



TERMODINÁMICA

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

Curso 2014/15



ÍNDICE

CONCEPTOS BÁSICOS

SISTEMA

TIPOS DE PAREDES

CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS

VARIABLES TERMODINÁMICAS

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

VARIABLES DE ESTADO

VARIABLES ESPECÍFICAS

DIFERENCIALES

ECUACIÓN DE ESTADO

TRANSFORMACIÓN O PROCESO TERMODINÁMICO

TIPOS DE PROCESOS TERMODINÁMICOS

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ÍNDICE

CONCEPTOS BÁSICOS

EJEMPLOS DE PROCESOS IRREVERSIBLES

PROCESOS CUASIESTÁTICOS

PROCESOS CUASIESTÁTICOS: Casos particulares

CANTIDAD DE SUSTANCIA

PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

TEMPERATURA

ISOTERMA

ESCALAS DE TEMPERATURA

TERMÓMETRO DE GAS A PRESIÓN CONSTANTE

ESCALA DE LOS GASES PERFECTOS

MEDIDA DE LA TEMPERATURA

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ÍNDICE

PRESIÓN

ENERGÍA INTERNA

CALOR

CAPACIDAD CALORÍFICA

FOCO CALORÍFICO

COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

MODELOS DE GASES

GASES PERFECTOS

HIPÓTESIS DE AVOGADRO

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ÍNDICE

LEYES EXPERIMENTALES DE LOS GASES

LEY DE BOYLE-MARIOTTE

PRIMERA LEY DE CHARLES GAY-LUSSAC

SEGUNDA LEY DE CHARLES GAY-LUSSAC

LEYES DE CHARLES GAY-LUSSAC

ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS PERFECTO

MEZCLA DE GASES PERFECTOS

LEY DE DALTON

TEOREMA DE GIBBS

TRABAJO TERMODINÁMICO

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ÍNDICE

1^{ER} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

LEY DE JOULE

LEY DE JOULE: CONSECUENCIAS

TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES

PERFECTOS

ISOTERMAS

ISOCORAS (ISOMÉTRICAS)

ISOBARAS

ADIABÁTICAS (ISENTRÓPICAS)

FÓRMULA DE REECH

EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ÍNDICE

2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

TRANSFORMACIONES CON UN FOCO CALORÍFICO

TEOREMA DE CARNOT

ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

TRANSFORMACIONES CON DOS FOCOS CALORÍFICOS

ENUNCIADOS

MÁQUINAS TÉRMICAS

MOTOR TÉRMICO

MÁQUINA FRIGORÍFICA

BOMBA TÉRMICA

CICLO DE CARNOT

TEOREMA DE CARNOT

TEMPERATURA TERMODINÁMICA

CONCEPTO DE CERO ABSOLUTO

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ÍNDICE

TEOREMA DE CLAUSIUS

ENTROPÍA

DIAGRAMA ENTRÓPICO

ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO

DIAGRAMA ENTRÓPICO

PROCESOS ISOBÁRICOS

PROCESOS ISOCOROS

PROCESOS ISOTERMOS

PROCESOS ADIABÁTICOS

CICLO DE CARNOT

ENTROPÍA DEL UNIVERSO

AUMENTO DE ENTROPÍA DEL UNIVERSO

EJEMPLOS

IRREVERSIBILIDAD MECÁNICA EXTERNA

IRREVERSIBILIDAD TÉRMICA

IRREVERSIBILIDAD MECÁNICA INTERNA (ADIABÁTICA IRREVERSIBLE)

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ÍNDICE

2º PRINCIPIO: VERSIÓN ENTRÓPICA
 ECUACIONES DE ESTADO
 CONDICIONES DE EQUILIBRIO
 EQUILIBRIO TÉRMICO: 2º PRINCIPIO
 EQUILIBRIO MECÁNICO
 ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS IDEAL
 CAPACIDAD CALORÍFICA A $p=Cte$ Y $V=Cte$

J.C. Jiménez Sáez
 S. Ramírez de la Piscina Millán
 U.D. Física II
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS

En el estudio de cualquier ciencia experimental se debe comenzar eligiendo una parte acotada del mundo físico o una porción limitada de materia a la que se aísla de forma real o imaginaria de todo lo que le rodea. A esta entidad la denominamos SISTEMA.

Todo aquello que es exterior al sistema y tiene relación directa con él se conoce como MEDIO AMBIENTE.

Esto, que es práctica común en todas las ciencias experimentales, tiene una importancia fundamental en termodinámica.

J.C. Jiménez Sáez
 S. Ramírez de la Piscina Millán
 U.D. Física II
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



SISTEMA

El estudio del sistema se puede hacer utilizando dos métodos: el macroscópico y el microscópico.

MACROSCÓPICO (Termodinámica):

Analiza el sistema a partir de propiedades del conjunto.

MICROSCÓPICO (Mecánica Estadística):

Obtiene conclusiones sobre el conjunto a partir de consideraciones sobre los entes individuales que lo forman.



CONCEPTOS BÁSICOS



SISTEMA

SISTEMA QUÍMICO, pVT o HIDROSTÁTICO

- Composición (masa), volumen, presión y temperatura, todas ellas fácilmente medibles, son las variables que se manejan.
- Sistema cuya situación (o estado) puede ser descrito utilizando variables macroscópicas (o de estado) como las mencionadas.



CONCEPTOS BÁSICOS



SISTEMA

Componentes esenciales en la definición de un sistema:

SISTEMA, definido como cantidad de materia contenida dentro del límite fijado.

LÍMITE o **FRONTERA** del sistema, que es una envolvente completa en el espacio y elegida de forma que el sistema esté bien definido y se puedan formular las interacciones con el ambiente.

AMBIENTE, que es toda la materia que está fuera del límite del sistema y tiene posibilidades de interactuar con él.

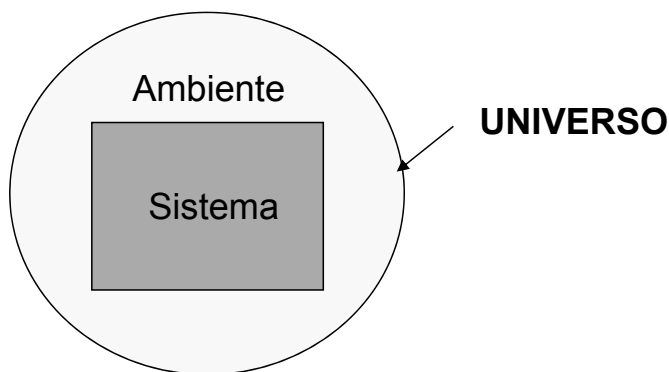
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



SISTEMA



En un sistema compuesto las ligaduras internas impiden el intercambio de energía (Q), de volumen (W) o de materia entre los sistemas simples que lo constituyen.

Estudiamos sistemas simples:
Homogéneos, isótropos, sin carga y químicamente inertes.

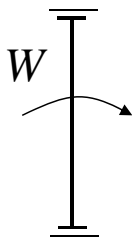
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



TIPOS DE PAREDES



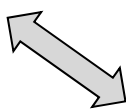
Pared Móvil



Pared Fija (Rígida)

$$W=0$$

Pared móvil en equilibrio



Misma presión a ambos lados

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



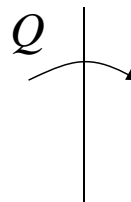
TIPOS DE PAREDES

Las paredes que no permiten el paso de calor se denominan adiabáticas y las que lo permiten diatérmicas.



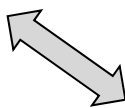
Pared Adiabática

$$Q=0$$



Pared Diatérmica

Pared diatérmica en equilibrio



Misma temperatura a ambos lados

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Sistema Abierto

Es aquel que intercambia materia y energía con el ambiente.

Sistema Cerrado

Es aquel que no intercambia materia con el ambiente.

Sistema Aislado

Es aquel que no intercambia ni materia ni energía con el ambiente ($U=cte$).

Tiende al equilibrio termodinámico.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS

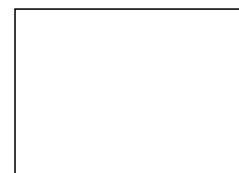
ABIERTO:

Intercambia materia y energía.



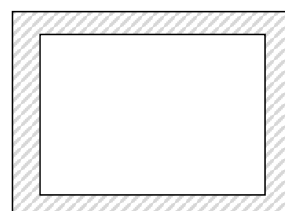
CERRADO:

No intercambia materia.



AISLADO:

No intercambia materia, ni energía.



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



VARIABLES TERMODINÁMICAS

- En un estado de equilibrio dado, un sistema termodinámico posee un único conjunto posible de valores de sus propiedades.
- Cualquier interacción con el ambiente produce siempre un cambio en el valor de al menos una de las propiedades que caracterizaban su estado.
- Una verdadera variable de estado es aquella cuyo valor se corresponde con un estado particular y es completamente independiente de la secuencia de etapas que se realizaron para alcanzar dicho estado.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

- Es un estado particular de un sistema simple caracterizado por las variables o funciones de estado: energía interna (U), volumen (V) y número de entidades elementales (átomos, moléculas, iones,...) de los componentes químicos N_1, N_2, \dots, N_r .
- El sistema no tiende a experimentar de forma espontánea ningún cambio que modifique el valor de sus propiedades termodinámicas.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

- Se caracteriza por 3 equilibrios:
 - Equilibrio químico: no varía la composición con el tiempo.
 - Equilibrio térmico: la temperatura debe ser la misma en todos los puntos del sistema y no variar con el tiempo.
 - Equilibrio mecánico: la presión debe ser la misma en todos los puntos del sistema y no variar con el tiempo.
- Las variables de estado no dependen de la historia del sistema sino de su estado actual.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



VARIABLES DE ESTADO

- Caracterizan una situación del sistema. No dependen de la historia del sistema sino de su estado actual.

Variables Intensivas

Son las que no dependen de la cantidad de materia del sistema, como por ejemplo temperatura (T) y presión (p).

Variables Extensivas

Son aquellas que sí dependen de la cantidad de materia del sistema, como por ejemplo masa (m) y volumen (V).

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



VARIABLES ESPECÍFICAS

- Se obtienen refiriendo las variables extensivas a la unidad de masa del sistema.
- Para simplificar la notación estas variables se representarán con letras minúsculas. Por ejemplo, V para la variable extensiva volumen y v para la variable intensiva volumen específico.
- La presión p siempre con minúscula y la temperatura absoluta T siempre con mayúscula (ambas intensivas).



CONCEPTOS BÁSICOS



DIFERENCIALES

Función de Estado

$$dU \equiv \text{diferencial exacto}$$

$$U = U(T, V)$$

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

Función de Camino

$$\delta Q, \delta W \equiv \text{no son un diferencial exacto}$$

$$Q \neq Q(T, V) \quad W \neq W(T, V)$$



CONCEPTOS BÁSICOS



ECUACIÓN DE ESTADO

- De las tres variables termodinámicas, p , V y T sólo hay dos independientes.
- Esto implica que existe una ecuación de equilibrio que relaciona las variables termodinámicas y que priva de independencia a una de ellas. Esta relación se denomina ECUACIÓN DE ESTADO.
- Todo sistema termodinámico tiene su propia ecuación de estado, aunque en algunos casos su forma puede ser tan complicada que no resulta posible expresarla por medio de funciones matemáticas sencillas.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



TRANSFORMACIÓN O PROCESO TERMODINÁMICO

Cualquier transformación experimentada por un sistema cuando, por interacción con el ambiente, pasa de un estado de equilibrio a otro.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



TIPOS DE PROCESOS TERMODINÁMICOS

Transformación Reversible

Es un proceso que ocurre de una manera tal que tanto el sistema como el ambiente puedan ser devueltos a sus estados originales respectivos sin cambiar el resto del universo.

El sistema evoluciona entre dos estados de equilibrio pasando por sucesivos estado de equilibrio (cuasiestático).

Transformación Irreversible

Cualquier proceso que no satisfaga las severas condiciones anteriores. Existen efectos disipativos y/o el proceso no es cuasiestático.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



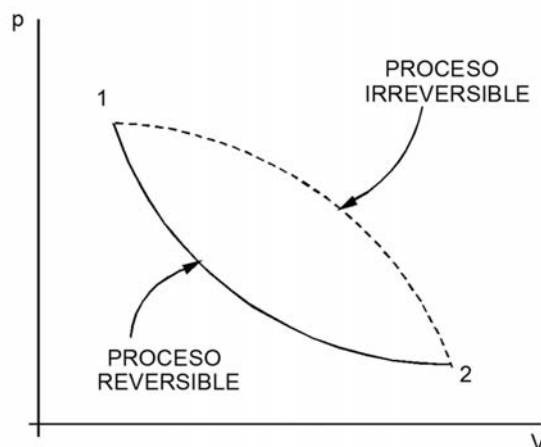
CONCEPTOS BÁSICOS



TIPOS DE PROCESOS TERMODINÁMICOS

Un proceso reversible es una sucesión de estados de equilibrio infinitamente próximos que pueden representarse mediante una gráfica en un plano tal como el p-V.

Los procesos irreversibles no son representables de la misma forma, ya que las propiedades macroscópicas del sistema no están definidas más que en los estados de equilibrio inicial y final.



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



EJEMPLOS DE PROCESOS IRREVERSIBLES

- Flujo de corriente eléctrica a través de una resistencia. Sistema: la resistencia.
- Flujo de un fluido viscoso por un conducto. Sistema: el fluido.
- Cilindro aislado que contenga una cámara con un gas a cierta presión y otra cámara completamente vacía interconectadas mediante una válvula. Se abre la válvula (expansión libre). Sistema: el gas.
- Un bloque metálico caliente y otro frío aislados del medio exterior que se ponen en contacto entre sí. Sistema: ambos bloques.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



PROCESOS CUASIESTÁTICOS

- Un proceso irreversible siempre implica una degradación de un potencial energético sin producir la máxima cantidad de trabajo.
- Un proceso será irreversible cuando se realiza a una velocidad grande en comparación con la velocidad a la cual puede realizarse el ajuste molecular del sistema.
- Los procesos moleculares se desarrollan con una velocidad finita.
- Un proceso verdaderamente reversible se realizará con una velocidad infinitamente pequeña.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



PROCESOS CUASIESTÁTICOS

- Muchas transformaciones, aunque se realizan a velocidad finita, no ocurren tan rápidamente como para que el sistema sea incapaz de conseguir el ajuste a nivel molecular.
- Estos procesos se denominan CUASIESTÁTICOS y en ellos el sistema se encuentra siempre en estados próximos al de equilibrio.
- Frecuentemente, pueden analizarse utilizando las mismas técnicas que se emplean en los procesos reversibles.

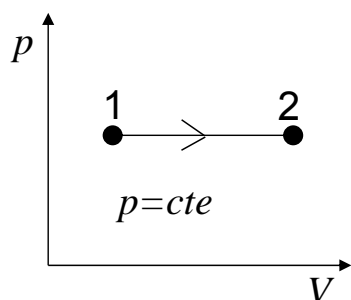
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS

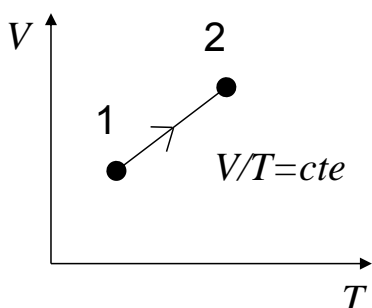


PROCESOS CUASIESTÁTICOS: Casos particulares Gases ideales



PROCESO ISOBÁRICO

Tienen lugar a presión constante.



Ecuación:

$$\frac{V}{T} = cte$$

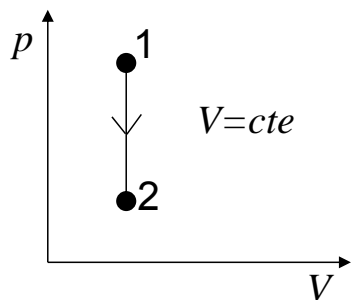
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS

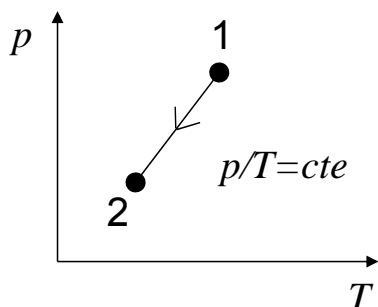


PROCESOS CUASIESTÁTICOS: Casos particulares Gases ideales



PROCESO ISOCORO o ISOSTÉRICO

Tienen lugar a volumen constante.



Ecuación:

$$\frac{p}{T} = cte$$

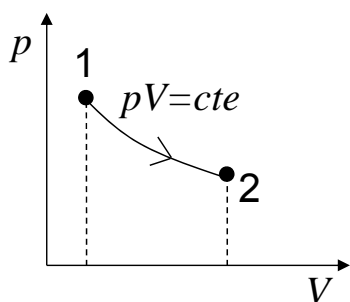
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS

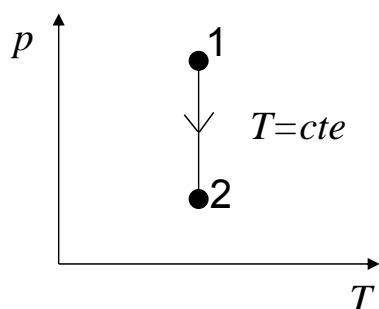


PROCESOS CUASIESTÁTICOS: Casos particulares Gases ideales



PROCESO ISOTÉRMICO

Tienen lugar a temperatura constante.



Ecuación:

$$pV = cte$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS



PROCESOS CUASIESTÁTICOS: Casos particulares Gases ideales

PROCESO ADIABÁTICO (ISENTRÓPICO)

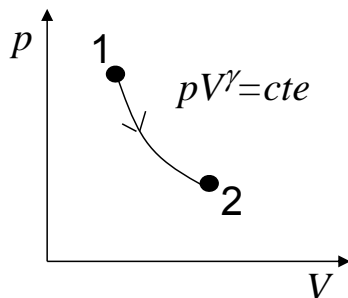
Procesos en los que no hay intercambio de energía en forma de calor entre el sistema y el ambiente.

Ecuación:

$$pV^\gamma = cte$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Índice adiabático



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONCEPTOS BÁSICOS

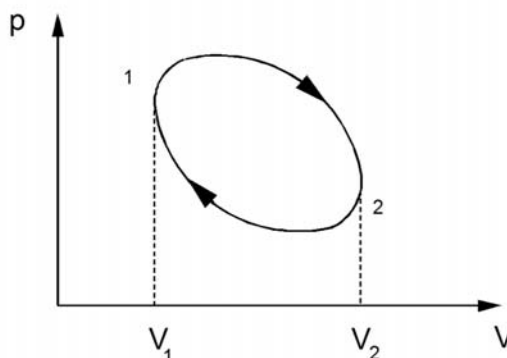


PROCESOS CUASIESTÁTICOS: Casos particulares

CICLOS

Un sistema realiza un CICLO cuando parte de un cierto estado de equilibrio y después de seguir una serie de cambios de estado vuelve al estado inicial.

Si las transformaciones han sido reversibles, la línea que representa el proceso es una línea cerrada.



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CANTIDAD DE SUSTANCIA

La unidad SI de la cantidad de sustancia se denomina mol (mol).

Generalmente se representa por n .

Mol

Es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas, iones,...según la naturaleza del sistema) como átomos hay en 0,012 kg de ^{12}C (dicho número de átomos es el número de Avogrado $N_A=6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Ej: 18 gramos de agua ($16+2 \times 1$) es 1 mol de agua

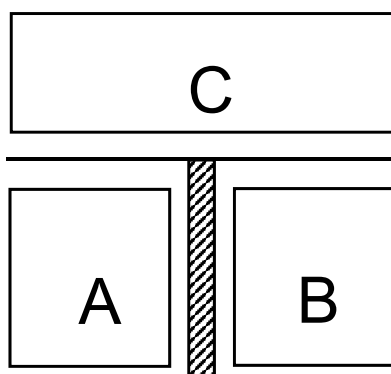
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Consideremos, para claridad de exposición, que nuestro mundo físico se reduce a tres sistemas (A, B y C):

- Separamos los sistemas A y B mediante una pared adiabática y cada uno de ellos separado de C por una pared diatérmica.

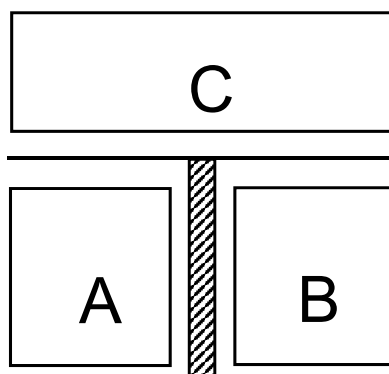


J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA



La experiencia demuestra que al cabo de un tiempo suficiente, los sistemas A y B están en equilibrio con el sistema C que en este caso actúa como medio ambiente de los sistemas A y B

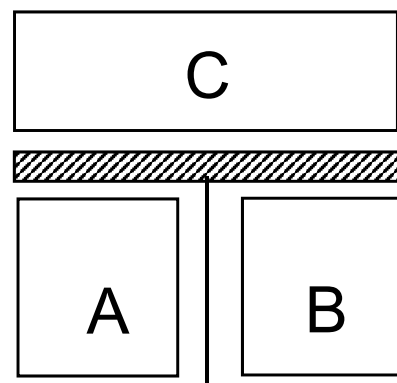
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Si en estas condiciones tomamos los sistemas A y B, que están en estado de equilibrio y los ponemos en contacto a través de una pared diatérmica, sin que el sistema C pueda interaccionar con ellos, la experiencia nos demuestra que los estados de equilibrio de los sistemas A y B no se modifican.

Decimos en tal caso que los sistemas A y B están en Equilibrio Térmico entre sí.



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Diremos que dos o más sistemas, en equilibrio termodinámico, están en **EQUILIBRIO TÉRMICO** cuando puestos en contacto a través de paredes diatérmicas, los valores de sus coordenadas de equilibrio no se modifican.

Si dos sistemas están, por separado, en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí.

El conjunto aislado de dos sistemas separados por una pared diatérmica llega a alcanzar el equilibrio térmico

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEMPERATURA

La **TEMPERATURA** de un sistema es una propiedad que determina si se encuentra o no en equilibrio térmico con otros sistemas

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

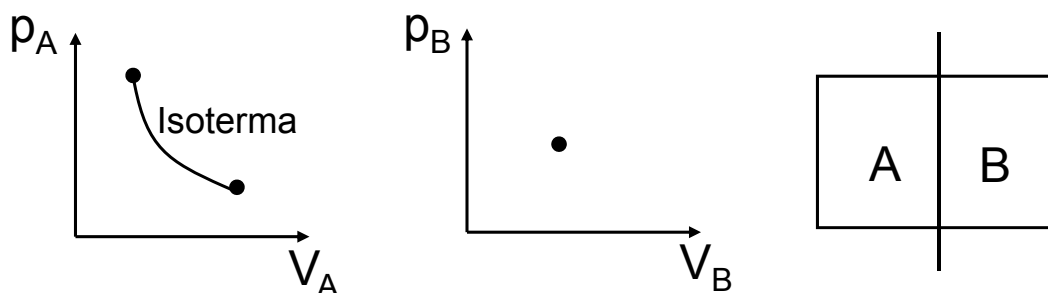


TEMPERATURA



ISOTERMA

Lugar geométrico de todos los puntos que representan estados de un sistema que están en equilibrio térmico con un único estado de otro sistema (y que, por tanto, están en equilibrio térmico entre sí).



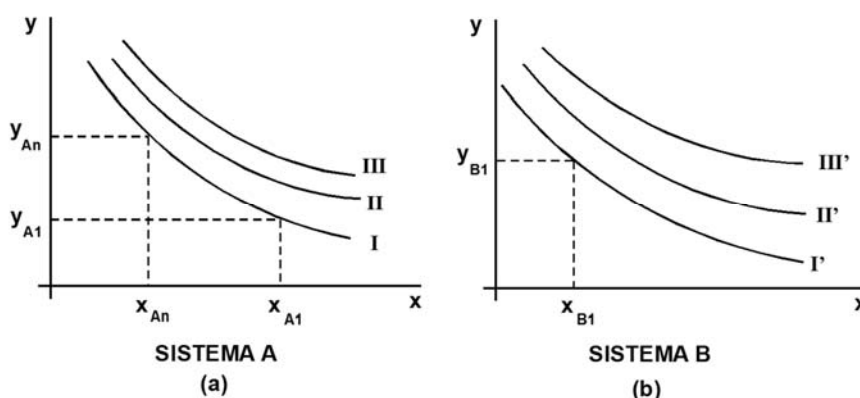
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEMPERATURA



ISOTERMA



Isoterma I:

Conjunto de estados del sistema A en equilibrio térmico con B1

Isotermas I y I':

Isotermas correspondientes. Idem II y II', III y III', etc.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



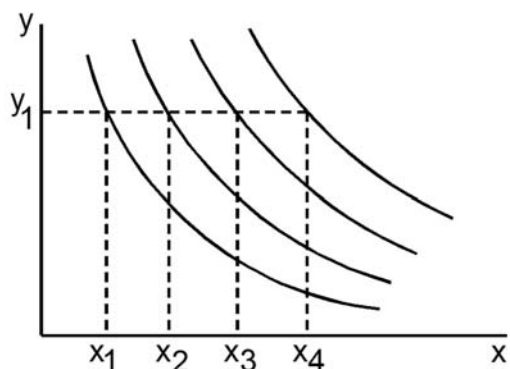
TEMPERATURA



ESCALAS DE TEMPERATURA

Establecer una escala de temperaturas consiste en asignar, de forma biunívoca, un número a cada conjunto de isotermas correspondientes.

La temperatura asociada a cada isoterma se toma de modo que sea una función cómoda, $\theta(X)$, de la X del punto de intersección.



La coordenada X se denomina MAGNITUD TERMOMÉTRICA, y la forma de la función $\theta(X)$ determina la escala de temperatura.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEMPERATURA



ESCALAS DE TEMPERATURA

Se establece el equilibrio térmico entre un sistema patrón y el sistema incógnita con el objeto de medir la temperatura de éste.

TERMÓMETRO	MAGNITUD TERMOMÉTRICA	SÍMBOLO
Gas a volumen constante	presión	p
Gas a presión constante	volumen	V
Resistencia eléctrica	Resistencia	R
Par termoeléctrico	f.e.m. térmica	ε
Columna líquida en capilar	longitud	L

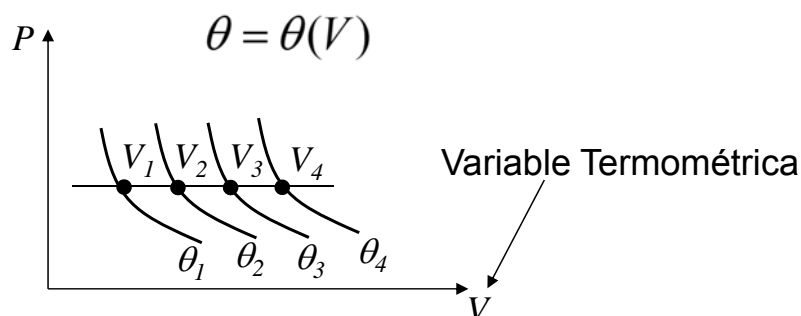
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEMPERATURA



TERMÓMETRO DE GAS A PRESIÓN CONSTANTE



Temperatura empírica (θ):

Función generalmente lineal que establece una asignación entre la propiedad termométrica y la temperatura.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEMPERATURA



ESCALA DE LOS GASES PERFECTOS (TEMPERATURA ABSOLUTA)

Se define a partir del termómetro de gas ideal a volumen constante y asigna al punto triple del H_2O (punto donde coexisten las tres formas de agregación: sólido, líquido y gas) el valor de 273,16 K.

El otro punto fijo es el 0 K o reposo absoluto de un gas ideal.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



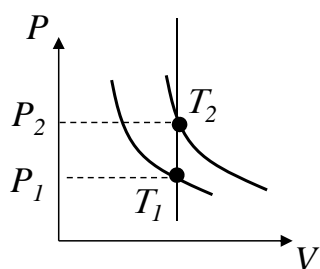
TEMPERATURA



ESCALA DE LOS GASES PERFECTOS (TEMPERATURA ABSOLUTA)

La escala de los gases perfectos se obtiene a partir de un gas perfecto a volumen constante.

El valor de la temperatura (T) es independiente del gas utilizado si éste es perfecto.



$$T = \frac{273,16}{P_3} P \quad (P_3 = \text{presión en el punto triple del agua})$$

Unidad: kelvin (K)

Equivalencia con la escala Celsius $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



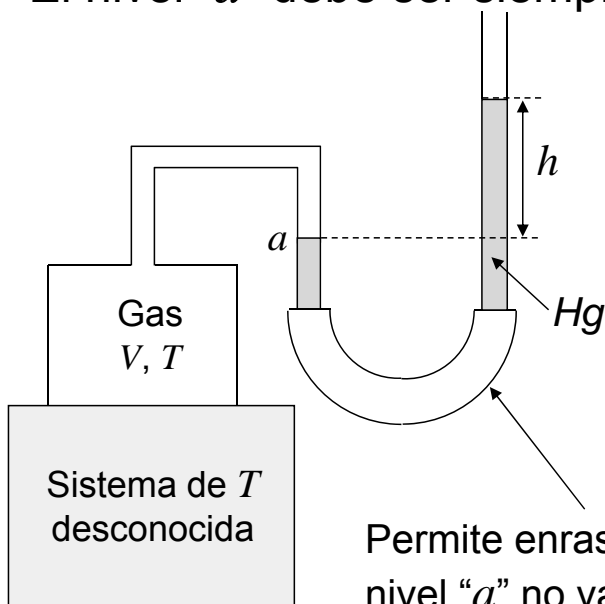
TEMPERATURA



MEDIDA DE LA TEMPERATURA

Termómetro de Gas a volumen constante: $V = V_0 = cte$ ($n = cte$).

El nivel "a" debe ser siempre el mismo.



Se debe elegir una variable termométrica fácil de medir que cambie con la temperatura. Por ejemplo la altura (h)

Densidad del mercurio

$$\frac{nRT}{V_0} = \rho_{\text{Hg}} gh \rightarrow T(h) = \frac{\rho_{\text{Hg}} gh V_0}{nR}$$

Permite enrascar el nivel de Hg para que el nivel "a" no varíe ($V = cte$).

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





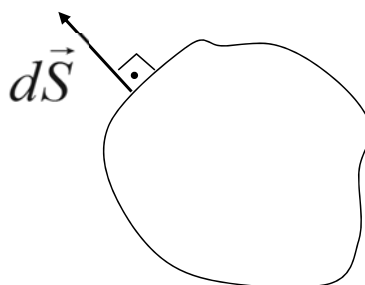
PRESIÓN

Propiedad que caracteriza al equilibrio mecánico de dos sistemas.

Un fluido ejerce una presión perpendicular sobre las paredes del recipiente que lo contiene o, si se aísla una parte, sobre la frontera.

$$p = \frac{dF}{dS}$$

$$d\vec{F} = p d\vec{S}$$



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



PRESIÓN

Presión atmosférica: Es la que ejerce la atmósfera.

Presión manométrica: Es la medida por los aparatos.

$$P_{absoluta} = P_{manométrica} + P_{atmosférica}$$

Unidades SI: Pascal (Pa)

1 atm

Otras unidades: bar (bar=10⁶baria), atmósfera (atm), Torricelli (Torr=mmHg).

Equivalencias:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ENERGÍA INTERNA (U)

Es la energía de un sistema en estado de equilibrio con respecto a un nivel de referencia.

Es suma de las energías potencial interna y cinética de las partículas.

Es una variable extensiva y es aditiva.

Es función de estado.

Unidades SI: Julio (J)

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CALOR (Q)

Transferencia de energía entre el sistema y el ambiente en ausencia de movimiento macroscópico causada por una diferencia de temperatura.

La causa es la interacción (colisiones) entre los átomos del sistema y los del ambiente en la frontera entre ambos.

No es una forma de energía sino una forma de transferirla.

NO es función de estado

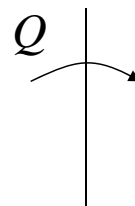
Unidades SI: Julio (J)

Otras unidades: caloría (cal)

Equivalencia: $1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$



Pared Adiabática
 $Q=0$



Pared Diatérmica

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CAPACIDAD CALORÍFICA (C)

Experimentalmente se comprueba que el calor necesario para elevar la temperatura de un sistema de masa m desde T hasta $T+dT$ es:

$$\delta Q = m c dT = C dT$$

Capacidad calorífica de un proceso:

$$C_{\text{proceso}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{proceso}}$$



CAPACIDAD CALORÍFICA (C)

Si el proceso se realiza a presión constante:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

Si el proceso se realiza a volumen constante:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$





CAPACIDAD CALORÍFICA (C)

La capacidad calorífica de un proceso es una variable extensiva.

Calor específico (molar): $c = \frac{C}{n}$

Calor específico: $c = \frac{C}{m}$

Son funciones de estado:

$$c_p = c_p(V, T) \quad c_v = c_v(p, T)$$

Ecuación de dimensiones:

$$[C_{\text{proceso}}] = L^2 M T^{-2} K^{-1}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CAPACIDAD CALORÍFICA (C)

Aplicaciones (procesos cuasiestáticos o reversibles)

Fusión (lenta) de un sólido b por contacto con un líquido a
($c = \text{cte}$)

$$Q_a + Q_b + L_{fb} = 0$$

Calor latente de fusión

$$-m_a c_a (T_m - T_a) = m_b c_b (T_m - T_b) + L_f$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CAPACIDAD CALORÍFICA (C)

Aplicaciones (procesos cuasiestáticos o reversibles)

Si sólo existe una mezcla (lenta) de los líquidos a y b ($c = \text{cte}$)

$$Q_a + Q_b = 0$$

$$-m_a c_a (T_m - T_a) = m_b c_b (T_m - T_b)$$

Temperatura final de la mezcla

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



FOCO CALORÍFICO (Fuente térmica)

Modelo que se define como un cuerpo de masa tan grande que puede intercambiar cantidades ilimitadas de calor sin variación apreciable ni de su temperatura ni de cualquier otra de sus variables termodinámicas

$$C_{foco} \rightarrow \infty$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

Coeficiente de Dilatación Isobárica

$$\alpha = \left. \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Coeficiente de Compresibilidad Isotérmica

$$\kappa = - \left. \frac{\partial \ln V}{\partial p} \right|_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

Coeficiente Piezotérmico Isócoro

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

En el caso de gases perfectos ($PV=nRT$)

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = \frac{1}{p}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

Propiedades

$$V = V(p, T) \rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = -\kappa V dp + \alpha V dT$$

Función Inversa $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = 1$

Teorema de reciprocidad

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$$

$$\alpha = \frac{\beta}{\kappa}$$


J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



MODELOS DE GASES

Gas ideal o semiperfecto

Sistema de partículas iguales, microscópicas, con interacción despreciable entre ellas.

Los gases reales se aproximan a este modelo a baja presión y alta temperatura (baja densidad).

Gas perfecto

Gases ideales con calores específicos constantes, es decir, aquel en el que la diferencia de energía interna (y de entalpía) es proporcional a la diferencia de temperatura entre dos estados.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





MODELOS DE GASES

Gas Ideal o Semiperfecto

$$U = U(T) \quad (U \neq U(T, V))$$

$$C = C(T)$$

Gas Perfecto

$$U = U(T)$$

$$C = cte$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



GASES PERFECTOS

Gas monoatómico $C_V = \frac{3}{2}nR$ $C_p = \frac{5}{2}nR$ $\gamma = \frac{5}{3}$

Gas diatómico $C_V = \frac{5}{2}nR$ $C_p = \frac{7}{2}nR$ $\gamma = \frac{7}{5}$

Índice Adiabático (coeficiente de Poisson): $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{(\gamma - 1)}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





HIPÓTESIS DE AVOGADRO

Un mol de cualquier gas ideal ocupa el mismo volumen a presión y temperatura dados: $V=R \text{ cte}$

Volúmenes iguales de gases ideales a la misma presión (p) y temperatura (T) contienen el mismo número de moléculas.

En condiciones normales ($p_0 = 1 \text{ atm}$ y $T_0 = 273,15 \text{ K}$) un mol (1 mol) de cualquier gas ocupa un volumen de $22,4 \text{ litros}$ y contiene $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas}$:

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = 22,4 \text{ l}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



LEYES EXPERIMENTALES DE LOS GASES



LEY DE BOYLE-MARIOTTE

Si, dada una masa de gas ($n = \text{cte}$), se mantiene constante su temperatura ($T = \text{cte}$), el producto de la presión que ejerce el gas por el volumen que ocupa permanece muy aproximadamente constante:

$$pV = \text{cte}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



LEYES EXPERIMENTALES DE LOS GASES



PRIMERA LEY DE CHARLES-GAY LUSSAC

Dada una masa de gas ($n=cte$), si su presión permanece constante, el volumen que ocupa varía de forma directamente proporcional a la temperatura según la ecuación

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 t)$$

siendo V_0 el volumen ocupado por el gas a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y t la temperatura ($^\circ\text{C}$) a la que el gas ocupa el volumen V .

α_0 es una constante, la misma para todos los gases, cuyo valor aproximado es:

$$\alpha_0 \approx \frac{1}{273} (^\circ\text{C})^{-1}$$



LEYES EXPERIMENTALES DE LOS GASES



SEGUNDA LEY DE CHARLES-GAY LUSSAC

Dada una masa de gas ($n=cte$), si su volumen permanece constante, la presión que ejerce varía de forma directamente proporcional a la temperatura según la ecuación

$$p = p_0 (1 + \beta_0 t)$$

siendo p_0 la presión del gas a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y p la presión del gas a la temperatura t ($^\circ\text{C}$)

β_0 es una constante, la misma para todos los gases, cuyo valor aproximado es:

$$\beta_0 \approx \frac{1}{273} (^\circ\text{C})^{-1}$$



LEYES EXPERIMENTALES DE LOS GASES



LEYES DE CHARLES-GAY LUSSAC

Las leyes anteriores las cumplen los gases reales de forma aproximada. Los gases perfectos, por definición, cumplen **exactamente** las leyes anteriores con coeficientes

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{273,15} (^{\circ}C)^{-1}$$

$$1 + \alpha_0 t = 1 + \frac{t}{273,15} = \frac{273,15 + t}{273,15} = \frac{T}{T_0}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



LEYES EXPERIMENTALES DE LOS GASES



LEYES DE CHARLES-GAY LUSSAC

Y las leyes de Gay-Lussac quedan de la forma habitual:

$$\frac{V}{T} = cte \text{ (con } n \text{ y } p \text{ ctes)}$$

$$\frac{p}{T} = cte \text{ (con } n \text{ y } V \text{ ctes)}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS PERFECTO

Combinando las leyes anteriores se obtiene una ecuación que relaciona la presión, el volumen y la temperatura de un gas perfecto en cada uno de sus estados de equilibrio.

Esta ecuación, de la forma $f(p, V, T) = 0$, se denomina ecuación de estado de los gases perfectos.

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \quad pV = nRT$$

$$R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 8,31 \cdot 10^7 \frac{ergios}{mol \cdot ^\circ C} = 0,082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} = 1,98 \frac{cal}{mol \cdot K}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



MEZCLA DE GASES PERFECTOS



LEY DE DALTON

La presión ejercida por una mezcla de gases perfectos es igual a la suma de las presiones que cada uno de los gases ejercería si ocupase él solo todo el volumen a la misma temperatura.

$$p = \sum p_i$$

$$\left. \begin{array}{l} p_i V = n_i RT \\ (\sum p_i) V = (\sum n_i) RT \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{p_i}{\sum p_i} \equiv \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \chi_i$$

← Fracción molar

$$p_i = \chi_i p$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



MEZCLA DE GASES PERFECTOS



TEOREMA DE GIBBS

La propiedad termodinámica total (energía interna, presión, entalpía, etc...) de una mezcla de gases perfectos es igual a la suma, para todos los gases de la mezcla, de la propiedad que individualmente tendría cada uno de ellos si ocupase él solo todo el volumen de la mezcla a la misma temperatura.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TRABAJO TERMODINÁMICO

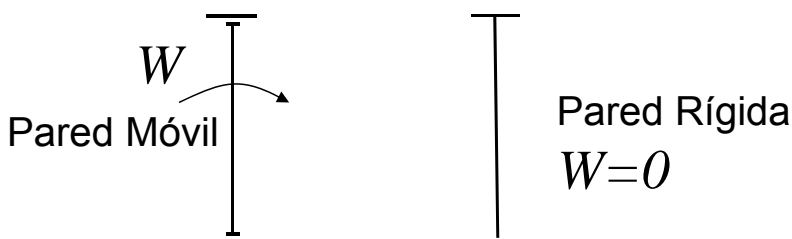


Transferencia de energía por movimiento macroscópico de la frontera.

No es función de estado porque es una forma de fluir la energía y, por tanto, depende del proceso.

Se realiza trabajo si el volumen aumenta (expansión)

Se absorbe trabajo si el volumen disminuye (compresión)

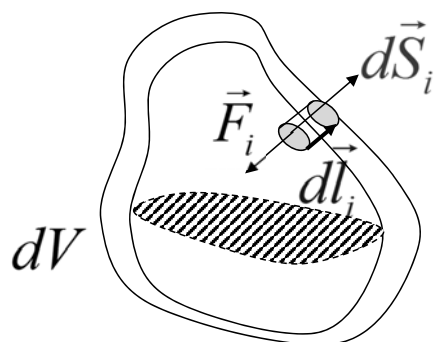


J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





TRABAJO TERMODINÁMICO



$$dV_i = d\vec{S}_i \cdot d\vec{l}_i$$

$$\delta W_i = \vec{F}_i \cdot d\vec{l}_i = -p_{ext} d\vec{S}_i \cdot d\vec{l}_i = -p_{ext} dV_i$$

Sumando para todos los elementos i :

$$\delta W = \sum_i \delta W_i = -\sum_i p_{ext} dV_i = -p_{ext} dV$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TRABAJO TERMODINÁMICO

El trabajo de un sistema termodinámico que evoluciona de un volumen V_1 a un volumen V_2 siempre se puede expresar como

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV$$

Si el proceso es cuasiestático o reversible $p_{ext} = p_i \pm \Delta p$, con lo que solamente en estos procesos:

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

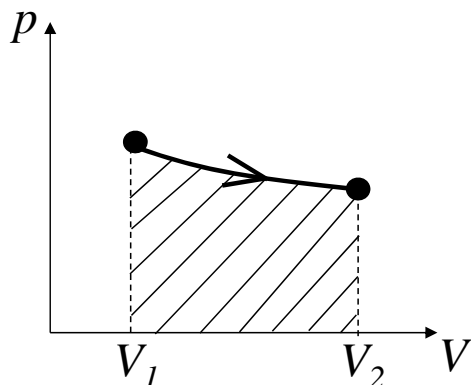


TRABAJO TERMODINÁMICO



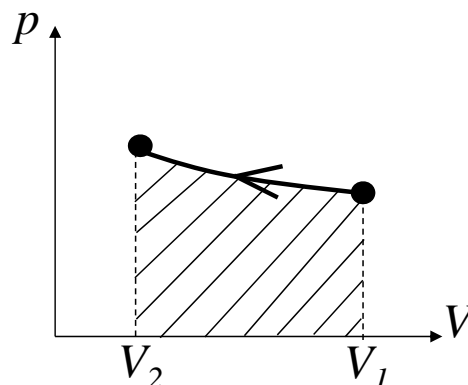
DIAGRAMA p - V O DE CLAPEYRON

El trabajo viene representado gráficamente por el área



Expansión ($V_2 > V_1$)

Trabajo negativo ($W < 0$)



Compresión ($V_2 < V_1$)

Trabajo positivo ($W > 0$)

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

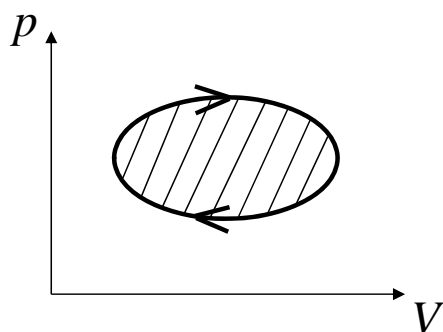


TRABAJO TERMODINÁMICO



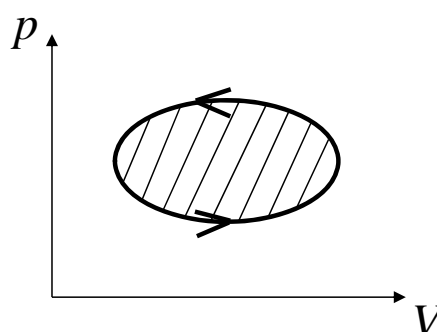
DIAGRAMA p - V O DE CLAPEYRON

En el caso de ciclos se llama diagrama indicador



Ciclo motor

Trabajo negativo



Ciclo refrigerante

Trabajo positivo

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





1^{ER} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

En cualquier proceso, reversible o no, de un sistema cerrado, se verifica que la energía interna (U) satisface:

$$\Delta U = U_F - U_I = Q_{neto} + W_{neto}$$

$$Q_{neto} = Q_{absorbido} - |Q_{cedido}|$$

$$W_{neto} = W_{absorbido} - |W_{realizado}|$$



1^{ER} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Es decir:

$$\Delta U = (Q_{absorbido} - |Q_{cedido}|) + (W_{absorbido} - |W_{realizado}|)$$

Si el sistema se expande:

$$|W_{realizado}| > W_{absorbido} \quad W_{neto} < 0$$

Si el sistema se contrae:

$$|W_{realizado}| < W_{absorbido} \quad W_{neto} > 0$$





1^{ER} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Q

Variación de energía de las moléculas del sistema al colisionar con las moléculas de la pared alterando el movimiento vibracional de sus átomos.

W

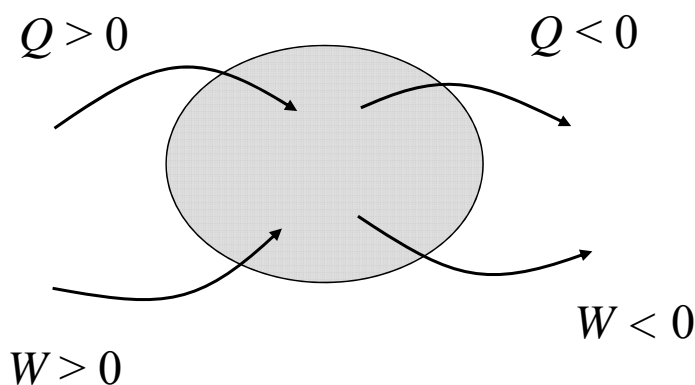
Variación de energía de las moléculas del sistema al colisionar con las moléculas de la pared produciendo un desplazamiento de ésta.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



1^{ER} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Criterio de Signos:



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





1^{ER} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Imposibilidad del móvil perpetuo de 1^a especie

En un proceso cíclico: $Q_{neto} = -W_{neto}$

Es imposible construir una máquina que, funcionando cíclicamente, produzca trabajo sin absorber una cantidad equivalente de calor



1^{ER} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

En un proceso elemental:

$$\delta Q = dU - \delta W$$

En un proceso finito, reversible o no:

$$Q_{IF} = \Delta U - W_{IF}$$

En un proceso cíclico:

$$Q_{neto} = -W_{neto}$$





CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

La energía interna es una variable extensiva que es
FUNCIÓN DE ESTADO del sistema

$$U = U(T, V)$$

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

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta W = dU + p dV = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV \end{aligned}$$



CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

Si el proceso del sistema es isocoro (a volumen constante):

$$\delta Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Y como: $C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V \longrightarrow \Delta U = Q = \int C_V dT$





CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

Se define una función (H):

$$H = U + pV$$

que se denomina ENTALPÍA y que es una función de estado por ser combinación algebraica de variables y funciones de estado.



CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

$$H = H(p, T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp$$

$$\delta Q = dH - V dp = \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$





CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

Si el proceso del sistema es isobaro (a presión constante):

$$\delta Q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Y como: $C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p \longrightarrow \Delta H = Q = \int C_p dT$



CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

A partir de las definiciones es imposible encontrar los valores absolutos de la energía interna y de la entalpía en un estado determinado.

Únicamente podemos calcular sus variaciones en un proceso.

En realidad son estas variaciones las que interesa conocer.





CAPACIDAD CALORÍFICA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPIA

PROCESOS A VOLUMEN CONSTANTE $(Q_{12})_V = U_2 - U_1 \equiv \Delta U$

El calor intercambiado a volumen constante es igual a la variación de la energía interna del sistema.

PROCESOS A PRESIÓN CONSTANTE $(Q_{12})_P = H_2 - H_1 \equiv \Delta H$

El calor intercambiado a presión constante es igual a la variación de la entalpía del sistema.

PROCESOS A ENERGÍA INTERNA CONSTANTE $\delta Q = -\delta W$

El calor transferido es igual al trabajo realizado salvo signo.

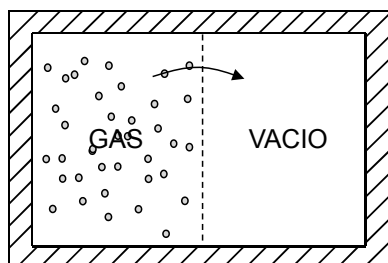
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



LEY DE JOULE

Expansión libre de un gas real

Joule observó que en la expansión libre (irreversible) de un gas no se producía variación de la temperatura.



$$Q_{neto} = -W_{neto} = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

Como p y V varían, $U=U(T)$, la energía interna debe ser solamente función de la temperatura.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





LEY DE JOULE

Supongamos un proceso reversible entre los mismos estados ($dU=0$)

$$U = U(T, V); \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

$$\text{Como } dT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

$$\text{Analogamente para } U = U(T, p): \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T)$$



LEY DE JOULE

¿Varía realmente la temperatura?

Joule no lo pudo detectar y enunció una ley:

La energía interna de un gas depende sólo de la temperatura de éste.

Medidas mas precisas conducen a que, para gases reales, la temperatura sí varía en la expansión libre, y la Energía Interna no es solo función de la temperatura, $U=U(p, T)$.





LEY DE JOULE

La ley formulada por Joule, que puede considerarse como una ley aproximada, se cumple tanto mejor cuanto más baja es la presión inicial del gas.

Extrapolando, se cumpliría exactamente a presiones próximas a cero, cuando las moléculas del gas están muy separadas.

Por tanto, una formulación más precisa de esta ley sería:

LEY DE JOULE

Para cualquier gas ideal, la energía interna depende sólo de la temperatura del gas, $U=U(T)$,



LEY DE JOULE: CONSECUENCIAS

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \rightarrow dU = C_V dT \rightarrow U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \rightarrow dH = C_p dT \rightarrow H_2 - H_1 = C_p (T_2 - T_1)$$

$$H_2 - H_1 = \gamma (U_2 - U_1)$$

Fórmulas deducidas para procesos reversibles aunque válidas para cualquier proceso al ser U y H funciones de estado





LEY DE JOULE: CONSECUENCIAS

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P = \frac{du}{dT} \Rightarrow du = c_V dT \Rightarrow U_2 - U_1 = nc_V (T_2 - T_1)$$

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \frac{dh}{dT} \Rightarrow dh = c_P dT \Rightarrow H_2 - H_1 = nc_P (T_2 - T_1)$$

Fórmulas deducidas para procesos reversibles aunque válidas para cualquier proceso al ser U y H funciones de estado



LEY DE JOULE: CONSECUENCIAS

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} \quad \gamma = \text{Índice Adiabático o de Poisson}$$

$$H_2 - H_1 = \gamma (U_2 - U_1)$$

$$dH = C_p dT$$

$$dH = dU + d(pV) = C_V dT + nR dT = (C_V + nR) dT$$

Relación de Mayer para gases ideales $C_p = C_V + nR$





LEY DE JOULE: CONSECUENCIAS

Capacidad calorífica de un gas ideal

$$C_p = C_V + nR \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\gamma C_V = C_V + nR$$

$$C_V = \frac{nR}{(\gamma - 1)}$$

$$C_p = \gamma C_V = \frac{\gamma nR}{(\gamma - 1)}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



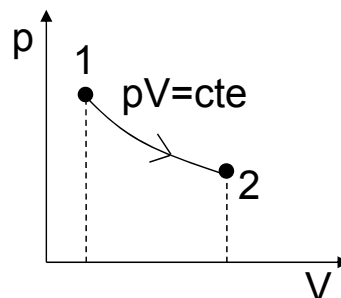
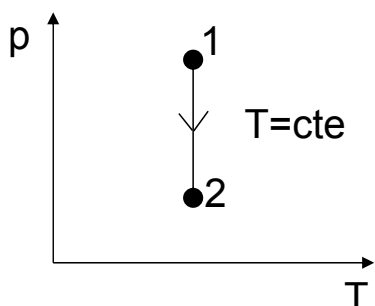
TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ISOTERMA

Característica: $T = \text{cte}$

Ecuación: $pV = \text{cte}$



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ISOTERMA

Energía interna

$$U_2 - U_1 = nc_V(T_2 - T_1) = 0$$

Trabajo

$$W_{12} = -\int_1^2 p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$W_{12} = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -p_2 V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = -p_2 V_2 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Calor

$$Q_{12} = -W_{12}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



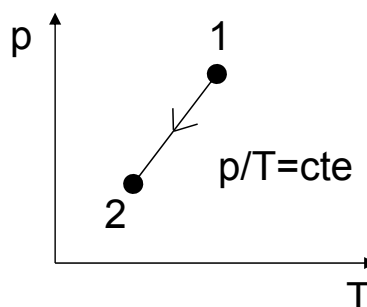
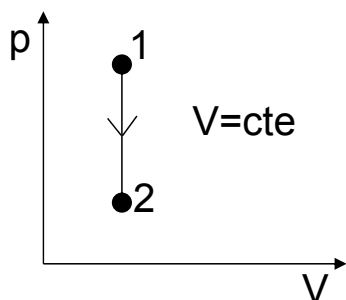
TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ISOCORA o ISOMÉTRICA

Característica: $V = \text{cte}$

Ecuación: $p/T = \text{cte}$



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ISOCORA o ISOMÉTRICA

Energía interna

$$U_2 - U_1 = nc_V(T_2 - T_1)$$

Trabajo

$$W_{12} = 0$$

Calor

$$Q_{12} = U_2 - U_1$$

Calor específico c_V

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



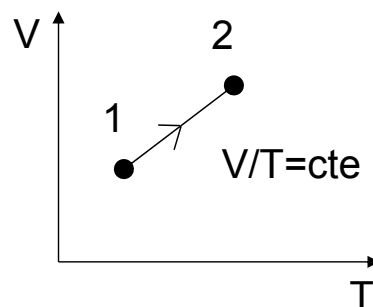
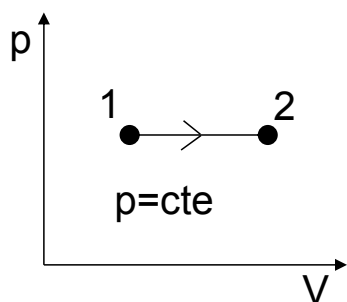
TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ISOBARA

Característica: $p = \text{cte}$

Ecuación: $V/T = \text{cte}$



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ISOBARA

Energía interna

$$U_2 - U_1 = nc_V(T_2 - T_1)$$

Trabajo

$$W_{12} = -p(V_2 - V_1)$$

Calor

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U - W = nc_V(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= nc_V(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1) = nc_P(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Calor específico c_P

Relación de Mayer

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS

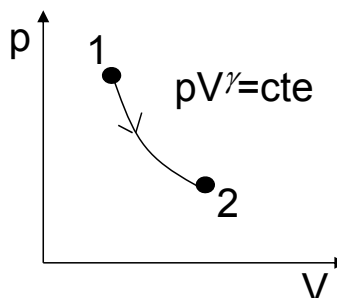


ADIABÁTICA (ISENTRÓPICA)

Característica: $\delta Q = 0$

Ecuación: $pV^\gamma = cte$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$
 Índice adiabático



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ADIABÁTICA (ISENTRÓPICA)

Característica: $\delta Q = 0$

$$\delta Q = 0 = nc_V dT + pdV \Leftrightarrow c_V \frac{dT}{T} + (c_p - c_V) \frac{dV}{V} = 0 \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = cte$$

Relación de Mayer
Ecuación de Estado

$$pV^\gamma = cte$$



TRANSFORMACIONES REVERSIBLES DE GASES PERFECTOS



ADIABÁTICA (ISENTRÓPICA)

Energía interna

$$U_2 - U_1 = nc_V (T_2 - T_1)$$

Trabajo

$$W_{12} = U_2 - U_1$$

$$W_{12} = -\int_1^2 p dV = -\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma}$$

Calor

$$\delta Q = 0$$

Otras formas de la ecuación

$$TV^{\gamma-1} = cte \quad pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = cte \quad p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T = cte$$





FÓRMULA DE REECH

Cálculo de las pendientes:

ISOTERMA:

$$pV = cte \Rightarrow p dV + V dp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

ADIABÁTICA:

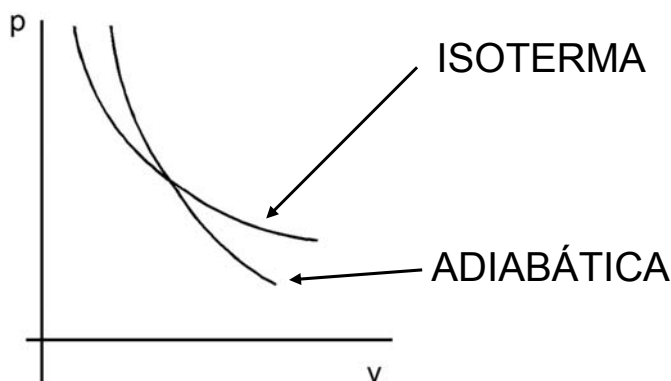
$$pV^\gamma = cte \Rightarrow p\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\delta Q=0} = -\gamma \frac{p}{V}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



FÓRMULA DE REECH

En el punto de corte, la adiabática tiene mayor pendiente en valor absoluto que la isoterma



RELACIÓN:
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\delta Q=0} = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR

Trabajo en transformaciones adiabáticas

Cuando un sistema cerrado evoluciona adiabáticamente entre dos estados de equilibrio, el trabajo neto asociado con el cambio de estado es el mismo para todos los procesos posibles entre dichos estados, independientemente del tipo de sistema, del proceso seguido o de la forma en que se haya realizado el trabajo.

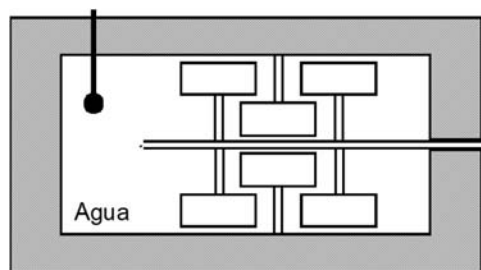
Este trabajo adiabático varía la Energía Interna U del sistema

$$\Delta U = U_F - U_I = (W)_{adiabático}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR



Experimento de Joule

Efecto del trabajo y su equivalencia en calor

4,185 J de trabajo producen el mismo efecto que una caloría
La constante 4,185 J/cal recibió el nombre de equivalente mecánico del calor.

Calor y trabajo son dos formas de manifestación de los cambios de energía

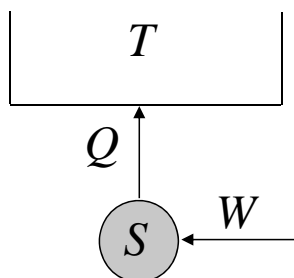
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



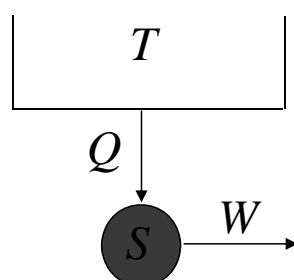


2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La experiencia nos dice que:



Un sistema, evolucionando cíclicamente con una única fuente térmica, puede convertir trabajo en calor íntegramente.



Lo contrario no es cierto:
Un sistema, evolucionando cíclicamente, con una única fuente térmica, NO puede convertir íntegramente calor en trabajo útil.

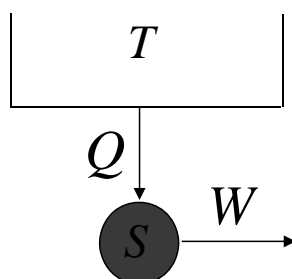
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

TRANSFORMACIONES CON UN FOCO CALORÍFICO: TEOREMA DE CARNOT

Una transformación cíclica de un sistema que intercambia calor con una única fuente térmica no puede producir trabajo



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



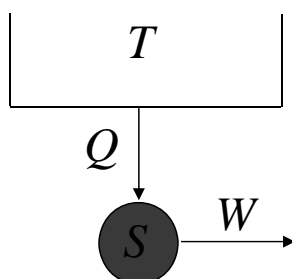
2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Es imposible construir un motor que funcionando según un ciclo no produzca otro efecto que extraer calor de un foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo.

Es imposible construir un móvil perpetuo de 2ª especie.



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



TRANSFORMACIONES CON DOS FOCOS CALORÍFICOS

Análisis de la conversión de calor en trabajo con dos focos:

Temperaturas de los focos T_c y T_f con $T_c > T_f$

Q_c y Q_f las cantidades de calor intercambiadas.

Según el primer principio, en un ciclo completo,

$$-W = Q_c + Q_f$$

Examinemos los signos de Q_c y Q_f compatibles con $W < 0$.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

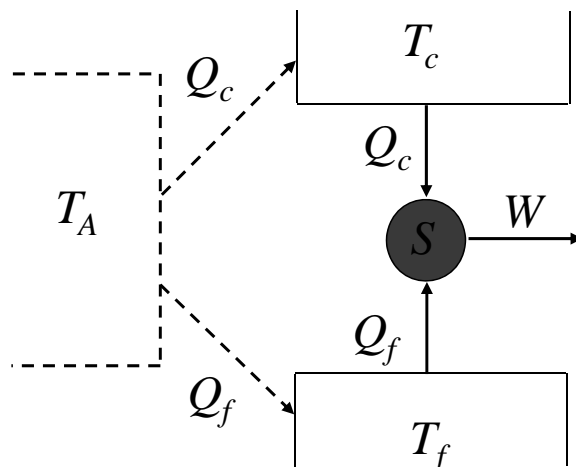


2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



TRANSFORMACIONES CON DOS FOCOS CALORÍFICOS

CASO $Q_c > 0$ y $Q_f > 0$



En este caso podríamos imaginar un tercer foco calorífico a T_A tal que ($T_A > T_c > T_f$) que cediese una cantidad de calor Q_c al foco T_c y una cantidad de calor Q_f al foco T_f .

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

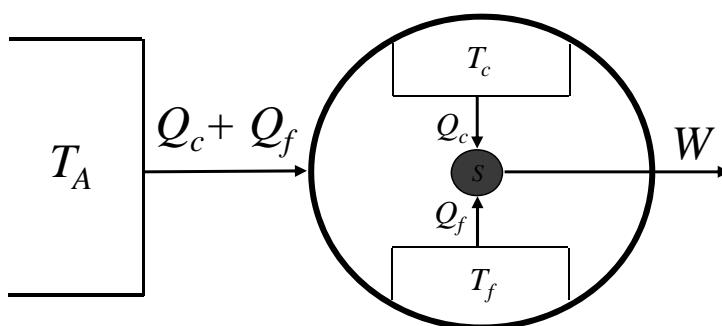


2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



TRANSFORMACIONES CON DOS FOCOS CALORÍFICOS

CASO $Q_c > 0$ y $Q_f > 0$



El sistema formado por el sistema S y los focos T_c y T_f se comporta como en contacto con una sola fuente térmica (a temperatura T_A) y, por el teorema de Carnot, no puede tener como única consecuencia producir un trabajo.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



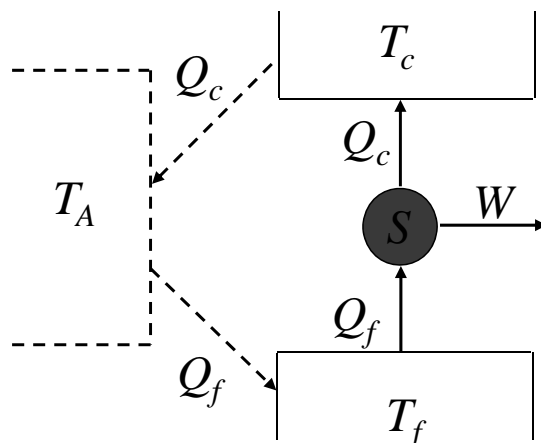
2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



TRANSFORMACIONES CON DOS FOCOS CALORÍFICOS

CASO $Q_c < 0$ y $Q_f > 0$

con $|Q_f| > |Q_c|$



En este caso podríamos imaginar un tercer foco calorífico a T_A tal que ($T_c > T_A > T_f$) que absorbiese una cantidad de calor Q_c del foco T_c y cediese una cantidad de calor Q_f al foco T_f .

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II

Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

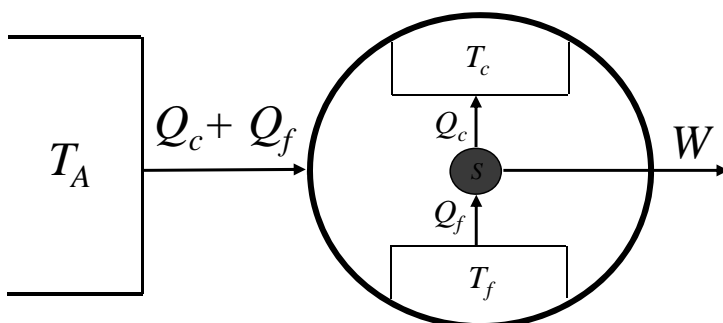


TRANSFORMACIONES CON DOS FOCOS CALORÍFICOS

CASO $Q_c < 0$ y $Q_f > 0$

con $|Q_f| > |Q_c|$

$Q_f + Q_c > 0$



El sistema formado por el sistema S y los focos T_c y T_f se comporta como en contacto con una sola fuente térmica (a temperatura T_A) y, por el teorema de Carnot, no puede tener como única consecuencia producir un trabajo.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II

Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



TRANSFORMACIONES CON DOS FOCOS CALORÍFICOS

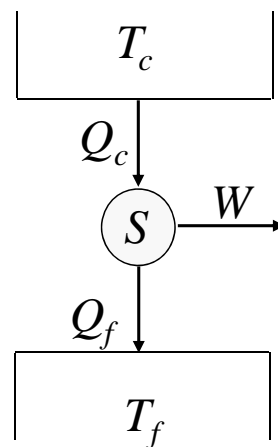
CASO $Q_c > 0$ y $Q_f < 0$ con $|Q_f| < |Q_c|$

$$Q_f + Q_c < 0$$

ÚNICO CASO POSIBLE REVERSIBLE o NO

El único ciclo reversible con dos focos se consigue uniendo las isothermas a temperaturas T_f y T_c , mediante dos adiabáticas

Máquina de Carnot



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



ENUNCIADOS

KELVIN

Es imposible un proceso termodinámico cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la realización de una cantidad equivalente de trabajo

PLANCK

Es imposible construir una máquina que, trabajando cíclicamente, no produzca otro efecto que elevar un peso y absorber calor de un foco calorífico

KELVIN Y PLANCK

Es imposible construir un motor que, funcionando según un ciclo, no produzca otro efecto que extraer calor de un foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



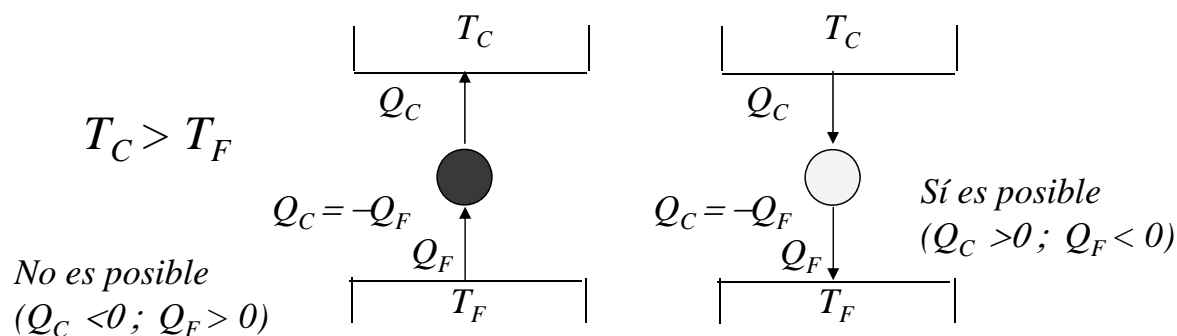
2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



ENUNCIADOS

CLAUSIUS

Es imposible construir un dispositivo que funcione cíclicamente y no produzca otro efecto que el paso de calor de un cuerpo a otro de mayor temperatura



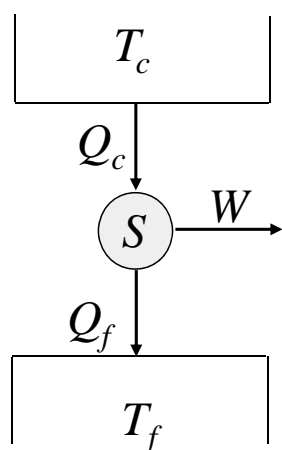
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



MÁQUINAS TÉRMICAS



MOTOR TÉRMICO



Absorbe calor (Q_c) de un foco caliente, realiza trabajo (W) y cede calor (Q_f) a un foco frío

REALIZA TRABAJO

RENDIMIENTO del motor térmico:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_c} = \frac{|Q_c + Q_f|}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} < 1$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



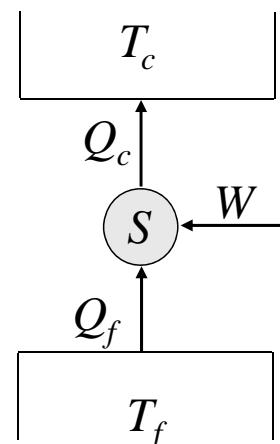
MÁQUINAS TÉRMICAS



MÁQUINA FRIGORÍFICA

Absorbe calor (Q_f) de un foco frío,
recibe trabajo (W) y cede calor (Q_c)
a un foco caliente

Se utiliza para EXTRAER calor



EFICIENCIA de la máquina frigorífica:

$$\varepsilon = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{|Q_c| - Q_f} > 1$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



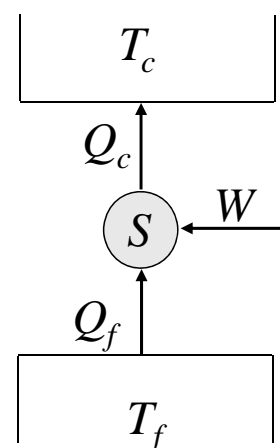
MÁQUINAS TÉRMICAS



BOMBA TÉRMICA

Absorbe calor (Q_f) de un foco frío,
recibe trabajo (W) y cede calor (Q_c)
a un foco caliente

Se utiliza para COMUNICAR calor



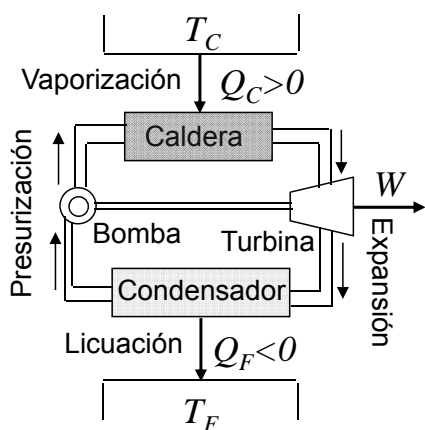
EFICIENCIA de la bomba térmica:

$$\varepsilon = \frac{|Q_c|}{W} = \frac{|Q_c|}{|Q_c| - Q_f} > 1$$

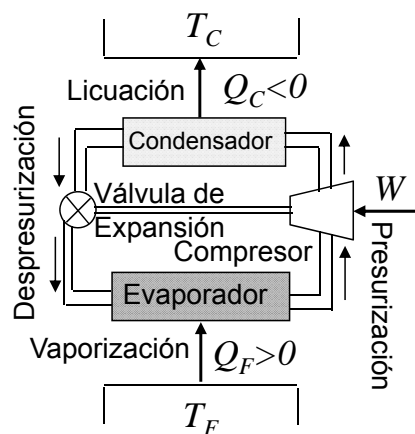
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



MÁQUINAS TÉRMICAS



Motor Térmico



Máquina Frigorífica

$$\eta = \frac{|W|}{Q_+} \quad \leftarrow \text{Calor positivo}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_+}{W}$$

CICLO DE CARNOT

Único ciclo reversible entre dos focos

Para evitar la irreversibilidad térmica no puede existir transferencia de calor en virtud de una diferencia finita de temperatura → Isotermas y adiabáticas.

Para evitar la irreversibilidad mecánica el trabajo se debe obtener cuasiestáticamente y sin efectos disipativos.

Para pasar de un foco a otro debe hacerse mediante adiabáticas.

Para absorber o ceder calor debe hacerse isotérmicamente.



CICLO DE CARNOT

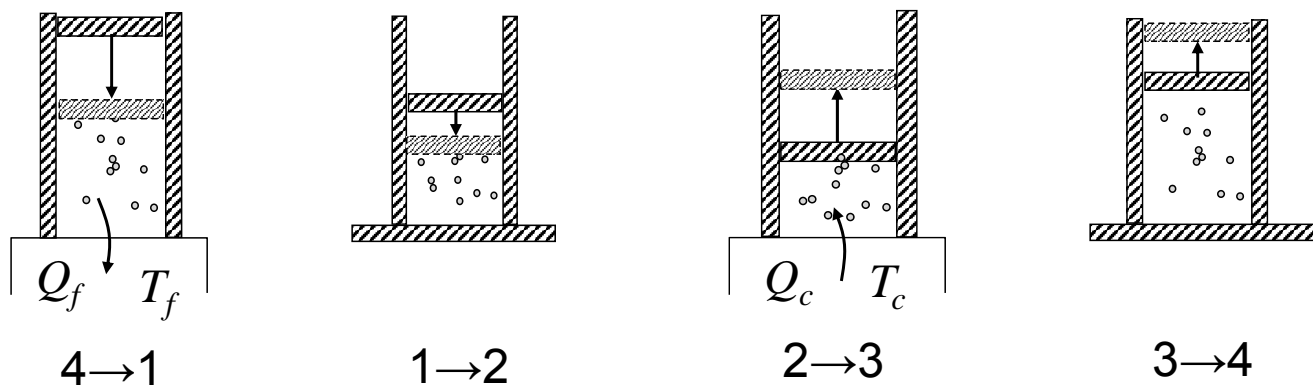
Un sistema termodinámico realiza un ciclo de Carnot cuando, partiendo de un estado de equilibrio térmico con el foco frío, a temperatura T_f , realiza los siguientes procesos reversibles en el orden que se citan:

- 1°. Adiabático hasta alcanzar la temperatura T_c del foco caliente.
- 2°. Isotermo a temperatura T_c mientras absorbe una cantidad de calor Q_c del foco caliente.
- 3°. Adiabático hasta la temperatura T_f .
- 4°. Isotermo a temperatura T_f hasta llegar al estado inicial, cediendo una cantidad de calor Q_f al foco frío.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CICLO DE CARNOT



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CICLO DE CARNOT

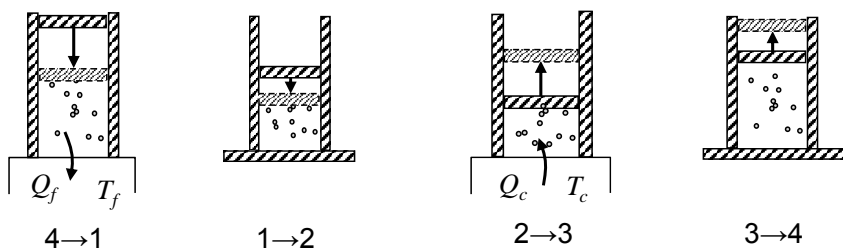
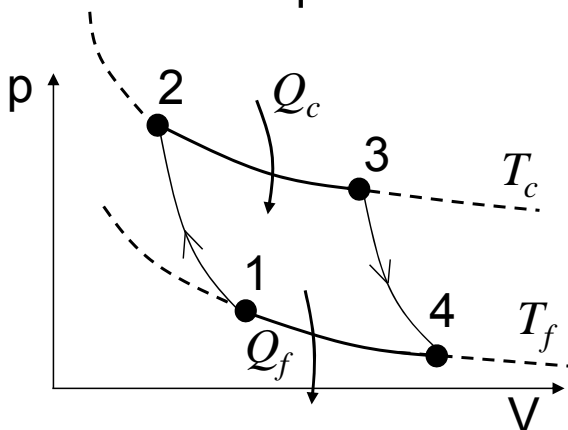


Diagrama pV de una sustancia que no cambia de fase en el ciclo

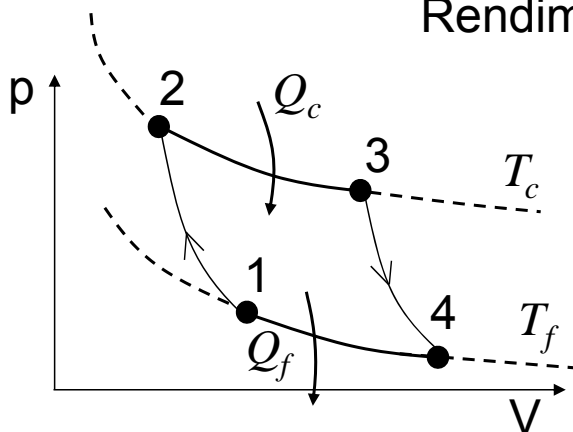


J.C. Jiménez Sáez
 S. Ramírez de la Piscina Millán
 U.D. Física II
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CICLO DE CARNOT

Rendimiento: gas ideal



Procesos

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1 &= p_4 V_4 \\ p_1 V_1^\gamma &= p_2 V_2^\gamma \end{aligned} \right\} \frac{V_1}{V_1^\gamma} = \frac{p_4 V_4}{p_2 V_2^\gamma}$$

$$\left. \begin{aligned} p_3 V_3 &= p_2 V_2 \\ p_3 V_3^\gamma &= p_4 V_4^\gamma \end{aligned} \right\} \frac{V_3}{V_3^\gamma} = \frac{p_2 V_2}{p_4 V_4^\gamma}$$

$$V_1^{1-\gamma} V_3^{1-\gamma} = V_4^{1-\gamma} V_2^{1-\gamma} \Rightarrow V_1 V_3 = V_4 V_2 \Rightarrow \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

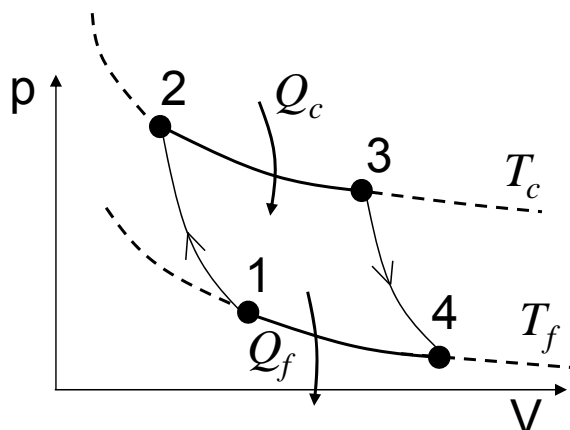
J.C. Jiménez Sáez
 S. Ramírez de la Piscina Millán
 U.D. Física II
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CICLO DE CARNOT

Rendimiento: gas ideal



Primer Principio

$$\Delta U_{23} = 0 \Rightarrow Q_c = -W_{23} = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_2} > 0$$

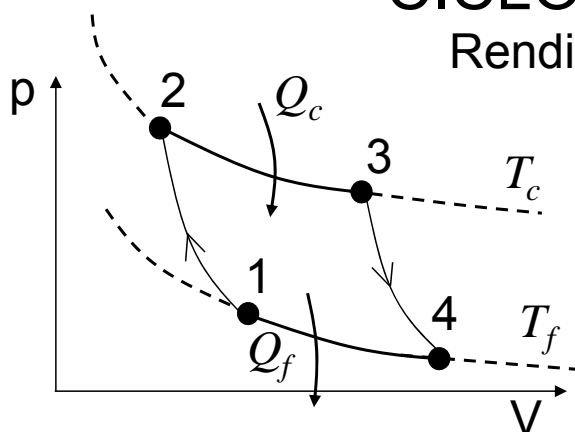
$$\Delta U_{41} = 0 \Rightarrow Q_f = -W_{41} = nRT_f \ln \frac{V_1}{V_4} < 0$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CICLO DE CARNOT

Rendimiento: gas ideal



$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 + \frac{nRT_f \ln \frac{V_1}{V_4}}{nRT_c \ln \frac{V_3}{V_2}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \frac{\ln \frac{V_1}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_3}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

En definitiva $\frac{|Q_f|}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c}$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CICLO DE CARNOT

$$\frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c} \quad \eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Todas las máquinas de Carnot tienen el mismo rendimiento: El rendimiento es función de las temperaturas de los focos y no de la sustancia utilizada en el ciclo.

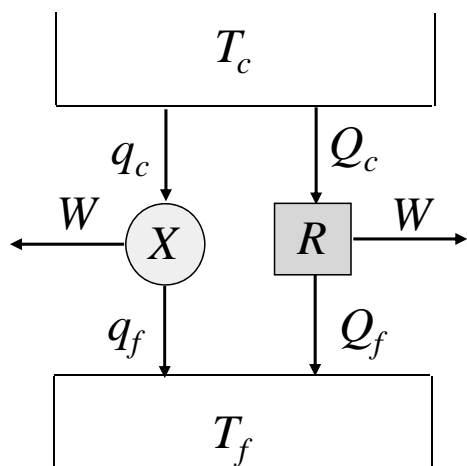
Esta circunstancia se puede utilizar para definir la temperatura termodinámica que coincide con la escala de los gases perfectos.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEOREMA DE CARNOT

Demostraremos que no existe un motor X cuyo rendimiento sea mayor que el de uno reversible ($\eta_X > \eta_R$)



Ajustamos el motor X y el motor R de manera que ambos produzcan el mismo trabajo W .

Vamos a suponer que el rendimiento del motor X es mayor que el del reversible ($\eta_X > \eta_R$). Es decir:

$$\eta_X = \frac{|W|}{q_c} > \frac{|W|}{Q_c} = \eta_R \Rightarrow q_c < Q_c$$

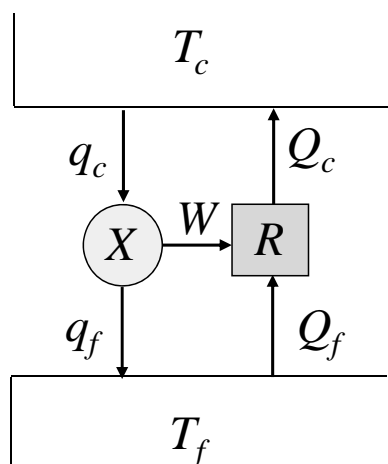
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





TEOREMA DE CARNOT

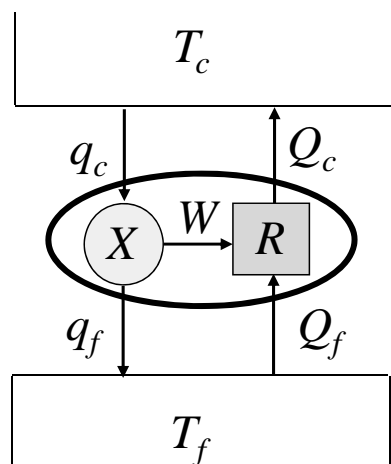
Como el motor de Carnot es reversible lo podemos hacer funcionar como máquina frigorífica accionada por el motor X.



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEOREMA DE CARNOT



El conjunto es un dispositivo que cede al foco caliente:

$$q_c + Q_c = q_c - |Q_c| < 0$$

El calor neto extraído del foco frío es:

$$q_f + Q_f = -|q_f| + Q_f = q_c - |W| + W - |Q_c| = q_c - |Q_c|$$

Disponemos de un dispositivo cuyo único efecto es el paso de calor de un cuerpo a otro a mayor temperatura, lo que contradice el enunciado de Clausius.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





TEOREMA DE CARNOT

Disponemos de un dispositivo cuyo único efecto es el paso de calor de un cuerpo a otro a mayor temperatura, lo que contradice el enunciado de Clausius.

Es decir, nuestra suposición inicial ($\eta_X > \eta_R$) es falsa.

O lo que es lo mismo, debe ser $\eta_X \leq \eta_R$.

Si ahora consideramos que la máquina X es reversible, podríamos mediante el trabajo que proporciona una de Carnot funcionando entre los mismos focos hacerla funcionar como máquina frigorífica, y siguiendo un razonamiento análogo, llegaríamos a la conclusión de que $\eta_R \leq \eta_X$. Y como $\eta_X \leq \eta_R$, entonces:

$$\eta_R = \eta_X \text{ (} X \text{ reversible)}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEOREMA DE CARNOT

Ningún motor térmico que funcione entre dos focos caloríficos dados puede tener mayor rendimiento que uno de Carnot funcionando entre los mismos focos

COROLARIO:

Todas las máquinas reversibles que funcionen entre dos focos térmicos dados poseen idéntico rendimiento

Máquina reversible funcionando entre dos focos dados y Máquina de Carnot funcionando entre los mismos focos son términos sinónimos

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

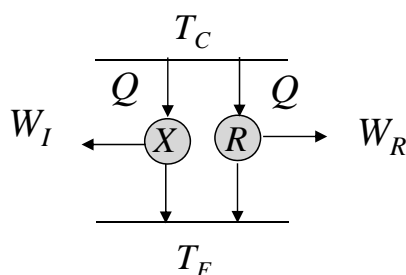




TEOREMA DE CARNOT

Las máquinas reversibles entre dos focos producen más trabajo que las irreversibles usando el mismo calor.

$$\text{Si } \eta_I = \frac{|W_I|}{Q} < \frac{|W_R|}{Q} = \eta_R \Rightarrow |W_I| < |W_R|$$



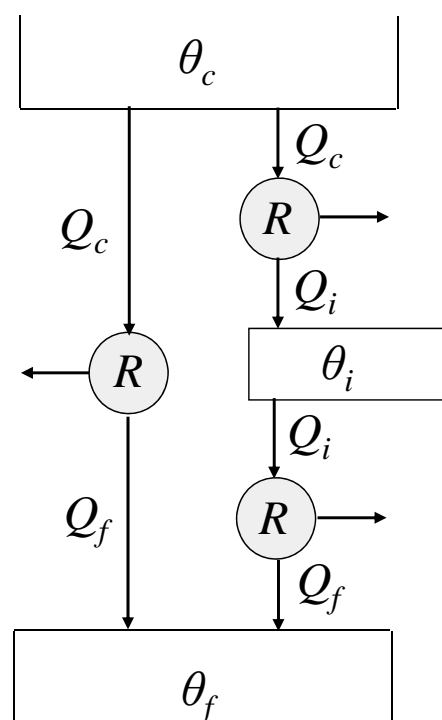
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEMPERATURA TERMODINÁMICA

Dado que el rendimiento de un motor de Carnot depende sólo de la temperatura se puede definir una escala de temperatura usándolo como termómetro.

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = f(\theta_f, \theta_c) \Rightarrow \frac{|Q_f|}{|Q_i|} \frac{|Q_i|}{|Q_c|} = \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \Rightarrow f(\theta_f, \theta_i) f(\theta_i, \theta_c) = f(\theta_f, \theta_c)$$



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





TEMPERATURA TERMODINÁMICA

Para cumplir lo anterior se toma por ejemplo:

$$f(\theta_i, \theta_j) = \frac{\theta_i}{\theta_j} = \frac{|Q_i|}{|Q_j|}$$

Antes sabíamos que:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (T \text{ escala de los gases perfectos})$$

Ahora tenemos:
$$\eta = 1 - \frac{\theta_F}{\theta_C} \quad (\theta \text{ escala termodinámica})$$

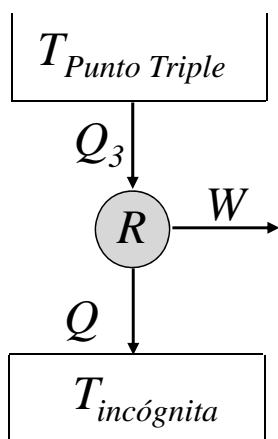
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEMPERATURA TERMODINÁMICA

Si se toma el mismo punto fijo (un mismo valor de θ y T para una sustancia en un determinado estado), la escala termodinámica coincide con la escala de los gases perfectos.

Se toma 273,16 K para el punto triple del agua.



$$T_{incógnita} = 273,16 \frac{|Q|}{Q_3}$$

TERMÓMETRO

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CONCEPTO DE CERO ABSOLUTO

De la ecuación de definición se deduce que cuanto menor sea el valor de Q , menor será la temperatura T correspondiente. El mínimo valor posible de Q es cero y la temperatura $T=0$ correspondiente recibe el nombre de CERO ABSOLUTO

LA TEMPERATURA DEL CERO ABSOLUTO ES INALCANZABLE

Del rendimiento de un motor de Carnot

$$T_f = T_c \left(1 - \frac{W}{Q_c} \right)$$

y para que T_f sea cero debería ser $W=Q_c$ lo que contradice el segundo principio de la termodinámica.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



TEOREMA DE CLAUSIUS

Para cualquier proceso cíclico se verifica:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \begin{cases} = & \text{Proceso Reversible} \\ < & \text{Proceso Irreversible} \end{cases}$$

En un proceso no cuasitático T es la temperatura del ambiente.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





TEOREMA DE CLAUSIUS

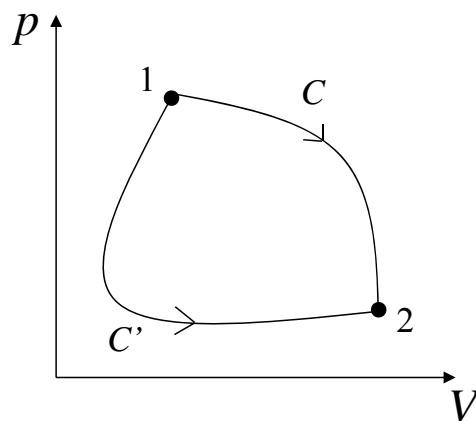
Ciclo Reversible

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$0 = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1(C)}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2(C')}^1 \frac{\delta Q}{T} =$$

$$= \int_{1(C)}^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_{1(C')}^2 \frac{\delta Q}{T} \rightarrow$$

$$\rightarrow \int_{1(C)}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1(C')}^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \forall C, C'$$



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ENTROPÍA

Existe una función que depende sólo del estado inicial y final
FUNCIÓN ENTROPÍA

$$\int_{1C}^2 \frac{\delta Q_R}{T} = S(2) - S(1) \quad \text{ó} \quad \frac{\delta Q_R}{T} = dS$$

Esta fórmula no es válida si el proceso es irreversible.
Para calcular la variación de entropía en este caso se debe buscar uno o varios procesos reversibles entre los mismos estados inicial y final.

Unidad SI: J/K

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



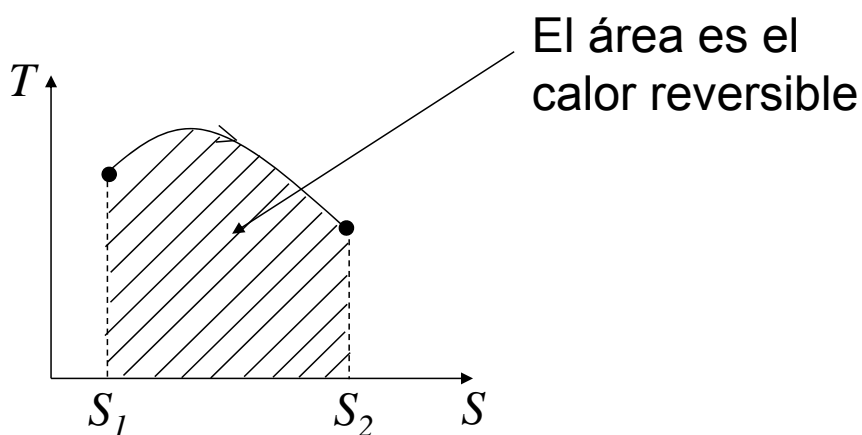
ENTROPÍA



DIAGRAMA ENTRÓPICO

Diagrama que utiliza como eje de ordenadas la temperatura T y como eje de abscisas la entropía S

$$Q_R = \int TdS$$



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

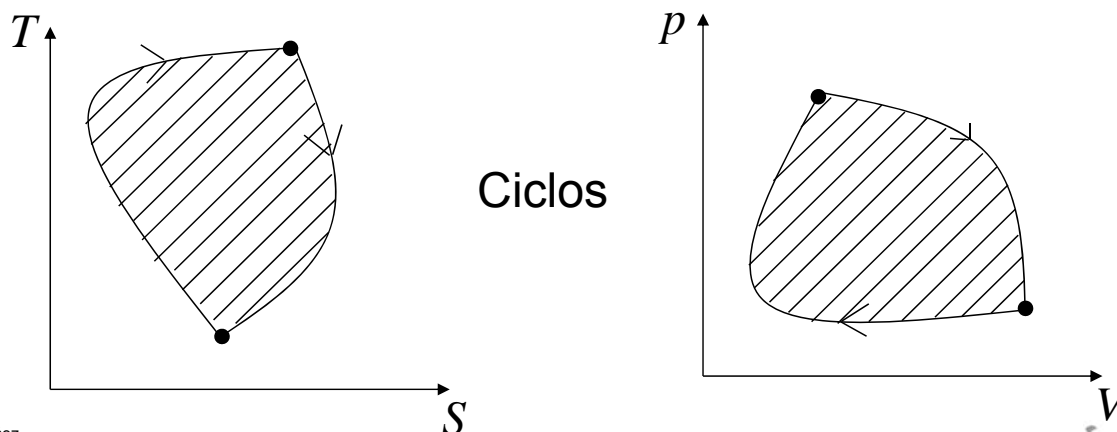


ENTROPÍA



DIAGRAMA ENTRÓPICO

En un ciclo $Q = -W$, por tanto, el área de un ciclo en un diagrama entrópico (Q) coincide con el área en un diagrama pV (W) salvo signo.



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO

$$\delta Q = TdS$$

Para integrar, basta conocer, en cada caso, una expresión diferencial para δQ

GAS PERFECTO

$$\delta Q = nc_V dT + pdV \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$



ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO

$$\text{Integrando: } \left\{ \begin{array}{l} S_2 - S_1 = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ S_2 - S_1 = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \\ S_2 - S_1 = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nc_V \ln \frac{p_2}{p_1} \end{array} \right.$$

Fórmulas deducidas para procesos reversibles aunque válida para cualquier proceso al ser S función de estado





ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO

$$\text{De } S_2 - S_1 = n c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + n c_v \ln \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow$$

$$S_2 - S_1 = n c_v \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}$$

Si una transformación reversible es adiabática ($pV^\gamma = cte$), entonces no varía la entropía.

TODOS LOS PROCESOS REVERSIBLES ADIABÁTICOS SON ISENTRÓPICOS

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO

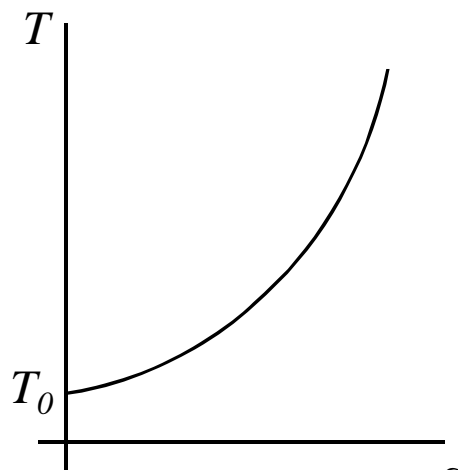
DIAGRAMA ENTROPICO: PROCESOS ISOBÁRICOS



$$\delta Q = C_p dT \Rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow S - S_0 = C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

$$T = T_0 e^{\left(\frac{S - S_0}{C_p}\right)}$$

Si elegimos $S_0 = 0$ cuando $T_0 = 273,15K$, la representación es la de la figura



J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO

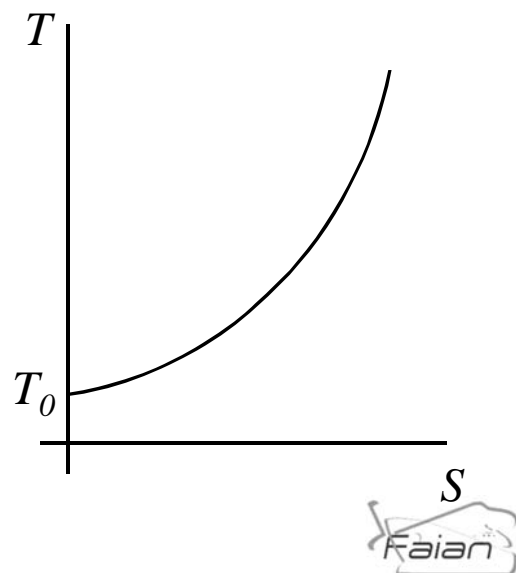


DIAGRAMA ENTRÓPICO: PROCESOS ISOCOROS

$$\delta Q = C_V dT \Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} \Rightarrow S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0}$$

$$T = T_0 e^{\left(\frac{S-S_0}{C_V}\right)}$$

Si elegimos $S_0=0$ cuando $T_0=273,15K$, la representación es la de la figura



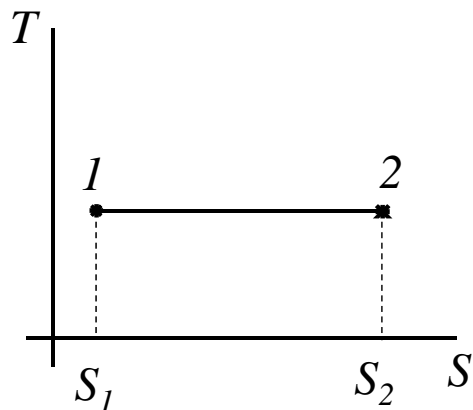
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO



DIAGRAMA ENTRÓPICO: PROCESOS ISOTERMOS



$$T = cte$$

$$Q = T(S_2 - S_1)$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



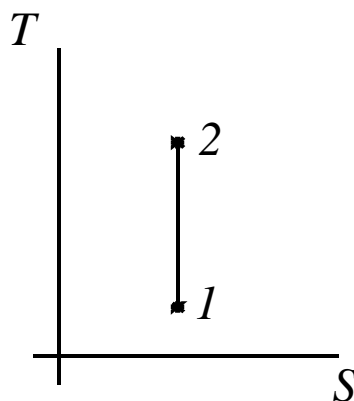
ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO



DIAGRAMA ENTRÓPICO: PROCESOS ADIABÁTICOS

Los procesos adiabáticos reversibles son isentrópicos.

En el diagrama T - S son rectas paralelas al eje de ordenadas



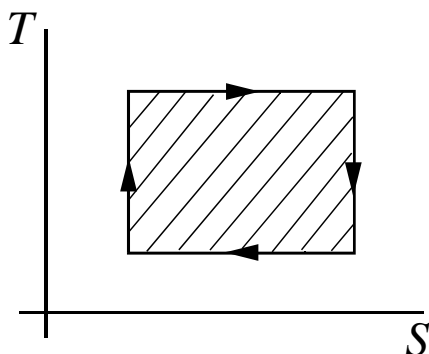
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ENTROPÍA DE UN GAS PERFECTO



DIAGRAMA ENTRÓPICO: CICLO DE CARNOT



Un ciclo de Carnot se representa por un rectángulo, sea cual sea la sustancia que realiza el ciclo, según se indica en la figura

El área encerrada en el rectángulo representa el calor intercambiado durante el ciclo y también el trabajo neto realizado.

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ENTROPÍA DEL UNIVERSO

En cualquier proceso interviene un sistema y el ambiente. Al hacer un balance de entropía para un proceso determinado hay que tener en cuenta la variación de entropía total, es decir, la variación de entropía del sistema ($\Delta S_{sistema}$) y la variación de entropía del medio ambiente con el que interactúa ($\Delta S_{ambiente}$).

A la suma de estas dos cantidades ($\Delta S_{Universo}$)

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

se la denomina VARIACIÓN DE ENTROPÍA DEL UNIVERSO debida al proceso considerado.



ENTROPÍA DEL UNIVERSO

La variación de entropía del universo asociada a un proceso REVERSIBLE es nula

Para todos los procesos entre dos estados de equilibrio, que representan algún tipo de IRREVERSIBILIDAD, la variación de entropía del universo es una cantidad positiva





ENTROPÍA DEL UNIVERSO

PRINCIPIO DEL AUMENTO DE ENTROPÍA

Como el universo es un sistema aislado, todos los procesos reales ocurren en el sentido en el cual la entropía del universo aumenta, lo cual marca un sentido a la evolución del mundo físico

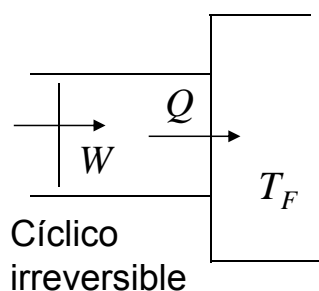
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



AUMENTO DE ENTROPÍA DEL UNIVERSO



EJEMPLO: Irreversibilidad mecánica externa



$$\Delta S_{Universe} = \Delta S_{ambiente} = \frac{|Q|}{T_F} > 0$$

El foco sufre un proceso isoterma reversible

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T_F} = \frac{1}{T_F} \int_1^2 \delta Q_R = \frac{Q_R}{T_F}$$

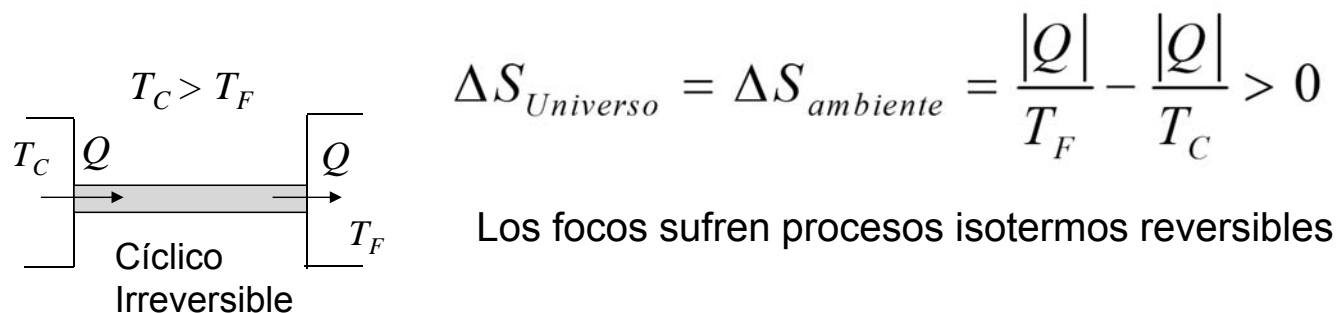
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



AUMENTO DE ENTROPÍA DEL UNIVERSO



EJEMPLO: Irreversibilidad térmica



$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{|Q|}{T_F} - \frac{|Q|}{T_C} > 0$$

Los focos sufren procesos isotermos reversibles

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T_F} - \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T_C} = \frac{1}{T_F} \int_1^2 \delta Q_R - \frac{1}{T_C} \int_1^2 \delta Q_R = \frac{Q_R}{T_F} - \frac{Q_R}{T_C}$$

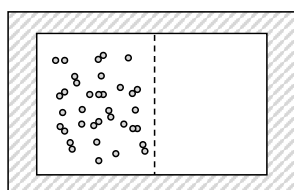
J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



AUMENTO DE ENTROPÍA DEL UNIVERSO



EJEMPLO: Irreversibilidad mecánica interna



Expansión libre de
un Gas Ideal

Usamos una expansión reversible
isoterma (Ley de Joule, $\Delta U=0$) con
los mismos estados inicial y final.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Universo}} &= \Delta S_{\text{sistema}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{-\delta W}{T} = \\ &= \int_1^2 \frac{pdV}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



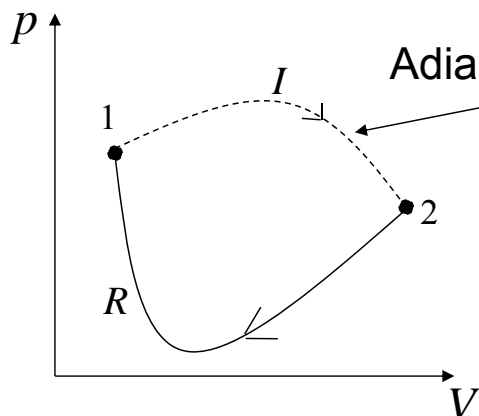
AUMENTO DE ENTROPÍA DEL UNIVERSO



EJEMPLO: Irreversibilidad mecánica interna (adiabática irreversible)

$$0 > \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1I}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2R}^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1I}^2 \frac{\delta Q}{T} - (S_2 - S_1) = -\Delta S$$

$\delta Q = 0$



$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{sistema} > 0$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



2º PRINCIPIO (VERSIÓN ENTRÓPICA)

Existe una función de estado (**ENTROPÍA**) que depende de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto.

En ausencia de ligaduras, los parámetros extensivos maximizan el valor de la Entropía respecto a otros estados de equilibrio con ligaduras (Clausius).

$$S = S(U, V, N)$$

Relación fundamental del sistema en la
representación entrópica

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





2º PRINCIPIO (VERSIÓN ENTRÓPICA)

- Es aditiva en sistemas compuestos respecto a los subsistemas constituyentes.

$$S = \sum_i S_i$$

- La entropía es una función homogénea de primer orden.

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

- Si $\lambda=1/N$, siendo N el número total de partículas:

$$S(U, V, N) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) = N \underbrace{S(u, v)}$$

Magnitudes intensivas



2º PRINCIPIO (VERSIÓN ENTRÓPICA)

- La función entropía es continua, diferenciable y monótona creciente de la energía.

$$S = \sum_i S_i \quad \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} > 0$$

- La función entropía es invertible respecto de la energía:

$$U = U(S, V, N)$$

Relación fundamental del sistema en la representación energética





ECUACIONES DE ESTADO

Ecuación de Gibbs: Sistema Cerrado ($N = \text{cte}$)

$$T dS = \delta Q = dU - \delta W = dU + p dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$T = T(U, V) \quad p = p(U, V)$$

Ecuaciones de Estado

Relacionan los parámetros intensivos con los parámetros extensivos.

Ecuaciones de Estado \longleftrightarrow Relación Fundamental

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ECUACIONES DE ESTADO

$$S = S(U, V)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U dV$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} \equiv \frac{1}{T}$$

Temperatura

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} \equiv \frac{p}{T}$$

Presión

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



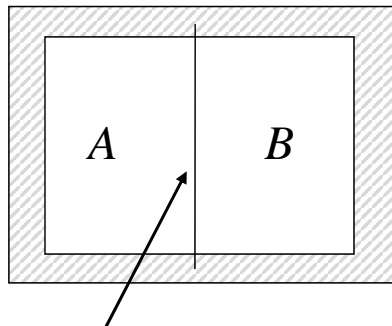
CONDICIONES DE EQUILIBRIO



EQUILIBRIO TÉRMICO: 2º PRINCIPIO

Condiciones de equilibrio térmico de un sistema aislado compuesto por dos subsistemas simples A y B unidos por una pared fija diatérmica:

SISTEMA EN EQUILIBRIO



Pared Fija Diatérmica

$$U_A + U_B = cte \rightarrow dU_B = -dU_A$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONDICIONES DE EQUILIBRIO



EQUILIBRIO TÉRMICO: 2º PRINCIPIO

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U_A} \right|_V dU_A + \left. \frac{\partial S}{\partial U_B} \right|_V dU_B$$

$$0 \simeq dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A$$

2º Principio

$$T_A = T_B$$

Equilibrio

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



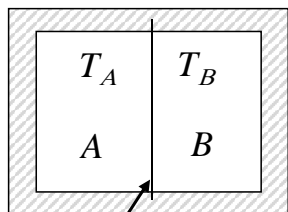
CONDICIONES DE EQUILIBRIO



EQUILIBRIO TÉRMICO: 2º PRINCIPIO

Temperaturas próximas

El sistema evoluciona maximizando la entropía



Pared Fija Diatérmica

$$0 < \Delta S = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \Delta U_A$$

2º Principio

$$T_A < T_B \Rightarrow \Delta U_A > 0$$

La energía del subsistema más frío aumenta y la del más caliente disminuye

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

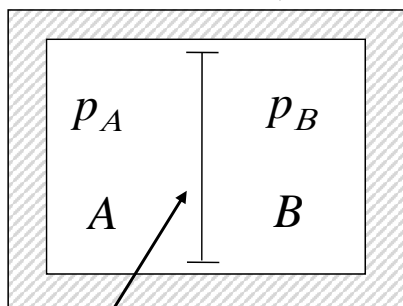


CONDICIONES DE EQUILIBRIO



EQUILIBRIO MECÁNICO

SISTEMA EN EQUILIBRIO



Pared Móvil Diatérmica

$$V_A + V_B = cte \rightarrow dV_B = -dV_A$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



CONDICIONES DE EQUILIBRIO



EQUILIBRIO MECÁNICO

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U_A} \right|_V dU_A + \left. \frac{\partial S}{\partial V_A} \right|_U dV_A + \left. \frac{\partial S}{\partial U_B} \right|_V dU_B + \left. \frac{\partial S}{\partial V_B} \right|_U dV_B$$

$$0 \approx dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) dV_A$$



$$T_A = T_B$$

$$p_A = p_B$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

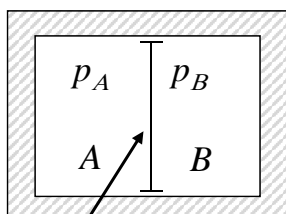


CONDICIONES DE EQUILIBRIO



EQUILIBRIO MECÁNICO

Presiones próximas y $T_A = T_B$



El sistema evoluciona maximizando la entropía

Pared Móvil
Diatérmica

$$0 < \Delta S = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \Delta U_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \Delta V_A$$

Si $p_A > p_B$, ha de ser $\Delta V_A > 0$ para que $\Delta S > 0$

La pared se mueve hacia el subsistema de menor presión

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

Ya habíamos visto que en un gas ideal:

$$S_2 - S_1 = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$U_2 - U_1 = nc_V (T_2 - T_1)$$

Por física estadística podemos obtener la ecuación fundamental de un gas ideal:

$$S = nR \left(\ln \frac{V}{n} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n} + C' \right)$$

ECUACIÓN FUNDAMENTAL

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V \equiv \frac{1}{T}$$

$$U = \frac{nRT}{\gamma - 1}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U \equiv \frac{p}{T}$$

$$pV = nRT$$

Ecuaciones de Estado de los Gases Ideales o Perfectos

$R \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ Constante molar de los gases

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

$$U_2 - U_1 = n c_V (T_2 - T_1) \qquad U = \frac{nRT}{\gamma - 1}$$

$$c_V = \frac{R}{(\gamma - 1)}$$

$$S = nR \left(\ln \frac{V}{n} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n} + C' \right) \qquad U = n c_V T$$

$$S = nR \ln V + n c_V \ln T - nR \ln n + C^*$$

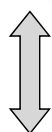
$$C^* = C' + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{R}{\gamma - 1}$$

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

$$S = nR \ln V + n c_V \ln T - nR \ln n + C^*$$



$$S_2 - S_1 = n c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Formalmente llegamos a la misma expresión que conocíamos en sistemas cerrados

J.C. Jiménez Sáez
S. Ramírez de la Piscina Millán
U.D. Física II
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





CAPACIDAD CALORÍFICA A $p=Cte$ Y $V=Cte$

$$C_V \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$dU = TdS - pdV \longrightarrow C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

En un proceso reversible en el que V es constante se tiene:

$$\Delta U = Q = \int TdS = \int C_V dT$$

El calor específico se obtiene dividiendo la capacidad calorífica por la masa o por el número de moles



CAPACIDAD CALORÍFICA A $p=Cte$ Y $V=Cte$

$$C_p \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad \text{Entalpía } H \equiv U + pV$$

$$dH = dU + d(pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp \longrightarrow C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

En un proceso reversible en el que p es constante se tiene:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U - W = Q = \int TdS = \int C_p dT$$

$$\text{En general: } C_p - C_V = TV\alpha^2 / \kappa$$





CAPACIDAD CALORÍFICA $p=Cte$ Y $V=Cte$

Gases Ideales

$$H = U + pV = U + nRT = U + (\gamma - 1)U = \gamma U \quad U = \frac{nRT}{\gamma - 1}$$

$$C_V \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

Gas monoatómico :

$$C_V = \frac{3}{2}nR, C_p = \frac{5}{2}nR, \gamma = \frac{5}{3}$$

$$C_p \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = \frac{\gamma nR}{(\gamma - 1)}$$

Gas diatómico :

$$C_V = \frac{5}{2}nR, C_p = \frac{7}{2}nR, \gamma = \frac{7}{5}$$



CAPACIDAD CALORÍFICA $p=Cte$ Y $V=Cte$

Sólidos y Líquidos

$$C_p \approx C_V \equiv C; \quad \Delta S \approx C \Delta \ln T$$

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

Para muchos sólidos: $C \approx 3nR$

Para el agua: $C \approx 9nR$

