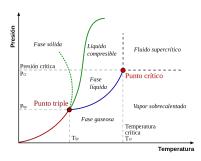
$$Pv = RT(1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \ldots)$$

Se realiza una correccion con un desarrollo en serie de potencias. La temperatura de Boyle es la que cumple  $B(T_{Boyle}) = 0$ 

#### 1.5 Diagrama de fase

Si representamos el diagrama Pv tenemos una campana en cuyo interior coexisten líquido y vapor. La isoterma dentro de la campana se realiza a  ${\cal P}$  constante.





Existe un Punto triple donde coexisten los tres estados y un punto crítico por encima del cual no hay transición de fase.

3

#### Tipos de procesos 1.6

• Isotérmico: T constante

• Isobárico: P constante

• Isocórico: V constante

• Adiabático: Aislado (no intercambio de calor)

• Reversible: se puede invertir su sentido

#### 1.7 Humedad

Definiremos tres términos:

• Humedad Absoluta  $H_a = \frac{m_v}{V}$ 

• Humedad Relativa  $H_r = \frac{m_v}{m_s} = \frac{P_v}{P_s}$ 

• Punto de rocío  $P_v = P_s$ 

Al hacer problemas debemos tener en cuenta que  $P_a + P_v = P_t$  y que el aire cumple  $P_a V_a = P_a' V_a'$ 

# 2 Primer principio de la termodinámica

## 2.1 Trabajo

Podemos escribir el trabajo como  $\boxed{d'W=P_edV} \implies W=\int_{V_1}^{V_2}P_edV$ Si el proceso es reversible  $P=P_e$ .

Ponemos d'W en lugar de dW porque es una diferencial inexacta al depender el trabajo del camino en el que se integra. Por esta razón W no es una propiedad del sistema.

A continuación el trabajo en diferentes sistemas

- Isócora W=0
- Isobárica  $W = P(V_2 V_1)$
- Isotérmica  $W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
- Isotérmica en sólidos  $W=-V_0\chi\int_{P_1}^{P_2}PdP=-\frac{V_0\chi}{2}(P_2^2-P_1^2)$
- Isobárica en sólidos  $W = P \alpha V_0 \int_{T_1}^{T_2} dT = V_0 \alpha P (T_2 T_1)$

## 2.2 Calor específico

Definiciones

- Capacidad calorífica  $C = \frac{d'Q}{dT} \implies \begin{cases} C_p \text{ a presión constante} \\ C_V \text{ a volumen constante} \end{cases}$
- Calor específica  $c = \frac{C}{m}$
- Calor latente L calor necesario para cambiar de estado.

Definimos la variable dU := d'Q - d'w, que si que es variable de estado, donde Q < 0 si lo produce el sistema (exotérmico) y Q > 0 si es suministrado al sistema (endotérmico).

Definimos también la Entalpía  $\overline{H:=U+PV}$ 

Primer principio de la termodinámica: El trabajo adiabático  $W^{ad}_{a\to b} = -\Delta u$  es el mismo en en todos los procesos adiabáticos. Equivalentemente

#### 3 Calor

Tres tipos de Propagación del calor

- Conducción: Contacto directo, sin movimiento de materia.
- Convención: Movimiento de materia.
- Radiación: Propagación de ondas electromagnéticas en el vacío, sin medio material.

4

#### 3.1 Conducción

Definimos la variable q como densidad superficial de flujo de calor (dirigida hacia temperaturas más bajas):

$$q = \frac{d^2Q}{dtds} = \frac{d\dot{Q}}{ds} \implies d\dot{Q} = \bar{q} \cdot d\bar{s}$$

La ley de Fourier nos dice  $\bar{q} = -\lambda \cdot \bar{\nabla}T$  siendo  $\lambda$  la conductividad térmica. Por otro lado tenemos que  $\bar{\nabla} \cdot \bar{q} = -c_e \rho \frac{dT}{dt}$ .

De estas dos ecuaciones la Ecuación de Fourier o conducción del calor:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{dT}{dt}, \qquad \alpha = \frac{\lambda}{c_e \rho}$$

Siendo  $\alpha$  la difusividad térmica del medio

## 4 Aplicaciones del Primer Principio

#### 4.1 Relación de Mayer generalizada

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \implies C_p = C_v + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) V\alpha$$

#### 4.2 Experimento Joule-Gay Lussac

Expansión de un gas hacia otro recipiente inicialmente en vacío. Se cumple:

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

#### 4.3 Experimento de Joule-Kelvin

El proceso se trata de una expansión adiabática irreversible a través de una membrana. En un proceso de Joule-Kelvin se cumple:

$$dH = 0$$

#### 4.4 Calores molares en un gas ideal

Sabemos por la relación de Mayer que  $C_p = C_V + nR$ 

	$c_V$	$c_P$
Gases monoatómicos	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Gases diatómicos	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

#### 4.5 Transformación adiabática

En una transformación adiabática reversible tenemos:

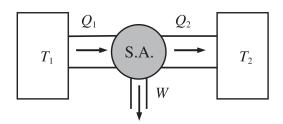
$$dU = -pdV, \quad pv^{\gamma} = cte$$

# 5 Máquinas térmicas y Segundo Principio

#### 5.1 Máquinas térmicas

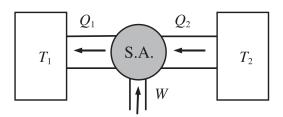
Una Máquina térmica es un dispositivo de

funcionamiento cíclico que tiene como objetivo producir trabajo mecánico gracias al calor absorbido y cedido por una sustancia termodinámica activa.



Existen dos tipos de máquinas a las que suministramos trabajo W

- Máquina Frigorífica: absorbe la mayor cantidad posible de calor
- Bomba Térmica: cede la máxima cantidad posible de calor



Podemos definir la eficiencia de una máquina frigorífica y de una bomba térmica como

$$\mathcal{E}_{MF} = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{T_2}{|T_1 - T_2|}, \qquad \mathcal{E}_{BT} = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

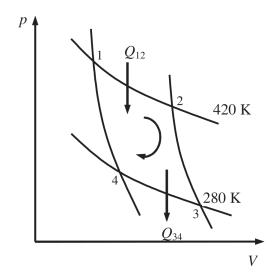
Donde las segundas igualdades se cumplen si y solo si el proceso es reversible

#### Segundo principio 5.2

Dos enunciados equivalentes del segundo principio:

- **Kelvin-Planck:**  $\nexists$  máquina térmica con  $\eta = 1$
- Clausius:  $\nexists \begin{cases} \text{bomba térmica} & \text{con } \mathcal{E} = \infty \\ \text{máquina frigorífica} \end{cases}$

#### 5.3 Ciclo de Carnot



- $1 \rightarrow 2$  expansión isotérmico
- $2 \rightarrow 3$  expansión adiabática
- $3 \rightarrow 4$  compresión isotérmica
- $4 \rightarrow 1$  compresión adiabática

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

#### Entropía y segundo principio 6

#### Definición 6.1

Definimos la función de estado entropía S, que en forma diferencial se expresa como  $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ , con  $Q_{rev}$  el calor reversible intercambiado.

Como es función de estado el teorema de Clausius se puede enunciar:

$$\begin{cases} \oint_C S = \oint_C \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \iff \text{ C reversible} \\ \oint_C S = \oint_C \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0 \iff \text{ C irreversible} \end{cases}$$

La segunda ley de la termodinámica es equivalente a su formulación con entropía  $\Delta S_{univ} \geq 0$ 

La energía que se pierde en los procesos irreversibles se llama energía no reutilizable, y se puede obtener con la fórmula  $E_{no\ util} = T_0 \Delta S_{univ}$ , donde  $T_0$  es la mínima temperatura involucrada en el proceso.

#### 6.2 Cálculo de la entropía

Podemos calcular la variación de entropía mediante las tres expresiones equivalentes (up to constant):

$$S = nc_p \ln T - nR \ln p + S_0$$
  

$$S = nc_v \ln T - nR \ln V + S_0$$
  

$$S = nc_p \ln V - nc_v R \ln p + S_0$$

Al ser 
$$S$$
 extensiva  $S_T = \sum_{i=1}^{N} S_i$ 

Si lo que tenemos son compartimentos con diferentes gases y se liberan estos gases la entropía variará como:

ariará como: 
$$\Delta S_g = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln \chi_i$$
 
$$\begin{vmatrix} P_1 \\ T_1^* \\ V_1 \\ n_1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} P_2 \\ T_2^* \\ V_1 \\ n_2 \end{vmatrix} \cdots \begin{vmatrix} P_j \\ T_N^* \\ V_N \\ N_N \end{vmatrix} \begin{vmatrix} P_N \\ T_N^* \\ V_N \\ N_N \end{vmatrix}$$

## 7 Potenciales termodinámicos

Disponemos de 4 funciones de estado con dimensiones de energía. Las vemos en una tabla

Definición	Variables	Forma diferencial	Derivac	das
Energía interna	U(S,V)	dU = TdS - pdV	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,  -$	$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
Entalpía	H(S,V) = U + pV	dH = TdS - Vdp	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p,$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
Función de Helmholtz	F(T,V) = U - TS	dF = -SdT - pdV	$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$	$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
Función de Gibbs	G(T,p) = H - TS	dG = -SdT + Vdp	$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

Además por el teorema de Schwartz se cumple (Relaciones de Maxwell):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \qquad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_p, \qquad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \qquad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \qquad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial$$

Con las dos ecuaciones encuadradas podemos deducir la ecuación de estado si sabemos la función de Helmholtz o la de Gibbs.

#### 7.1 Significado físico de los potenciales

Cada incremento de potencial tiene un significado físico:

- $\Delta U = -W_{adiabatico}$
- $\Delta H = Q_{isobarico}$
- $\Delta F = -W_{reversible}$
- $\Delta G = -W^*_{reversible}$

# 7.2 Equilibrio

jaja, ni puta idea

## 7.3 Ecuaciones TdS

# 8 Transiciones de fase