

# TERMODINÁMICA

## Definiciones

**La Termodinámica** es la parte de la física que se encarga del estudio del calor, la temperatura e intercambios de energía. La temperatura es la medida de la energía cinética media del cuerpo, y da idea del grado de calor o frío de los cuerpos. El calor es la energía que se transfiere de un objeto a otro debido a una diferencia de temperaturas.

**Sistema termodinámico.** Es una región del espacio o conjunto fijo de materia encerrada por una frontera que puede ser real o imaginaria.

**Estado.** Es una condición particular en la que existe el sistema. Para caracterizar el estado de un sistema termodinámico es necesario especificar los valores de las propiedades termodinámicas, como son la presión, la temperatura y el volumen. La relación existente entre las variables de estado se denomina ecuación de estado.

**Proceso.** Es un cambio en la configuración del sistema, en el que cambian las propiedades termodinámicas.

**Proceso cuasiestático.** Es un proceso ideal en el que las desviaciones del estado de equilibrio son infinitesimales.

**Proceso reversible** . Es un proceso en el que el sistema pasa del estado inicial a final a través de una sucesión de estados de equilibrio. Su representación en diagrama  $P$ - $V$  es una línea continua.

**Proceso irreversible.** Es aquel en el que el sistema pasa de un estado inicial a otro final a través de una serie de estados de no equilibrio, y se representan mediante líneas quebradas en el diagrama  $P$ - $V$ ; lo son todos los procesos reales.

**Ciclo.** Es un proceso termodinámico o conjunto de procesos que tienen como resultado un estado final idéntico al inicial.

**Energía.** Es la capacidad de efectuar trabajo.

**Trabajo.** El trabajo realizado por un gas al pasar de un estado 1 a un estado 2, se expresa por

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 P dV$$

**Capacidad calorífica y Calores específicos de un gas.**

La capacidad calorífica de una sustancia,  $C$ , es la energía térmica que necesita para aumentar en un grado la temperatura de la sustancia.

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

El calor específico de una sustancia es la capacidad calorífica por unidad de masa.

$$c = \frac{C}{m}$$

**Calor específico a volumen constante:**  $c_V$

$$c_v = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v$$

**Calor específico a presión constante:**  $c_P$

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

**Relación de Mayer**  $R = c_p - c_v$

El valor de R es  $R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,3 \frac{\text{Julios}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 2 \frac{\text{calorias}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

**Coefficiente adiabático**  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

## Principio Cero de la termodinámica

Si dos sistemas A y B están a la misma temperatura, y B está a la misma temperatura que un tercer sistema C, entonces A y C están a la misma temperatura.

## Primer Principio de la termodinámica

Si se realiza trabajo sobre un sistema, la energía interna del sistema variará. La diferencia entre la energía interna del sistema y el trabajo se denominada calor.

$$dU = dQ - dW$$

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2}$$

Mientras  $dQ$  y  $dW$  no son diferenciales exactas,  $dU = nc_v dT$  sí lo es. El calor y el trabajo no son función de estado y la energía interna sí lo es

Si el sistema evoluciona según un ciclo,  $\Delta U = 0$ , no hay cambio en la energía interna, y por tanto  $Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$ , es decir, el calor neto transferido al sistema es igual a trabajo neto realizado por el sistema durante el ciclo.

## Segundo Principio de la Termodinámica

**Clausius-Carnot:** No es posible ningún proceso cuyo único resultado sea la extracción de calor de un recipiente a una cierta temperatura y la absorción de una cantidad igual de calor por un recipiente a temperatura más elevada, sin aporte de trabajo exterior.

**Kelvin-Planck:** No es posible una máquina de funcionamiento cíclico que extraiga calor de un foco térmico y la transforme íntegramente en trabajo.

También se puede expresar como: En un sistema aislado, es decir, que no intercambia materia ni energía con su entorno o medio que lo rodea, la entropía (desorden en un sistema) siempre habrá aumentado (nunca disminuido, como mucho se mantiene) desde que ésta se mide por primera vez hasta otra segunda vez en un momento distinto.

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{pdV + nc_v dT}{T} = nR \frac{dV}{V} + nc_v \frac{dT}{T}$$

Nótese que  $dQ$  no es diferencial exacta mientras que  $dS$  sí lo es. El calor no es función de estado y la entropía sí lo es.

### Tercer Principio de la Termodinámica

Es imposible alcanzar una temperatura igual al cero absoluto mediante un número finito de procesos físicos. Puede formularse también como que a medida que un sistema dado se aproxima al cero absoluto, su entropía tiende a un valor constante específico.

### Procesos termodinámicos reversibles de gases perfectos.

Los gases perfectos verifican la ecuación de estado  $PV=nRT$ . Supongamos un sistema que evoluciona desde un estado 1 caracterizado por  $(P_1, V_1, T_1)$  a un estado 2 caracterizado por  $(P_2, V_2, T_2)$ . Dependiendo de que la variable que no se modifique en el proceso, podemos clasificar éstos en

- **Proceso isócoro:** es aquel que se realiza a volumen constante.

Relación entre las variables de estado.

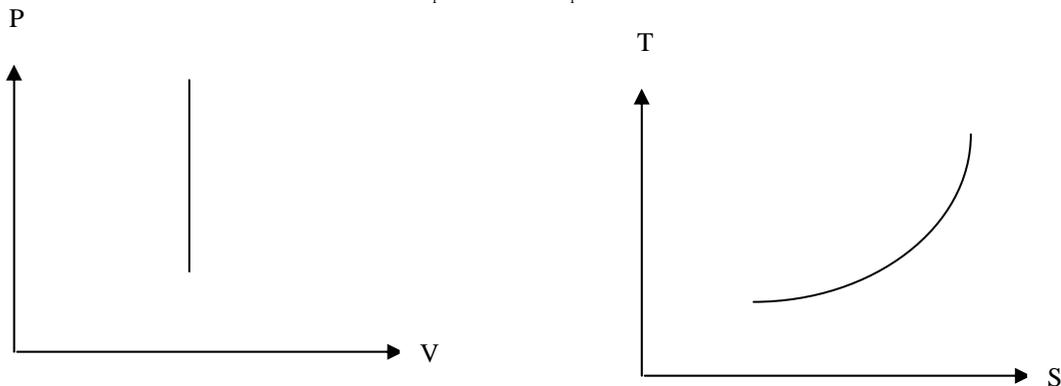
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{nR}{V}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 PdV = 0$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 nc_v dT = nc_v(T_2 - T_1) = \Delta U_{1 \rightarrow 2}$$

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

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} + \int_{T_1}^{T_2} nc_v \frac{dT}{T} = nc_v L \frac{T_2}{T_1}$$



- **Proceso isóbaro:** es aquel que se realiza a presión constante.

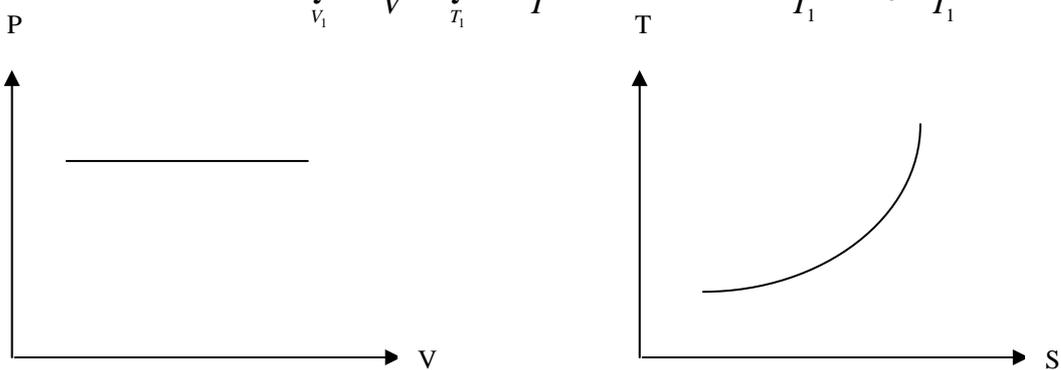
**Relación entre las variables de estado**  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{nR}{P}$ . El calor intercambiado es la suma del trabajo realizado y la variación de energía interna.

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 nc_p dT = nc_p(T_2 - T_1) = W_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{1 \rightarrow 2}$$

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

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} + \int_{T_1}^{T_2} nc_v \frac{dT}{T} = nRL \frac{V_2}{V_1} + nc_v L \frac{T_2}{T_1} = nc_p L \frac{T_2}{T_1}$$

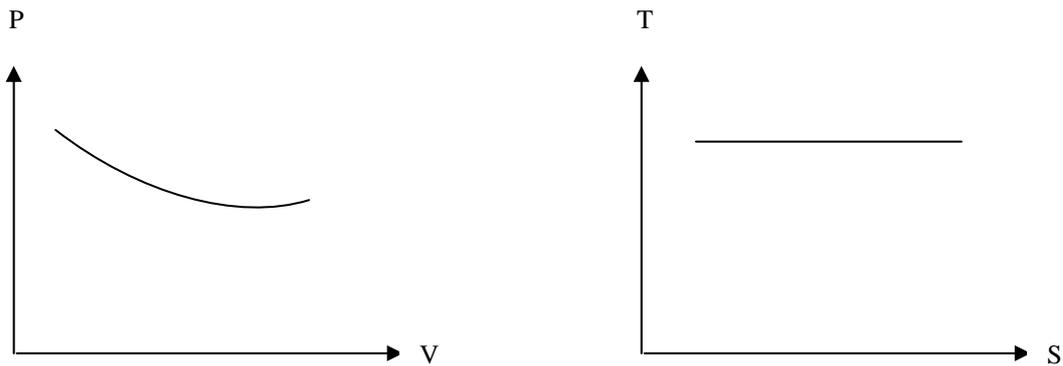


- **Proceso isoterma:** es aquel que se realiza a temperatura constante. No hay cambio en la energía interna,  $dU=0$ .

**Relación entre las variables de estado**  $P_1V_1 = P_2V_2 = cte = nRT$ .

$$W_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln V_2 / V_1.$$

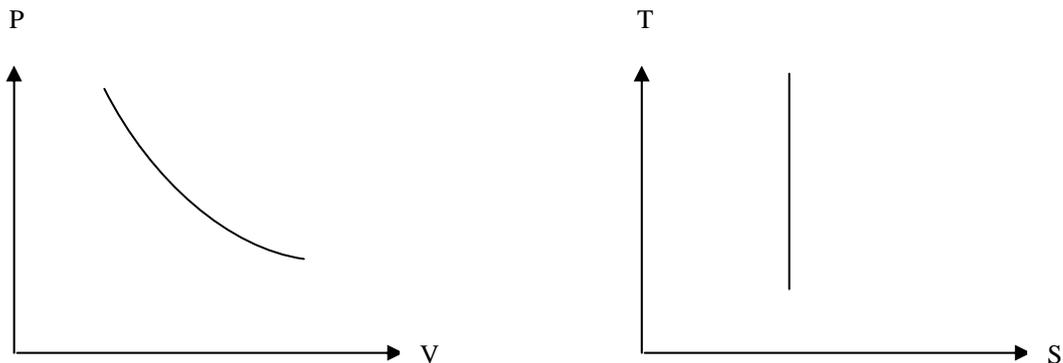
$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$



- **Proceso adiabático:** es aquel en el que no hay transferencia de calor entre el gas que evoluciona y los alrededores.  $Q_{1 \rightarrow 2} = 0$ ; en este caso  $dU = -dW$ , todo el trabajo producido o consumido se emplea en disminuir o aumentar la energía interna del gas.

#### Relación entre las variables de estado

$$P \cdot V^\gamma = cte \quad T \cdot V^{\gamma-1} = cte \quad T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cte .$$



### Motores Térmicos y Máquinas frigoríficas

**Motor o máquina térmica** es todo dispositivo de funcionamiento cíclico que absorbe calor de una fuente a alta temperatura, realiza trabajo, y libera calor a un foco a temperatura inferior.

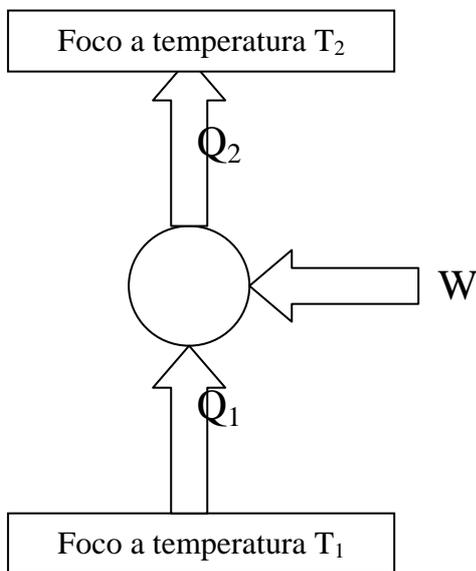
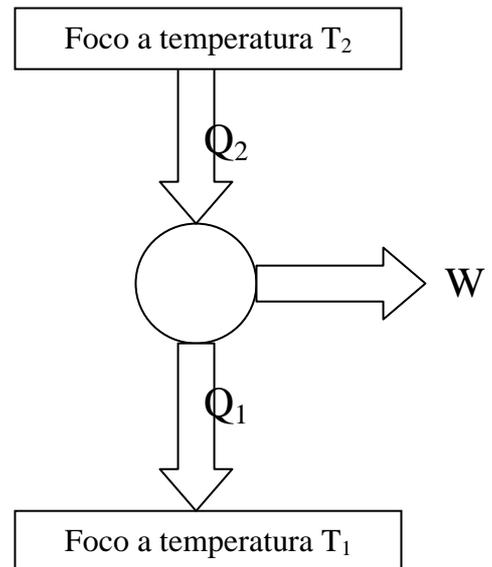
Si el sistema absorbe calor  $Q_2$  del foco a temperatura superior  $T_2$ , y cede una cantidad de calor  $Q_1$  al foco que se encuentra a temperatura  $T_1$ , el resto lo invierte en realizar trabajo  $W$ .

$$|Q_2| = |Q_1| + W$$

El trabajo realizado es igual al calor intercambiado.  $W_{ciclo}$   
 $= Q_2 - Q_1$ .

Se define el **rendimiento** de un motor como el cociente del trabajo producido dividido por el calor absorbido:

$$\rho = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - |Q_1|}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$



**Máquina frigorífica.** Es cualquier sustancia que describe un ciclo en sentido inverso al anterior, es decir absorbe calor  $Q_1$  de un foco frío  $T_1$ , devuelve calor  $Q_2$  al foco caliente  $T_2$  para lo cual consume un trabajo  $W$ .

$$Q_1 + W = Q_2$$

Se define eficiencia  $E$  al cociente entre el calor absorbido dividido por el trabajo consumido.

$$E = \frac{Q_1}{|W|} = \frac{Q_1}{|Q_2 - Q_1|} \text{ puede ser mayor de 1.}$$

### Ciclo de Carnot

Es el motor térmico ideal de rendimiento máximo de entre todos los motores que trabajen entre los dos mismos focos de temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . Está constituido por dos isothermas (A-B y C-D) y dos adiabáticas (B-C y D-A). Todo el calor  $Q_2$  lo absorbe a la máxima temperatura  $T_2$  y todo el calor  $Q_1$  se cede a la mínima temperatura  $T_1$ . El rendimiento del ciclo es independiente del sistema que lo realice.

El rendimiento es  $\rho = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ , puesto que

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}; \text{ La eficiencia es } E = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

