Chuletario de Termodinámica:

Principio cero de la termodinámica:

- Dos sistemas aislados A y B puestos en contacto prolongado alcanzan el equilibrio térmico.

- Si A y B separadamente están en equilibro térmico con C, están también en equilibrio térmico entre si. (Propiedad transitiva)

Escala termométrica:

$$\theta(x) = 273.16 \frac{x}{x_{\text{PT}}}$$

Ecuaciones de estado importantes:

Gas ideal:
$$pV = nRT$$
Sólido paramagnético (Ley de Curie)
$$TM = HC$$

Gas de Van der Waals

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Relaciones entre las derivadas parciales:

Dada una función implícita f(x, y, z) = 0 entre tres variables termodinámicas, de las cuales dos pueden seleccionarse como independientes, pudiéndose escribir esto de tres formas alternativas:

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

Según el teorema fundamental de la diferenciación:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \qquad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \qquad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$$

De estas tres ecuaciones, despejando, es posible deducir expresiones diferenciales del tipo:

$$\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z}^{-1}}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z}^{-1}} = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z} = 1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}} = -\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{z}}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{z} \left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_{y} \left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_{x}} = -1$$

Imaginemos que dividimos por dw las tres relaciones diferenciales:

$$\frac{dx}{dw} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \frac{dz}{dw} \qquad \qquad \frac{dy}{dw} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \frac{dx}{dw} + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \frac{dz}{dw} \qquad \qquad \frac{dz}{dw} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dw}$$

Y considerásemos como constante una de variables x, y, z, entonces obtendríamos relaciones del tipo:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \\
\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

Coeficientes termodinámicos importantes:

Dilatación cúbica
$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$
 Compresibilidad isoterma
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Primer principio de la termodinámica (Principio de conservación de la energía): $dU = \delta Q + \delta W$

Capacidades caloríficas en sistemas hidrostáticos, sus valores y relación de Mayer:

Coeficientes calorimétricos de un sistema p, V, T:

$$\delta Q = C_{p}dT + hdp \qquad \delta Q = C_{V}dT + ldV \qquad \delta Q = \lambda dV + \mu dp$$

$$\lambda = C_{p} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p} = \frac{C_{p}}{\beta V} \qquad l = \left(C_{p} - C_{V}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p} = \frac{C_{p} - C_{V}}{\beta V} \qquad \mu = C_{V} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V} = \frac{C_{V}}{\alpha p} = C_{V} \frac{\kappa_{T}}{\beta}$$

$$h = \left(C_{V} - C_{p}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V} = \frac{C_{V} - C_{p}}{\alpha p} = \left(C_{V} - C_{p}\right) \frac{\kappa_{T}}{\beta} = l \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T} = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T} + \mu$$

<u>Trabajo:</u>

Cambio de volumen: Alambre metálico: Torsión de un alambre: Pila eléctrica reversible: Polarización dieléctrico:
$$\delta W = -pdV$$
 $\delta W = -fdl$ $\delta W = -\mu d\theta$ Pila eléctrica reversible: Polarización dieléctrico: $\delta W = -EdP$

Lámina superficial de un líquido: Sistema magnético: $-\mu_0 VHdm$ Aumento del campo en el vacío.

$$\delta W = -\sigma dA$$

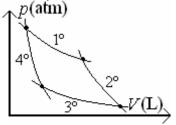
$$\delta W = -\mu_0 V H dH - \mu_0 V H dm$$

$$-\mu_0 V H dM$$
Aumento del campo en el vacío.
$$-\mu_0 V H dM$$
Aumento del momento magnético del material.

Julián Moreno Mestre www.juliweb.es tlf 629381836

Segundo principio de la termodinámica:

Teorema de Carnot: Ninguna máquina operando entre dos temperaturas dadas posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcionase entre las mismas temperaturas.



Ciclo de Carnot: $(T_1 > T_2)$

- 1º Expansión isoterma a T_1 , $Q_1>0$
- 2° Expansión adiabática. Q = 0
- 3º Compresión isoterma a T_2 , $O_2 < 0$
- 4° Compresión adiabática Q = 0.

Rendimiento de un ciclo de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Rendimiento de una máquina térmica:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Enunciado de Kelvin-Planck: No es posible ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo.

Enunciado de Clausius: No es posible ningún proceso espontáneo cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura.

Teorema de Clausius (Entropía): Sea un sistema que verifica una transformación cíclica durante la cual intercambia calor con una serie de recintos a las temperaturas $T_1, ..., T_n$. Llamemos $Q_1, ..., Q_n$ las cantidades respectivas de calor intercambiadas por el sistema, se verifica entonces que:

$$\Delta S = \sum_{i}^{n} \frac{Q_{i}}{T_{i}} \qquad \Delta S = \oint \frac{\partial Q_{i}}{T_{i}}$$

Principio de Caratheodory: Si un sistema se encuentra en un estado equilibrio térmico, siempre existen otros estados próximos a aquel que no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos.

Ecuaciones $T \cdot dS$:

$$TdS = C_{p}dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}dp \longrightarrow TdS = C_{p}dT - T\beta Vdp \qquad TdS = C_{V}dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}dV \longrightarrow TdS = C_{V}dT - \frac{T\beta}{\kappa_{T}}dV$$

$$TdS = \lambda dV + \mu dp \longrightarrow TdS = \frac{C_{p}}{\beta V}dV + \frac{C_{V} \cdot \kappa_{T}}{\beta}dp$$

Aplicación a los gases ideales:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Ecuaciones de estado de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} - p \rightarrow \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} - p\right]$$

$$dH = TdS + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T} = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} + V \rightarrow \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} + V\right]$$

Funciones termodinámicas:

Relaciones de orden cero:

$$\overline{\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} = -S \left| \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V} = T \right| \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S} = -p \left| \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S} = V \right| \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T} = -p \left| \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T} = V \right| \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p} = T \left| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p} = -S \right| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = -S \left| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \right| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \left| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \right| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \left| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \right| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \left| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \right| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V \left| \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = V | \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right$$

Condición de Schwartz (Solo sirve para ecuaciones diferenciales exactas):

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \Rightarrow \left[\frac{\partial M}{\partial y}\right]_{x} = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y}$$

Relaciones de primer orden (relaciones de Maxwell):

$$\frac{\partial p}{\partial S} \Big|_{V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S} \qquad \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p}\right] \qquad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}\right] \qquad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}\right]$$

Julián Moreno Mestre www.juliweb.es tlf 629381836

Sistemas abiertos o de composición variables:

Ecuaciones de Gibbs:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

El potencial químico:

En las reacciones químicas realizadas a temperatura y presión constantes, lo que cambia es el número de moles.

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Ecuación de Gibbs-Duhem:

$$0 = SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i$$

 $r \equiv$ Número de reacciones químicas.

Regla de las fases:

$$\varphi + l = c - r - \rho + 2$$
Número de fases.

 $\rho \equiv \text{Restricciones de neutralidad.}$ $c \equiv \text{Número de componentes.}$

 $l \equiv$ Grados de libertad.

Transiciones de fase:

Condiciones de equilibrio en los cambios de fase: $T_1 = T_2$; $p_1 = p_2$; $g_1 = g_2$.

Transición de primer orden. Transición de segundo orden. Transición
$$\lambda$$
.
$$v_1 \neq v_2 \quad s_1 \neq s_2 \quad C_p = \infty \qquad v_1 = v_2 \quad s_1 = s_2 \quad C_{p,1} \neq C_{p,2} \qquad v_1 = v_2 \quad s_1 = s_2 \quad C_p \rightarrow \infty$$

$$\beta_1 \neq \beta_2 \quad \kappa_{T,1} \neq \kappa_{T,2} \qquad \beta \rightarrow \infty \quad \kappa_T \rightarrow \infty$$
 Fórmula de Clapeyron: Ecuación de Ehrenfest:

Fórmula de Clapeyron: $\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T\Delta V}$

Ecuación de Ehrenfest:
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} = \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{vT(\beta_2 - \beta_1)}$$

Tercer principio de la termodinámica:

Enunciado de Nerst: La variación de entropía que tiene lugar en un proceso reversible e isotermo en un sistema condensado en equilibrio interno, tiende a cero, cuanto la temperatura tiende a cero.

Enunciado de Planck: La entropía de toda sustancia sólida o líquida en un estado de pureza y en equilibrio interno es nula en el cero absoluto.

<u>Inaccesibilidad del cero absoluto:</u> Es imposible reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto mediante un número finito de operaciones.