

# 1. Sistemas Termodinámicos

## 1.1. Tipos de sistemas

1. **Sistema cerrado:** No intercambia materia con el medio, pero sí energía.
2. **Sistema abierto:** Intercambia materia y energía con el medio.
3. **Sistema aislado:** No intercambia ni materia ni energía con el medio.

**Estado de un sistema:** Está determinado por los valores de ciertas magnitudes medibles experimentalmente, denominadas *coordenadas termodinámicas* (o propiedades/variables de estado).

## 1.2. Tipos de propiedades

1. **Propiedades extensivas:** Dependientes de la masa del sistema.
2. **Propiedades intensivas:** Independientes de la masa del sistema.

De esto se define el **valor específico de una propiedad extensiva** como el cociente entre el valor de la propiedad y la masa del sistema.

## 1.3. Densidad y presión

**Densidad:** Cociente entre la masa de una sustancia y su volumen:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

**Presión:** Cuando un cuerpo se sumerge en un fluido, este ejerce una fuerza perpendicular a su superficie en cada punto. Esta fuerza por unidad de área se denomina **presión**:

$$P = \frac{F}{A}$$

## 1.4. Tipos de paredes

1. **Pared adiabática:** No permite el intercambio de materia ni el flujo de calor.
2. **Pared diatérmica:** Permite el flujo de calor, pero no el intercambio de materia.

## 1.5. Principio Cero de la Termodinámica

**Estado de equilibrio:** Un sistema está en equilibrio cuando no tiene tendencia a cambiar su estado espontáneamente, y por tanto sus propiedades permanecen constantes.

**Equilibrio térmico:** Estado en el cual la temperatura del sistema es uniforme en todos los puntos.

### Teorema Principio Cero

Si dos cuerpos,  $A$  y  $B$ , están por separado en equilibrio térmico con un tercer cuerpo  $C$ , entonces  $A$  y  $B$  están en equilibrio térmico entre sí.

**Equilibrio termodinámico:** El sistema está en equilibrio térmico, mecánico y químico.

## 1.6. Procesos

1. **Proceso cuasiestático:** Se realiza de modo que en cada instante el sistema difiere solo infinitesimalmente de un estado de equilibrio. Se aproxima a una sucesión de estados de equilibrio.
2. **Proceso no cuasiestático:** Existen diferencias finitas con el equilibrio. Todos los procesos reales son de este tipo.
3. **Proceso adiabático:** Aquel en el cual el sistema termodinámico no intercambia **calor (Q)** con el ambiente.
4. **Proceso reversible:** Aquel cuyo sentido puede invertirse mediante un cambio infinitesimal en alguna propiedad del sistema.
5. **Proceso irreversible:** Ocurre cuando existe una diferencia finita de temperaturas entre el sistema y el ambiente. El flujo de calor no puede invertirse por un cambio infinitesimal, por lo que el proceso es irreversible y no cuasiestático.
6. **Proceso isócoro:** El volumen del sistema permanece constante.
7. **Proceso isobárico:** La presión permanece constante.
8. **Proceso isotérmico:** La temperatura permanece constante.

## 2. Ecuación fundamental de la hidrostática

### Teorema Principio fundamental

Dos puntos al mismo nivel en el mismo fluido tienen la misma presión, la cual viene dada por:

$$P = P_{at} + \rho gh$$

**Presión manométrica:**  $P - P_{at}$

### 3. EdE de los Gases

#### Teorema EdE Gases ideales

Los gases ideales son esferas rígidas, con volumen despreciable, no experimentan fuerzas intermoleculares y su única interacción son choques completamente elásticos, además su volumen es igual al del recipiente que los contiene, el modelo que los describe es:

$$PV = nRT \iff Pv = RT$$

util a **bajas** presiones y **altas** temperaturas.

#### Teorema EdE Gases reales

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Donde **b** representa el volumen de un mol de moléculas y **a** depende de las fuerzas de atracción intermoleculares.

### 4. Dilatación cúbica y compresibilidad isotérmica

Podemos pensar en la EdE como una coordenada en función de las otras dos, por ejemplo  $V = f(T, P)$ . Luego el diferencial total es:

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

#### Definición Coeficiente de dilatación cúbica

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

Es diferente para cada sustancia pero, para gases y sólidos siempre es positivo, y para líquidos casi siempre positivo.

#### Definición Coeficiente de compresibilidad isotérmica

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

El volumen siempre disminuye al aumentar la presión, por lo que  $\kappa$  es siempre positivo además su valor en sólidos y líquidos es muy pequeño.

Con estas dos definiciones podemos escribir la derivada total como:

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

## 5. Trabajo Termodinámico

### Teorema 1

En un proceso reversible el trabajo termodinámico viene dado por:

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P dV$$

ademas  $W > 0$  si el sistema realiza trabajo y  $W < 0$  si el ambiente realiza trabajo al sistema.

Cálculo para algunos procesos reversibles:

1.  $V = \text{cte}$ : en este caso  $W = 0$ .

2.  $P = \text{cte}$ :

$$W = P \int_{V_a}^{V_b} dV = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

3. Gas ideal:

$$W = nRT \int_{V_a}^{V_b} V^{-1} dV = nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Notamos que el trabajo **sí** depende de la trayectoria, pues según la función de presión usada, la integral resultante será distinta. Así,  $d'W$  no es una diferencial exacta.

### 5.1. Diferenciales exactas

Las diferenciales de todas las propiedades de un sistema son exactas. Una magnitud cuya diferencial no sea exacta **no** es una propiedad termodinámica.

## 6. Primer Principio de la Termodinámica

### Teorema Primer Principio de la Termodinámica

$$\Delta U_{if} = \Delta Q_{if} - \Delta W_{if}$$

Es un principio de conservación de la energía.

### Teorema Forma diferencial del Primer Principio

$$dU = d'Q - d'W$$

donde  $dU$  es una diferencial **exacta**.

Ambos resultados son aplicables a procesos reversibles e irreversibles.

## 6.1. Flujo de calor

**Capacidad calorífica:** Si un sistema de masa  $m$  absorbe una cantidad de calor  $Q$  y esto se refleja en un cambio de temperatura, entonces estas magnitudes se relacionan mediante la capacidad calorífica media:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}, \quad C = \frac{d'Q}{dT}$$

La cantidad total de calor que fluye en un sistema durante un proceso es:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = n \int_{T_1}^{T_2} c dT = nc(T_2 - T_1)$$

Si  $Q > 0$  existe flujo de calor hacia el sistema, en caso contrario el flujo de calor va desde el sistema al ambiente

Usando esto, el Primer Principio puede reescribirse como:

$$\Delta U_{if} = \int_{V_i}^{V_f} P dV - n \int_{T_i}^{T_f} c dT$$

En gases ideales se cumple la relación de Mayer:

$$c_p - c_v = R$$

## 7. Calor Latente

Para alguna presión dada, los cambios de fase ocurren a una temperatura definida.

El calor  $Q$  que es necesario aportar para que una masa  $m$  de cierta sustancia cambie de fase es:

$$Q = ml$$

donde  $l$  se denomina calor latente de transformación y depende del tipo de cambio de fase. Este se puede expresar como

$$l = \frac{Q}{m}, \quad l = \frac{Q}{n}$$

**Calor de Fusión:** Sólido a Líquido

**Calor de Vaporización:** Líquido a Vapor

**Calor de Sublimación :** Sólido a vapor

## 8. Entalpia

La Entalpia es una función de estado, definida por

$$H = U + PV$$

Recordemos que el primer principio a presión constante dice que:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p - P\Delta V \Rightarrow \Delta U + P\Delta V = Q_p \\ &\Rightarrow \Delta H = Q_p \end{aligned}$$

Esto nos dice que la variación de entalpia para un proceso a **presión constante** es igual al calor absorbido o cedido por el sistema.

## 9. Conservacion de la energia calorimetria

De acuerdo con el principio de conservacion de la energia, suponiendo que no existen perdidas, cuando dos cuerpos a diferentes temperaturas se ponen en contacto el calor absorbido por ellos ha de ser igual en cantidad al cedido por el otro.

$$Q_{abs} = -Q_{cedido}$$

## 10. Proceso Adiabatico

En un proceso adiabatico el sistema esta bien aislado ( $Q = 0$ ), en este caso el primer principio nos dice que

$$\Delta U = -W \quad , \quad dU = -dW = -PdV$$

$$PV^\gamma = cte \quad , \quad TP^{(1-\gamma)/\gamma} = cte \quad , \quad TV^{\gamma-1} = cte$$

donde

$$\gamma := \frac{c_p}{c_v}$$

Ademas el trabajo de un proceso adiabatico viene dado por

$$W_{adiab} = \frac{1}{1-\gamma} (P_2V_2 - P_1V_1)$$

## 11. Ciclo de Carnot

Corresponde a 2 procesos adiabaticos y 2 procesos isotermicos. Se supone un gas ideal contenido en un cilindro con embolo movil

1. **Proceso a-b:** Expansion isotermica a  $T_2$ . Durante el proceso, el gas absorbe un calor  $Q_2$  y realiza un trabajo

$$Q_2 = W_{ab} = nRT \ln \frac{V_b}{V_a}$$

2. **Proceso b-c:** El gas se expande de manera **adiabatica** ( $Q = 0$ ), el gas realiza trabajo al levantar el embolo

$$W_{bc} = \frac{1}{1-\gamma} (P_cV_c - P_bV_b)$$

3. **Proceso c-d:** EL gas se comprime isotermicamente hasta la temperatura  $T_1$

$$Q_1 = W_{cd} = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c}$$

4. **Proceso d-a:** Se comprime el gas de forma adiabatica ( $Q = 0$ ). La temperatura del gas aumenta a  $T_2$

$$W_{da} = \frac{1}{1-\gamma} (P_aV_a - P_dV_d)$$

Caracteristicas de todo ciclo de carnot Es un proceso ciclico, donde todos los procesos son reversibles.

## 12. Maquina Termica

Dispositivo que convierte el calor en trabajo. La maquina termica somete a una sustancia de trabajo a un proceso ciclico durante el cual

1. Se absorbe calor  $Q_2$  de una fuente a una temperatura  $T_2$
2. La maquina realiza un trabajo  $W$
3. La maquina expulsa calor  $Q_1$  a un deposito a una temperatura inferior  $T_1$ .

Como la sustancia pasa por un ciclo se tiene que  $U_i = U_f$  y por tanto  $\Delta U = 0$ , por tanto por el primer principio:

$$Q_{Neto} = W_{Neto} = Q_2 - Q_1$$

Por otro lado se define el rendimiento o eficiencia de la maquina como

$$\eta = \frac{W_{Neto}}{Q_{absorbido}} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

para un gas ideal

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

## 13. Maquina Frigorifica de Carnot

1. Se extrae calor de una fuente a baja temperatura
2. Se realiza trabajo mecanico, mediante un motor
3. A la fuente caliente se cede una cantidad igual a la suma del calor extraido de la fuente mas fria y el trabajo mecanico.

Se define su coeficiente de eficiencia  $c$  como:

$$c := \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

## 14. Consecuencias del Primer Principio

### Teorema Ley de Joule

La energia intera y la entalpia de un **gas ideal** son funcion exclusiva de la temperatura esto es:

$$U = U(T) \quad , \quad H = H(T)$$

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

## 15. Segundo Principio

### Teorema Segundo Principio

Indica cuando un proceso puede ocurrir y cuando no, aunque se siga cumpliendo el primer principio. Se define una nueva funcion de estado, llamada entropia  $S$ , que permitira caracterizar en que sentido tienen lugar los procesos termodinamicos.

### Definición Entropia

Es una funcion de estado, proceso por el cual la energia pierde su capacidad de generar trabajo util o se transforma en otra energia que es menos aprovechable.

$$dS = \frac{d'Q_r}{T}$$

Dado que la entropia una funcion de estado ella cumple

$$\int_a^b dS = S_b - S_a \quad , \quad \oint dS = 0$$

ademas la entropia es una propiedad extensiva.

## 16. Variaciones de Entropia en procesos Reversibles

1. **Proceso adiabatico:** La entropia de un sistema es constante en los procesos adiabaticos reversibles. Tales procesos se denominan **isoentropicos**

$$dS = 0$$

2. **Proceso isotermico** con  $T = cte$ , La variacion de entropia de un sistema en un proceso reversible isotermico finito es

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T} \int_a^b d'Q_r = \frac{d'Q_r}{T}$$

3. **Variacion de entropia especifica:**

$$s_2 - s_1 = \frac{l}{T}$$



## 17. Enunciados del segundo principio

**Kelvin-Plank:** Es imposible construir una máquina que, operando en ciclo, tenga como único efecto extraer calor de un foco (depósito) a temperatura uniforme y transformarlo íntegramente en trabajo.

**Clausius:** Es imposible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro más caliente

**Principio de aumento de Entropia:** En todo proceso real (irreversible) que ocurra en el Universo, la entropía total nunca disminuye; sólo puede aumentar o, en el límite, permanecer constante.

### Teorema Principio de Aumento de Entropia

En todo proceso que tenga lugar en un sistema aislado, la entropia aumenta o permanece constante

$$\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0$$

Por otro lado un sistema y su entorno constituyen un sistema aislado, por tanto se tiene que

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} \geq 0$$

En todo proceso reversible, la entropia del universo permanece constante.

En todo proceso irreversible, la entropia del universo aumenta.

## 18. Propiedades de una sustancia Pura

### Definición Fuente Termica

Sistema cuya capacidad calorifica es muy grande. Se le puede enviar o quitar cualquier cantidad de calor sin que se produzca en el una variación apreciable de temperatura.