
Curso de Termodinámica

Tabla de contenido

0. Definiciones	4
0.1 Introducción	4
0.2 Sistema, entorno y universo	4
0.3 Tipos de sistemas	5
0.4 Sistema termodinámico	5
0.5 Estados inicial, final y transformaciones infinitesimal	6
0.6 Equilibrio termodinámico y reversibilidad	6
1. Trabajo	7
1.1 Introducción	7
1.2 Signo del trabajo	8
1.3 Trabajos de variación de volumen	9
2. Principio Cero	11
2.1 Enunciado del principio cero	11
2.2 Isotermas y temperatura	11
2.3 Termometría	13
2.4 Coeficientes térmicos de un sistema homogéneo	13
3. Primer Principio	15
3.1 Introducción	15
3.2 Enunciado del primer principio	16
3.3 Capacidades caloríficas	17
3.4 Ecuaciones de la energía interna	18

4. Segundo Principio	22
4.1 Enunciados del segundo principio	22
4.2 Teorema de Carnot	23
4.3 Teorema de Kelvin y teorema de Clausius	24
4.4 Definición de entropía	25
4.5 Ecuaciones de la entropía	27
4.6 Exergía	28
5. Potenciales Termodinámicos	29

0. Definiciones

0.1 Introducción

La termodinámica se ocupa de la energía y sus transformaciones desde un punto de vista macroscópico. Sus leyes son restricciones generales que la naturaleza impone a todas esas transformaciones.

La termodinámica es una teoría de gran generalidad, centrada principalmente en las propiedades térmicas de la materia, de manera que en este estudio de la termodinámica se idealizarán los sistemas para que sus propiedades mecánicas y eléctricas sean lo más sencillas posible. Cuando el contenido esencial de la termodinámica haya sido desarrollado, será una cuestión simple extender el análisis a sistemas con estructuras mecánicas y eléctricas relativamente complejas.

Este curso se centra en sistemas simples, definidos como sistemas macroscópicos, homogéneos, isótropos, y desprovistos de carga eléctrica, que sean lo suficientemente grandes para que los efectos de frontera puedan ser ignorados, y que no se encuentran bajo la acción de campos eléctricos, magnéticos o gravitacionales.

El sistema termodinámico más simple se compone de una masa constante de un fluido isótropo puro en el que no existen por reacciones químicas o campos externos. Tales sistemas se caracterizan por tres variables: presión P , volumen V y temperatura T y llamándose sistemas PVT.

0.2 Sistema, entorno y universo

Un sistema puede ser cualquier objeto, masa, región del espacio, etc., seleccionado para estudiarlo y aislarlo (mentalmente) de todo lo demás, que pasa a ser el entorno del sistema. El sistema y su entorno forman el universo. La distinción entre sistema y entorno es arbitraria: el sistema es lo que el observador ha escogido para estudiar.

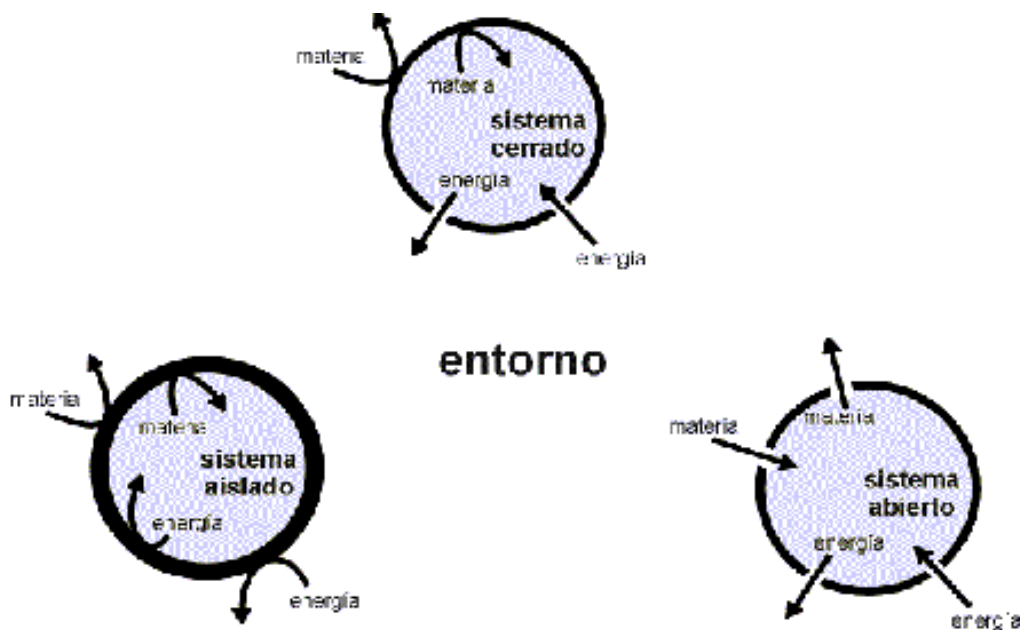
La envoltura imaginaria que encierra un sistema y lo separa del entorno se llama frontera del sistema y puede pensarse que tiene propiedades especiales que sirven para: a) aislar el sistema de su entorno o para b) permitir la interacción de un modo específico entre el sistema y su ambiente.

0.3 Tipos de sistemas

Un sistema **aislado** es aquel que no puede intercambiar materia ni energía con su entorno.

Un sistema **cerrado** es aquel que sólo puede intercambiar energía con su entorno, pero no materia.

Un sistema **abierto** es aquel que puede intercambiar materia y energía con su entorno.



0.4 Sistema termodinámico

Un sistema termodinámico es un sistema macroscópico cuyas características microscópicas (la posición y la velocidad de las partículas en cada instante) es inaccesible y donde sólo son accesibles sus características estadísticas.

El estado de un sistema representa la totalidad de las propiedades macroscópicas asociadas con él. Cualquier sistema que muestre un conjunto de variables identificables tiene un estado termodinámico, ya sea que esté o no en equilibrio

0.5 Estados inicial, final y transformaciones infinitesimal

Se dice que ocurre una transformación en un sistema si, como mínimo, cambia de valor una variable de estado dentro del mismo a lo largo del tiempo. Si el estado inicial es distinto del estado final, la transformación es abierta. Si los estados inicial y final son iguales, la transformación es cerrada. Si el estado final es muy próximo al estado inicial, la transformación es infinitesimal.

El interés de la termodinámica se centra en los estados inicial y final de las transformaciones, independientemente del camino seguido. Eso es posible gracias a las funciones de estado.

0.6 Equilibrio termodinámico y reversibilidad

Las propiedades termodinámicas de un sistema vienen dadas por los atributos físicos macroscópicos observables en él, mediante la observación directa o mediante algún instrumento de medida. De esta forma se puede decir:

- Que un sistema está en equilibrio termodinámico cuando no se observa ningún cambio en sus propiedades termodinámicas a lo largo del tiempo.
- Que un estado de no equilibrio es un estado con intercambios netos de masa o energía y en el que sus parámetros característicos dependen en general de la posición y del tiempo. Si no dependen de este último, necesitan la intervención del entorno para mantener sus valores (estado estacionario fuera del equilibrio)
-

Un proceso es reversible si su dirección puede invertirse en cualquier punto mediante un cambio infinitesimal en las condiciones externas. Para los procesos reversibles es posible basar los cálculos en las propiedades del sistema (con independencia de los del entorno).

Una transformación es reversible si se realiza mediante una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su entorno y es posible devolver al sistema y su entorno al estado inicial por el mismo camino. Reversibilidad y equilibrio son, por tanto, equivalentes. Si una transformación no cumple estas condiciones se llama irreversible.

1. Trabajo

1.1 Introducción

Los sistemas termodinámicos se consideran desde el exterior, por lo tanto el trabajo está asociado a las fuerzas exteriores. El trabajo tiene dimensiones de energía y representa un intercambio de energía entre el sistema y su entorno.

Dependiendo del origen físico de las fuerzas aplicadas al sistema se distinguen diferentes formas de trabajo: trabajo mecánico, eléctrico, etc.

El trabajo mecánico se da cuando una fuerza que actúa sobre el sistema hace que éste se mueva una cierta distancia. Este trabajo se define por $W = \int F dl$, donde F es la componente de la fuerza externa que actúa en la dirección del desplazamiento dl . En forma diferencial esta ecuación se escribe: $\delta W = F dl$.

La convención de signos usada en este curso es la que establece que el valor de W es positivo cuando el trabajo se realiza sobre el sistema y negativo cuando es el sistema el que actúa sobre el entorno. Aunque hay que aclarar que es un convenio arbitrario y que podría ser el contrario, es decir cambiar los signos con respecto al convenio usado.

1.2 Signo del trabajo

	Premisas	Trabajo
Expansión	<p>Producto escalar: Negativo porque el sentido de la fuerza y el desplazamiento son distintos.</p> <p>Diferencial de volumen: Positivo porque en una expansión aumenta el volumen.</p> <p>$A d\mathbf{l} = dV > 0$</p>	$\delta W = \mathbf{F}_{\text{ext}} d\mathbf{l} =$ $= - \mathbf{F}_{\text{ext}} d\mathbf{l} = - F_{\text{ext}} dl =$ $= - P_{\text{ext}} A dl = - P_{\text{ext}} dV$ $\delta W = - P_{\text{ext}} dV$
Compresión	<p>Producto escalar: Positivo porque el sentido de la fuerza y el desplazamiento son iguales.</p> <p>Diferencial de volumen: Negativo porque en una compresión disminuye el volumen.</p> <p>$- A d\mathbf{l} = dV < 0$</p>	$\delta W = \mathbf{F}_{\text{ext}} d\mathbf{l} =$ $= \mathbf{F}_{\text{ext}} d\mathbf{l} = F_{\text{ext}} dl =$ $= P_{\text{ext}} A dl = - P_{\text{ext}} dV$ $\delta W = - P_{\text{ext}} dV$

1.3 Trabajos de variación de volumen

	Premisas	Trabajo
Expansión cuasiestática	<p>General</p> <p>Existe equilibrio de fuerzas y la presión interior (P) será igual a la exterior (P_{ext}), donde P_{ext} es el ΣP de fuera del sistema.</p> <p>$PA - P_{\text{ext}}A = 0$; $PA - (P_{\text{atm}} + F_{\text{ext}}/A)A = 0$</p>	<p>General</p> <p>$\delta W = - P_{\text{ext}} dV =$ $= - P dV$</p>
	<p>Gas ideal</p> <p>Depende de cada proceso:</p> <p><u>Isócoro</u> : $dV = 0$</p> <p><u>Isóbaro</u> : $P_{\text{ext}} = P = \text{cte}$</p> <p><u>Isotermo</u> : $T = \text{cte}$</p>	<p>Gas ideal</p> <p><u>Isócoro</u></p> <p>$\delta W = - P_{\text{ext}} dV = 0$</p> <p>$W = 0$</p> <p><u>Isóbaro</u></p> <p>$\delta W = - P_{\text{ext}} dV = - P dV$</p> <p>$W = - P (V_2 - V_1)$</p> <p><u>Isotermo</u></p> <p>$\delta W = - P_{\text{ext}} dV =$ $= - P dV = - (nRT/V) dV$</p> <p>$W = - nRT \ln (V_2/V_1)$</p>

Expansión no estática	<p>General</p> <p>No existe equilibrio de fuerzas y la presión interior (P) no estará definida por lo que no será igual a la exterior (P_{ext}), donde P_{ext} es la suma de presiones de fuera del sistema.</p>	<p>General</p> <p>$\delta W = - P_{\text{ext}} dV$</p> <p>Sólo se podrá calcular cuando la P_{ext} sea constante</p>
	<p>Gas ideal</p> <p>No depende del proceso, depende sólo de la presión exterior.</p>	<p>Gas ideal</p> <p>$\delta W = - P_{\text{ext}} dV$</p> <p>$W = - P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$</p>

2. Principio Cero

2.1 Enunciado del principio cero

Se formula mediante dos enunciados:

- (a) Dos sistemas aislados A y B, que son puestos en contacto térmico acaban estando en equilibrio térmico.
- (b) Si A está en equilibrio térmico con B y B está en equilibrio térmico con C, A y C están en equilibrio térmico.

2.2 Isotermas y temperatura

(a) Isotermas

Supongamos tres sistemas A, B y C cerrados cuyas variables termodinámicas son P y V.

Para un determinado estado de A fijo con P_{A0} y V_{A0} , existirán infinitos estados de B en equilibrio térmico con A, ya que para cada valor de V en B existirá el correspondiente valor de P que hará que esté en equilibrio térmico con A.

Volumen en A	Presión en A	Volumen en B	Presión en B
V_{A0}	P_{A0}	V_{A0}	P_{A0}
V_{A0}	P_{A0}	V_{A1}	P_{A1}
V_{A0}	P_{A0}	V_{A2}	P_{A2}
V_{A0}	P_{A0}	V_{A3}	P_{A3}
V_{A0}	P_{A0}	V_{Ai}	P_{Ai}
V_{A0}	P_{A0}	V_{An}	P_{An}

Al representar los puntos P y V de B, la curva obtenida es la isoterma correspondiente.

(b) Propiedades de las isothermas

Las isothermas se caracterizan por lo siguiente:

- Nunca se cruzan porque si fuera así existirían puntos en los que existen dos temperaturas distintas y eso no es posible.
- La temperatura correspondiente a la isoterma aumenta cuando:
 - ♣ P aumenta y V =cte
 - ♣ V aumenta y P =cte
 - ♣ P y V aumentan a la vez

(c) Temperatura

La existencia de las anteriores isothermas nos permiten establecer las siguientes relaciones entre las presiones y volúmenes de los distintos estados.

$$F_{AB}(P^A, V^A, P^B, V^B) = 0$$

$$F_{BC}(P^B, V^B, P^C, V^C) = 0$$

$$F_{AC}(P^A, V^A, P^C, V^C) = 0$$

De las dos primeras relaciones se puede despejar P^B

$$P^B = G_{AB}(P^A, V^A, V^B)$$

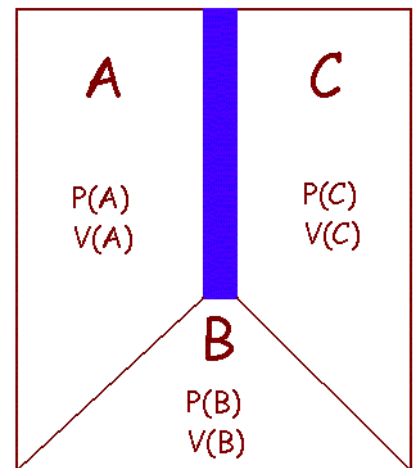
$$P^B = G_{BC}(V^B, P^C, V^C)$$

$$F_{AC}(P^A, V^A, P^C, V^C) = 0$$

Igualando las dos primeras expresiones se tiene lo siguiente:

$$G_{AB}(P^A, V^A, V^B) - G_{BC}(V^B, P^C, V^C) = 0$$

$$F_{AC}(P^A, V^A, P^C, V^C) = 0$$



Debido al equilibrio térmico, como en $F_{AC}(P^A, V^A, P^C, V^C) = 0$ no aparece V^B debe poderse eliminar de la primera ecuación, con lo que quedaría $\theta_A(P^A, V^A) = \theta_B(P^B, V^B) = \theta_C(P^C, V^C)$ donde θ es la función que nos da la temperatura en ese sistema. Para el caso del gas ideal esta función es $\theta = \text{cte} PV = R^{-1}PV$ que son hipérbolas en un gráfico P-V con la constante de proporcionalidad el inverso de $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2.3 Termometría

Las funciones θ_A , θ_B y θ_C no serán conocidas generalmente por lo que se fija una de las variables $P = \text{cte}$ y queda entonces $\theta = \theta(V)$ y queda entonces $\theta = \theta(V) = aV + b$ y se hallan las constantes usando dos puntos fijos e interpolando el resto de puntos.

2.4 Coeficientes térmicos de un sistema homogéneo

La ecuación térmica de un sistema viene dada por una relación entre las variables P, V y T, es decir, $f(T, V, P) = 0$. Los coeficientes térmicos son las derivadas parciales de unas variables con respecto a otras. Aunque existen 6 combinaciones, sólo 3 son independientes:

Coeficiente de expansión isobárica	$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big _P$
Coeficiente piezométrico	$\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \Big _V$
Coeficiente de compresión isoterma	$K_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big _T$

Existe una relación entre estos tres coeficientes dada por $\alpha = P\beta K_T$.

Una vez definidas las derivadas de unas variables con respecto a otras se pueden definir los diferenciales de las variables P, V y T en función de estos coeficientes.

Variables	Diferenciales
$V = V(P, T)$	$dV = \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right _T dP + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _P dT$ $dV = V \alpha dT - V K_T dP$
$P = P(V, T)$	$dP = \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right _T dV + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right _V dT$ $dV = P \beta dT - P \frac{\alpha}{V} dP$
$T = T(P, V)$	$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right _V dP + \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right _P dV$ $dV = \frac{K_T}{\alpha} dP + \frac{1}{V \alpha} dT$

3. Primer Principio

3.1 Introducción

Se puede decir que el primer principio es una generalización de la segunda ley de Newton (conservación del movimiento), al considerar que el calor Q es una forma de energía y que la energía interna U es una propiedad intrínseca de la materia.

Leibniz en 1693 enuncia un primer principio de conservación de la energía. Éste se refería sólo a la suma de la energía cinética ($\frac{1}{2}mv^2$) y la energía potencial (mgh) de una masa situada en el campo gravitatorio terrestre.

El primer principio identifica el calor como una forma de energía. Esta idea, que hoy parece elemental, tardó mucho en abrirse camino y no fue formulada hasta la década de 1840, gracias a las investigaciones de Mayer y Joule principalmente. Anteriormente, se pensaba que el calor era una sustancia indestructible y sin peso (calórico) que no tenía que ver con la energía.

En general (para un sistema no-relativista), la energía total, E_T , de un sistema puede descomponerse en energía de masa E_m , energía cinética E_k , energía potencial E_p , y energía interna U , es decir, $E_T = E_m + E_k + E_p + U$,

donde $E_m = mc^2$ y $E_k = \frac{1}{2}mv^2$. La energía potencial depende de los campos externos a los que está sometido el sistema y viene dada por una función de la posición, y la energía interna U que considera la energía de las partículas que constituyen el sistema y sus interacciones a corta distancia. En realidad, esta descomposición permite distinguir entre las formas de energía 'mecánica' (E_m , E_k y E_p) y una forma de energía 'termodinámica' (U) que tiene sentido para un sistema estadístico constituido por un gran número de partículas.

Sólo las diferencias de energía, en vez de los valores absolutos de energía, tienen significado físico, tanto a nivel atómico como en sistemas macroscópicos. Convencionalmente se adopta algún estado particular de un sistema como estado de referencia, cuya energía se asigna arbitrariamente a cero

3.2 Enunciado del primer principio

(a) Definición de ΔU . Trabajo adiabático

En un proceso adiabático el trabajo intercambiado para ir de un estado 1 a un estado 2 es independiente del camino elegido para llegar de 1 a 2.

Se puede definir una función de estado llamada energía interna U que en un proceso adiabático coincide con el trabajo intercambiado: $\Delta U = U_2 - U_1 = W^{Ad}$

(b) Definición de Q

En un proceso no adiabático la diferencia $\Delta U - W$ es no nula con lo que llamamos calor Q a esta diferencia $\Delta U - W = Q$

El calor, al igual que el trabajo, se considera en termodinámica como energía en tránsito a través de la frontera que separa a un sistema de su entorno. Sin embargo, a diferencia del trabajo, la transferencia de calor se origina por una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno y el simple contacto es el único requisito para que el calor sea transferido por conducción. No se considera el calor que se almacena en un sistema. Cuando se le agrega energía en forma de calor a un sistema se almacena como energía cinética y potencial de las partículas microscópicas que lo integran. Las unidades de calor son las de trabajo y energía.

Un depósito de calor es un cuerpo capaz de absorber o desprender cantidades ilimitadas de calor sin ningún cambio de temperatura. La atmósfera y los océanos se aproximan a lo que son los depósitos de calor, que por lo general utilizados como sumideros de calor.

(c) Primer principio para sistemas cerrados

Para un sistema cerrado (de masa constante) el primer principio se expresa como $\Delta E_T = Q + W$, donde ΔE_T es el cambio total de energía del sistema, Q es el calor intercambiado por el sistema y W el trabajo realizado por el sistema.

Si se expande ΔE_T en la expresión anterior, se obtiene la ecuación $\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U = Q + W$

En el caso frecuente donde las energías potencial y cinética (energía externa) del sistema no cambian, esta ecuación se convierte en: $\Delta U = Q + W$ o, en forma diferencial, $dU = \delta Q + \delta W$ y todo el intercambio de energía con el entorno se emplea en la variación de la energía interna. Por lo tanto todo sistema cerrado tiene una variable de estado llamada energía interna cuya variación entre el estado inicial y final coincide con la suma del calor y trabajo intercambiado en el proceso.

Conclusión: Móvil perpetuo de primera especie: El primer principio de la termodinámica impide la existencia del móvil perpetuo de primera especie, es decir, aquellos que se alimentan de la energía que ellos mismos producen, sin necesidad de ningún aporte exterior.

3.3 Capacidades caloríficas

(a) Definiciones

	Capacidad calorífica	Calor específico
A V cte	$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right _V = T \left. \frac{dS}{dT} \right _V = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right _V$	$c_V = \left. \frac{du}{dT} \right _V = T \left. \frac{ds}{dT} \right _V = \left. \frac{\delta q}{dT} \right _V$
A P cte	$C_P = \left. \frac{dH}{dT} \right _P = T \left. \frac{dS}{dT} \right _P = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right _P$	$c_P = \left. \frac{dh}{dT} \right _P = T \left. \frac{ds}{dT} \right _P = \left. \frac{\delta q}{dT} \right _P$

La capacidad calorífica está relacionada con el calor específico como: $C_V = nc_V$ y $C_P = nc_P$

Para definir los conceptos anteriores se han usado algunos conceptos propios del segundo principio como son las ecuaciones de Gibbs:

$$dU = TdS - PdV$$

$$Du = Tds - Pdv$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$Dh = Tds + vdP$$

(b) Ecuaciones de las capacidades caloríficas

1ª ecuación	$n(c_p - c_v) = \alpha \beta PVT$
2ª ecuación	$K_s = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right _s$ $(c_p/c_v) = (K_T/K_S) \text{ donde}$

3.4 Ecuaciones de la energía interna

Diferenciales en general	$U = U(T, V)$	$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _T dV$
	$U = U(T, P)$	$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _P dT + \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _T dP$
	$U = U(P, V)$	$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _V dP + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _P dV$
Por el 1º principio	$U = U(T, V)$	$\delta Q - PdV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _T dV$
	$U = U(T, P)$	$\delta Q - PdV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _P dT + \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _T dP$
	$U = U(P, V)$	$\delta Q - PdV = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _V dP + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _P dV$

Se despeja el calor δQ	$U = U(T, V)$	$dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _T + P \right) dV$
	$U = U(T, P)$	$dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _P dT + \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _T dP + PdV$
	$U = U(P, V)$	$dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _V dP + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _P + P \right) dV$
Se usan lo diferenciales adecuados. Sólo hay que cambiar dV en la 2ª ecuación	$U = U(T, V)$	$dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _T + P \right) dV$
	$U = U(T, P)$	$dQ = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _P \right) dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _T + P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right _T \right) dP$
	$U = U(P, V)$	$dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _V dP + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _P + P \right) dV$
El calor a $V=\text{cte}$ es $\delta Q = nc_V dT$	$U = U(T, V)$	$nc_V dT = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V dT$
	$U = U(T, P)$	$nc_V dT = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _P \right) dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _T + P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right _T \right) dP$
	$U = U(P, V)$	$nc_V dT = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _V dP$

El calor a P=cte es $\delta Q = n c_p dT$	$U = U(T, V)$	$n c_p dT = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _T + P \right) dV$
	$U = U(T, P)$	$n c_p dT = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _P + \alpha^{PV} \right) dT$
	$U = U(P, V)$	$n c_p dT = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _P + P \right) dV$
Se despejan las derivadas parciales de la energía interna	$U = U(T, V)$	$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V = n c_V$ $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _T = \frac{n(c_p - c_V)}{V \alpha} - P$
	$U = U(T, P)$	$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _P = n c_p - P V \alpha$ $\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _T = \frac{n(c_V - c_p)}{\alpha} K_T + P V K_T$
	$U = U(P, V)$	$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _P = \frac{n c_p}{V \alpha} - P$ $\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right _V = \frac{K_T n c_V}{\alpha}$

Las ec. de U introduciendo algún cambio por la 1ª ecuac. de las capacidades. Caloríficas son	$U = U(T, V)$	$dU = nc_V dT + P(T\beta - 1)dV$
	$U = U(T, P)$	$dU = (nc_P - PV\alpha)dT + (PVK_T - TV\alpha)dP$
	$U = U(P, V)$	$dU = \left(\frac{nc_P}{V\alpha} - P \right) dV + \frac{K_T nc_V}{\alpha} dP$

4. Segundo Principio

4.1 Enunciados del segundo principio

Enunciado de Kelvin-Planck	Enunciado de Clausius
<p>No existe ningún sistema termodinámico cuyo único efecto al evolucionar sea extraer calor de un sistema y realizar trabajo sobre otro.</p>	<p>No existe ningún sistema termodinámico cuyo único efecto al evolucionar sea extraer calor de un sistema y cederlo a otro que está a mayor temperatura</p>
<p>En el caso de ceder calor al foco frío se tiene un motor térmico</p>	<p>En el caso de introducir trabajo en la máquina se tiene un frigorífico o una bomba de calor</p>

Los rendimientos de las anteriores máquinas térmicas son:

Motor térmico	Frigorífico	Bomba de calor
$\eta = \frac{-W}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$	$\eta = \frac{Q_1}{W} = -\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$	$\eta = -\frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$

4.2 Teorema de Carnot

(a) Ciclo de Carnot

Es un ciclo formado por dos isotermas y dos adiabáticas intercaladas entre sí.

(b) Teorema de Carnot

Ninguna máquina térmica que intercambie calor únicamente con dos fuentes tiene un rendimiento mayor que la máquina de Carnot trabajando a esas dos fuentes.

Como consecuencia se tiene que todos los motores de Carnot que funcionen entre dos mismas fuentes de calor tienen igual rendimiento y que sólo depende de las temperaturas de los focos.

Nota : Se demuestra aplicando el enunciado de Kelvin del segundo principio.

4.3 Teorema de Kelvin y teorema de Clausius

Es importante tener claro cuáles son los signos del calor y el trabajo para poder entender lo que viene después. De manera que el convenio de signos está referido a la máquina M. Serán positivos tanto el calor como el trabajo si entran en la máquina y negativos si salen de la máquina.

Teorema de Kelvin	Teorema de Clausius
<p>En este caso hablamos de un motor de carnot reversible.</p> $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$	<p>En el caso de clausius hablamos de un sistema cerrado que experimenta un proceso cíclico y que interacciona con un conjunto de fuentes de calor.</p> $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ <p>En el caso de ser reversible la relación se convierte en una igualdad</p> $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$ <p>Y para un proceso continuo sería</p> $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

Nota : Se demuestra aplicando el enunciado de Kelvin del segundo principio.

4.4 Definición de entropía

(a) Entropía en procesos reversibles

Según la relación de Clausius para un ciclo reversible en el que haya dos formas de llegar a dos estados distintos por vía reversible se tiene:

$$\oint \frac{\delta Q^R}{T} = 0 = \int_1^2 \frac{\delta Q^A}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^B}{T} = 0$$

Es decir se tiene que la siguiente integral es una función de estado

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^A}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^B}{T}$$

Entonces se define entropía como la anterior integral, es decir

$$dS = \frac{\delta Q^R}{T} = dJ, \quad \text{donde } dJ \text{ es el flujo entrópico.}$$

La función entropía es una propiedad intrínseca de un sistema, relacionada con las coordenadas mensurables que caracterizan el sistema. Para un proceso reversible, los cambios de esta función están dados por la relación anterior:

Usando el primer principio y sustituyendo el calor reversible por TdS se obtiene:

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

Si la única variable a tener en cuenta es el volumen V del sistema, entonces el trabajo realizado sobre el mismo es $\delta W = -P_{EXT} dV$, reduciéndose la ecuación anterior a:

$$TdS = dU + P_{EXT} dV$$

(b) Entropía en procesos irreversibles

Según la relación de Clausius para un ciclo irreversible en el que haya dos formas de llegar a dos estados distintos, uno por vía reversible y otro por vía irreversible se tiene:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^R}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^I}{T} < 0$$

es decir, que despejando y poniéndolo en forma diferencial se tiene

$$dS - \frac{\delta Q^I}{T} = d\sigma > 0,$$

donde $d\sigma$ es la generación entrópica (que siempre es mayor que cero) y se define como la diferencia entre la entropía y el flujo entrópico.

Se puede escribir el segundo principio como:

$$dS = \frac{\delta Q^I}{T} + d\sigma = dJ + d\sigma$$

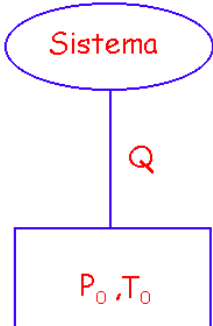
Interpretación física de la entropía: Fue Boltzmann (1872) quien introdujo la definición de entropía de un sistema como la medida de su nivel de desorden. La entropía es la medida de la degeneración de este estado, es decir, del número de complexiones diferentes a escala microscópica correspondientes a este estado a escala macroscópica, y por tanto, del desorden del estado del sistema. Todo sistema, en un estado dado, no cesa de cambiar, a escala microscópica, de una a otra complexiones correspondientes a su estado, y este conjunto de complexiones es el que permite definir el estado del sistema. Por lo tanto, es necesario un intervalo de tiempo Δt , no infinitamente pequeño para poder determinar el estado del sistema, es decir, las complexiones a las que puede acceder. En consecuencia no es posible hablar del valor instantáneo de la entropía, puesto que, por su propia naturaleza, requiere de un intervalo de tiempo para determinarla.

4.5 Ecuaciones de la entropía

Variables termod.	Ecuaciones de ds
$S = S(T, V)$	Se parte de la formulación del primer principio $dU = TdS - PdV$ de donde se despeja dS y se introduce la dU para las variables $U = U(T, V)$
$S = S(T, P)$	Se parte de la formulación del primer principio $dU = TdS - PdV$ de donde se despeja dS y se introduce la dU para las variables $U = U(T, P)$ y además se sustituye dV por $V = V(T, P)$ para tener solo los diferenciales dT y dP
$S = S(P, V)$	Se utilizan las dos ecuaciones anteriores
$S = S(T, V)$	La ecuación obtenida es $dS = nc_V \frac{dT}{T} + P \alpha_V dV$
$S = S(T, P)$	La ecuación obtenida es $dS = nc_P \frac{dT}{T} - \alpha_V dP$
$S = S(P, V)$	De las dos ecuaciones anteriores se despeja un dT y se introduce en la otra, con lo que queda una ecuación en función de dP y dV . $dS = \frac{1}{\gamma - 1} \alpha_V dP + \frac{\gamma}{\gamma - 1} P \alpha_V dV$

4.6 Exergía

Es una función de estado que nos da el máximo trabajo que puede realizar un sistema que sólo intercambia calor con un foco.

Definición	Dibujo
$d\phi = dU - T_0 dS + P_0 dV$ <p>donde $d\phi < 0$ existe posibilidad de realizar trabajo y el máximo trabajo útil lo da la función exergía</p>	 <p>El diagrama muestra un sistema (representado por un óvalo) conectado por una línea vertical a un foco (representado por un rectángulo). La línea vertical está etiquetada con 'Q' y el foco está etiquetado con 'P₀, T₀'.</p>

Para llegar a esta función se usan tres definiciones:

Definición de trabajo útil	$W_{\text{ÚTIL}} = W + P_0 \Delta V$
Segundo principio en el universo aplicado a un sistema con un solo foco	$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S + \Delta S_0 = \Delta S - Q/T_0 = \sigma$ <p>Despejando $Q = T_0 \Delta S - T_0 \sigma$</p>
Primer principio	$\Delta U = Q + W$
Exergía	En la fórmula del primer principio se introducen W y Q de las dos anteriores haciendo $\sigma = 0$ para que el trabajo sea máx

5. Potenciales Termodinámicos

Esta serie de funciones se definen por conveniencia.

Variables	Definición	Diferenciales
Energía interna $U = U(S, V)$	U	$dU = TdS - PdV$
Entalpía $H = H(S, P)$	$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$
F. de Helmholtz $F = F(T, V)$	$F = U - TS$ o energía utilizable a V cte	$dF = -SdT - PdV$
F. de Gibbs $G = G(T, P)$	$G = H - TS$ o energía utilizable a P cte	$dG = -SdT + VdP$

Ya que estas funciones se obtienen de la combinación de variables de estado, también son ellas funciones de estado. Además, son magnitudes extensivas y tienen dimensiones de energía.