

# Universidad Autónoma de Chiapas

## Facultad de Ciencias en Física y Matemáticas

### Notas del Curso de Termodinámica

por

César Álvarez Ochoa

#### Objetivo General

Estas notas tiene por objetivo proporcionar en forma escrita los temas tratados en cada una de las clases del curso de Termodinámica además de servir de apoyo adicional a la bibliografía proporcionada al inicio del semestre. Servirán también como material de apoyo para que el alumno conozca, se familiarice, comprenda y aplique los conceptos básicos de la Termodinámica y pueda preparar exámenes mensuales.

#### Forma de Evaluación:

4 exámenes parciales 70%

Participación 5%

Tareas 25%

#### Objetivo Particular

Que el alumno Tenga las nociones básicas para la aplicación de los principios básicos de termodinámica desde un punto de vista fundamental y aplicado. Al término de las clases correspondientes a estas unidades y la revisión de este material el alumno será capaz de resolver problemas reales y teóricos de Termodinámica.

## 0.1 Índice:

- 
- CONCEPTOS FUNDAMENTALES Y DEFINICIONES OBJETIVO PARTICULAR
- Temperatura y la ley cero de la termodinámica.
- Sistemas termodinámicos simples.
- Propiedad y estado termodinámicos.
- Trabajo y diagrama PV.
- PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA. OBJETIVO PARTICULAR
- Calor, trabajo adiabático y energía interna.
- Formulación de la primera ley.
- El gas ideal.
- RELACIONES TERMODINÁMICAS OBJETIVO PARTICULAR
- Potenciales termodinámicos.
- Teoremas matemáticos.
- Relaciones de Maxwell.
- Relaciones termodinámicas.
- Aplicaciones
- BIBLIOGRAFÍA

# 1 BIBLIOGRAFÍA

- Zemansky M. and Dittman. R. (1997), Heat and Thermodynamics. 7a Ed.
- Moran, M. Shapiro, H. Boettner, D. and Bailey. M. (2011), Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 7a. Ed.
- Kondepudi, D. and Prigogine, I. (2002), Modern Thermodynamics. John Wiley Sons Ltd.
- Reif. F Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. (1965) McGraw-Hill.

# Termodinámica

**La termodinámica** es la ciencia que relaciona el calor, el trabajo, la temperatura y la energía. Es decir, es la ciencia que trata de cómo se transforma la energía de un lugar a otro y de una forma a otra de energía.

**El calor** es una forma de energía que corresponde a una cierta cantidad de trabajo mecánico.

## La Temperatura

**La temperatura:** La cuerpos están hechos de átomos y moléculas. Sabemos que cuando calentamos un pocillo conteniendo agua, el agua empieza a agitarse más y más a medida que pasa el tiempo. Notamos que después de calentar el agua hay una sensación humana de decir que el agua esta más caliente. Esta sensación de caliente y frio esta relacionada con la energía de movimiento de los átomos o moléculas de la sustancia. Por lo que podemos decir que la energía cinética promedio de los átomos o moléculas del sistema esta relacionada con un concepto que se maneja en la termodinámica y es la temperatura T.

De manera matemática tenemos:

$$E=1/2kT$$

donde  $k=1.38 \times 10^{-23}$  J/k es la constante de Boltzmann.

T es la temperatura absoluta y es positiva, su valor más bajo es cero y corresponde a lo que se llama el cero absoluto.

## Ley Cero de la Termodinámica

La ley cero de la termodinámica afirma que

“Si dos sistemas A y B separados entre si están en equilibrio térmico con un tercer sistema C entonces los sistemas A y B están en equilibrio entre sí”

También se la conoce como principio cero de la termodinámica. Debe destacarse que la formulación de la ley cero de la termodinámica contiene tres ideas firmes:

- La existencia de una variable de estado, llamada temperatura.
- La igualdad de temperaturas como una condición para el equilibrio térmico entre dos sistemas, o entre partes del mismo sistema.
- La existencia de una relación entre las variables independientes del sistema y la temperatura, llamada ecuación de estado.

Ejemplo:

En este ejemplo, ponemos un cubito de hielo y un vaso lleno de agua caliente dentro de una caja hermética. En este experimento aparecen tres elementos: el hielo, el agua y el aire de la caja.

Respuesta:

Inicialmente el hielo tiene una temperatura inferior a la del aire. De modo que el aire cederá energía al hielo.

El agua está a una temperatura superior a la del aire. En estas condiciones el agua cederá energía al aire.

Pasado un tiempo, el hielo tendrá la misma temperatura que el aire. El agua también tendrá la misma temperatura que el aire. Ambos elementos estarán en equilibrio térmico con el aire. Por lo tanto, según el principio 0 de la termodinámica, el agua y el hielo (ahora ya derretido) tendrán la misma temperatura.

## Equilibrio Térmico

Se dice que dos cuerpos están en equilibrio térmico cuando, al ponerse en contacto, su temperatura no cambian.

## Sistemas Termodinámicos

En termodinámica, un *sistema* es casi cualquier cosa: una célula, el cuerpo humano, etc. Se trata de una región del espacio dentro de la cual existen diferentes componentes que interactúan entre sí, intercambiando energía y en ocasiones masa.

Un sistema posee una *frontera* que lo delimita. Esa frontera puede ser material (las paredes de un recipiente, por ejemplo) o imaginarias (una sección transversal de un tubo de escape abierto, por ejemplo):

Los sistemas termodinámicos se pueden clasificar como: **abiertos**: aquellos que pueden intercambiar materia y energía. **Cerrados**: son aquellos que pueden intercambiar

energía, aunque no materia, con los alrededores. **Aislados:** que no pueden intercambiar ni materia ni energía.

## Sistemas Termodinámicos Simples

- El estado de equilibrio de un sistema termodinámico simple está completamente caracterizado por sus propiedades intrínsecas.
- Un gas ideal.  $PV=NkT$

## Variables Termodinámicas

Es el conjunto de valores que toman los parámetros termodinámicos (macroscópicos) que definen a un sistema que se quiere reproducir.

Presión  
Volumen  
Temperatura

Las magnitudes termodinámicas o variables de estado se clasifican en dos tipos:

**Magnitudes intensivas:** Son aquellas que tienen el mismo valor en todos los puntos de un sistema en equilibrio, independientemente del tamaño de éste. Magnitudes intensivas son: la presión, la temperatura, las magnitudes específicas (definidas más adelante) ...

**Magnitudes extensivas:** Son proporcionales al tamaño del sistema, de forma que si el sistema se corta por la mitad, sus valores se reducen a la mitad (cosa que no ocurre con las magnitudes intensivas). Son magnitudes extensivas: la masa el volumen el número de moles, la energía, la entropía.

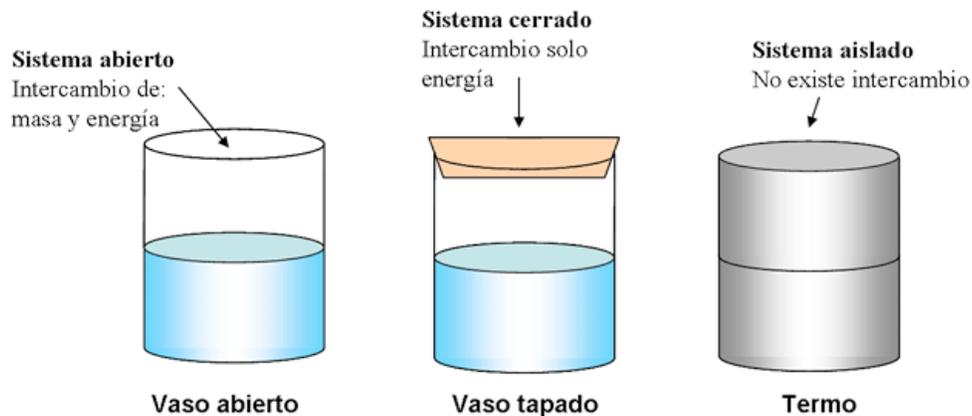


Figura tomada del libro de Física Seward

## Clases de Procesos Termodinámicos

**Isotérmico** Temperatura constante.  $PV = K$  **Ley de Boyle-Mariotte**

**Isobárico** Presión constante  $V/T = k$  **Ley de Charles**

**Isocórico** Volumen constante  $P/T = k$  **Ley de Gay-Lussac**

**Adiabático** No hay transferencia de calor ( $q$ )  $q = 0$

**Reversible** Se regresa mediante una condición de equilibrio al estado inicial.

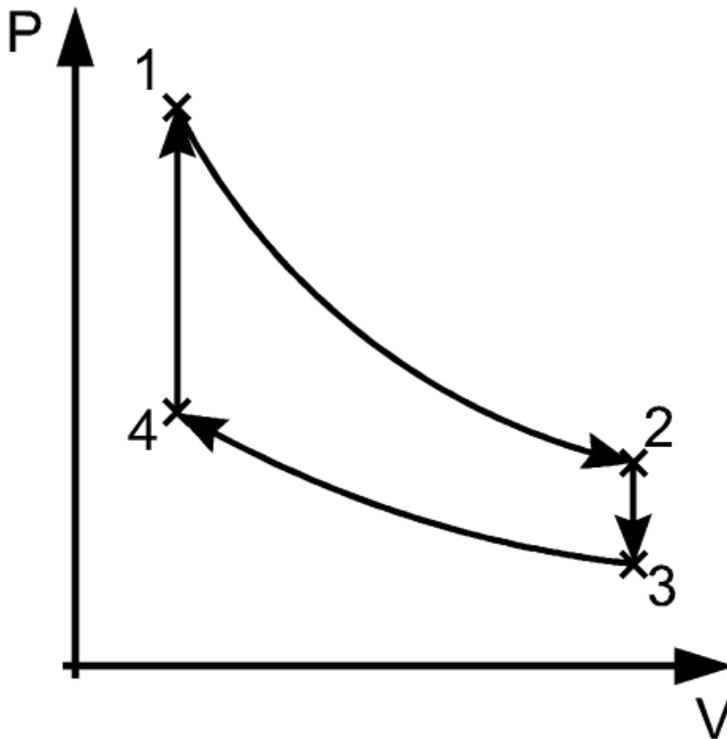
**Irreversible** El cambio ocurre y no se puede regresar al estado inicial.

Ejemplo: una explosión.

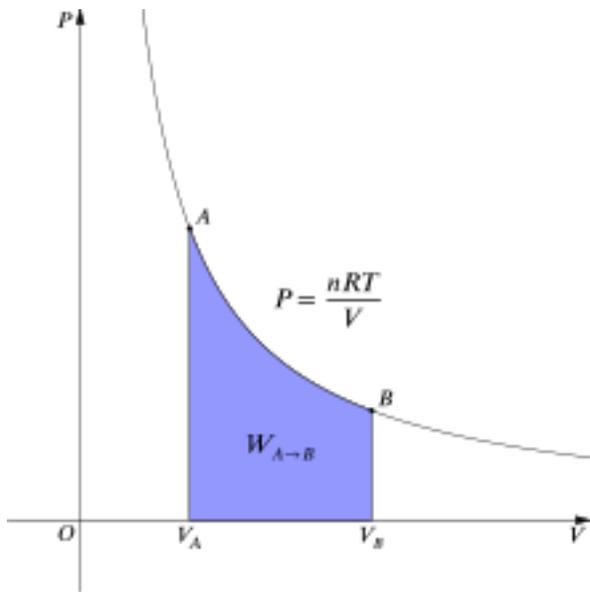
**Cíclico** Después de realizar una serie de cambios, el sistema regresa a su condición inicial

Ejercicio:

Identifique los procesos



El trabajo que se realiza sobre un gas ideal en un diagrama P-V:



$$dW = -PdV$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

pero  $PV = nRT$ , sustituyendo este valor en la anterior ecuación tenemos:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

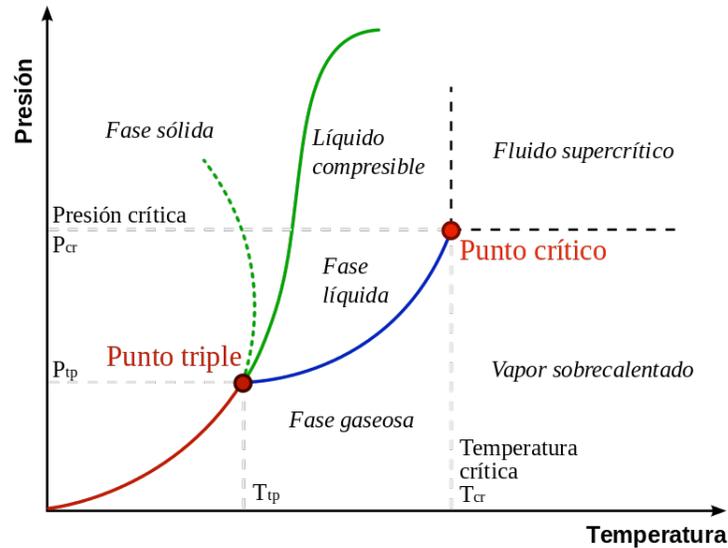
Si el proceso es isotérmico,  $T = \text{const}$ . Entonces

$$W = -nkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

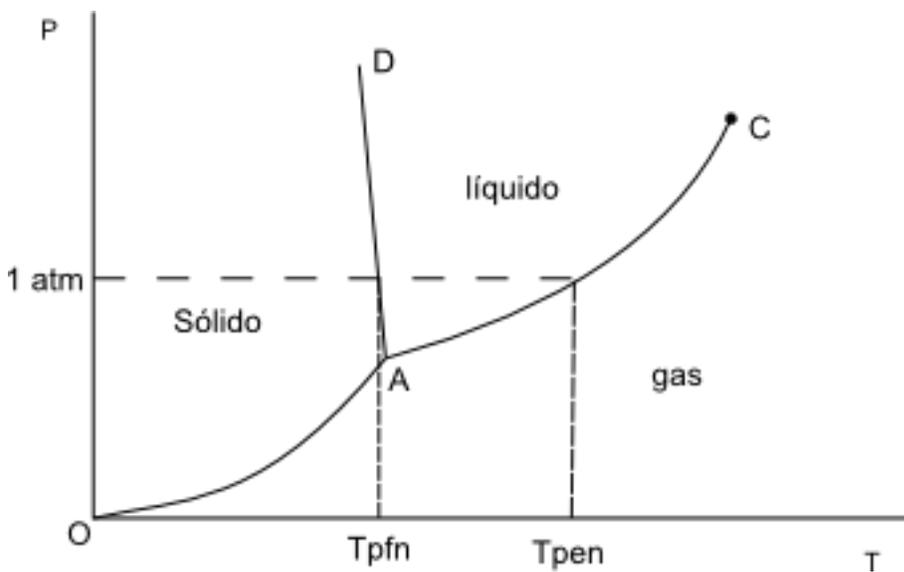
integrando esta ecuación tenemos el trabajo que se realiza sobre un gas ideal manteniendo la temperatura constante.

$$W = nkT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Diagrama de Fase



## Diagrama de fase del agua



A temperaturas bajas y presiones moderadas o altas tenemos la fase sólida. A presiones bajas la fase gaseosa y a temperaturas y presiones intermedias la fase líquida. OA: Equilibrio de fases sólido-gas, nos da los puntos de sublimación del sólido. AD: Equilibrio sólido-líquido, nos da los puntos de fusión. AC: Equilibrio líquido-gas, nos da los puntos de ebullición. A: Punto triple. Punto en el que coexisten las tres fases: sólido, líquido y gas. C: Punto crítico. Por encima de  $T_c$  no es posible licuar un gas por compresión.

- Generalmente, para una presión y temperatura dadas, el cuerpo presenta una única fase excepto en las siguientes zonas:
- Punto triple: En este punto del diagrama coexisten los estados sólido, líquido y gaseoso. Estos puntos tienen cierto interés, ya que representan un invariante y por lo tanto se pueden utilizar para calibrar termómetros.

Par el agua: 273.16 K, 0.01 °C, or 32.018 °F  
611.657 pascals (6.11657 mbar; 0.00603659 atm)

-38.83440 °C (-37.90192 °F) and a pressure of 0.2 [mPa](#).

## Punto Crítico

- La curva que separa las fases vapor-líquido se detiene en un punto llamado punto crítico (La densidad del líquido y vapor son iguales). Más allá de este punto, la materia se presenta como un fluido supercrítico que tiene propiedades tanto de los líquidos como de los gases.

¿Para que hacer un DF?

Los diagramas de fases son representaciones gráficas –a varias temperaturas, presiones y composiciones- de las fases que están presentes en un sistema de materiales. Los diagramas de fases se realizan mediante condiciones de equilibrio (enfriamiento lento) y son utilizados para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de los materiales.

Transición de Fase

- Dos fases sólidas: **Cambio alotrópico**
- Entre una fase sólida y una fase líquida: **fusión - solidificación**
- Entre una fase sólida y una fase vapor (gas): **sublimación** - deposición (o sublimación inversa)
- Entre una fase líquida y una fase vapor: **vaporización - condensación (o licuefacción)**

## Función de estado Entalpia

Estudiemos algunas ecuaciones relacionadas con la Primera Ley de la Termodinámica que posteriormente enunciaremos.

Supongamos esta igualdad,

$$dQ = dU + PdV$$

Si transformamos un poco esta ecuación tenemos

$$dU = dQ + PdV$$

Por otro lado recordando la derivada de un producto

$$PdV = d(PV) - VdP$$

y sustituyendo este resultado en dU obtenemos

$$dQ = dU + d(PV) - VdP = d(U + PV) - VdP = dH - Vdp$$

donde hemos definido otra función de estado  $H=U+PV$  llamada entalpia, así obtenemos finalmente:

$$dQ = dH - Vdp$$

## Capacidad Calorífica a volumen constante

Definimos la capacidad calorífica de una sustancia como la energía en forma de calor que tiene que recibir una sustancia para elevar su temperatura en un grado centígrado. Si mantenemos la condición de tener la presión constante entonces tenemos capacidad a volumen constante

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$dU = C_v dT$$

Por otro lado la capacidad calorífica a presión constante la podemos expresar utilizando la entalpia como:

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

$$dH = C_p dT$$

## Relación entre capacidades caloríficas

Si partimos de la definición de entalpia  $H=U+PV$  y la derivamos obtenemos

$$dH = dU + d(PV)$$

Utilizando la definición de capacidad calorífica a presión y a volumen constante obtenemos:

$$C_p dT = C_v dT + d(PV)$$

pero para un gas ideal

$$P = \frac{RT}{V}$$

por lo que obtenemos la relación entre las capacidades caloríficas así:

$$C_p = C_v + R$$

## Primera Ley de la Termodinámica

El calor (Q) es una forma de energía, que se transfiere a través de las fronteras de un sistema termodinámico debido a que existe una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores.

La energía en forma de calor se transfiere al sistema termodinámico y se emplea para cambiar la energía interna y realizar trabajo.

### 1.3 Energía Interna

La energía interna de un sistema esta compuesta por todas las energías relacionadas con los átomos o moléculas que componen al sistema. Estas energías que pueden tener las moléculas son: la energía cinética o energía de traslación, energía cinética de rotación, energía de vibración, energía de interacción, etc. Que sumadas para cada partícula y considerando todas las partículas constituyen la energía interna total del sistema termodinámico.

## Primera Ley de la Termodinámica

La primera ley de la termodinámica expresa la conservación de la cantidad de energía de un sistema, en la cual una de las clases de energía involucradas esta en forma de calor. La primera ley de la termodinámica se puede expresar de manera matemática de la siguiente manera:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

donde U es la energía interna, W es el trabajo y Q es el calor. Esta ecuación se puede leer así: La cantidad de calor que se aplica a un sistema termodinámico se emplea para cambiar la energía

interna del sistema y para realizar trabajo. Si despejamos la energía interna nos queda así:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Entonces la primera de la termodinámica se puede leer así:

La energía interna de un sistema termodinámico cambia por dos razones, una por el calor que aplicamos al sistema y segundo por el trabajo mecánico que se realiza sobre o por el sistema.

## Gas Ideal

La ecuación de estado relaciona de manera simple las cantidades termodinámicas P, V y T. Para una muestra de un gas de masa M.

$$PV = NkT$$

Donde  $k=1.38 \times 10^{-23}$  J/K es la constante de Boltzmann, N el número de partículas en el gas, T

La temperatura absoluta, V el volumen y P la presión. Un gas cualquiera con densidades muy bajas se refiere como gas ideal.

Ejercicio: ¿Qué volumen ocupa un gas a la presión de una atmósfera y a una temperatura de 0° ecuación  $PV=RT$  os centígrados?

Resp.

Utilizando la y el valor de  $R$  encontrado anteriormente

$R=0.082$  L atm/mol K. 0 grados centígrados= $273$ K

$V=RT/P=.082(273)/1$

$V=22.4$ L

si el volumen ni la temperatura cambio, la presión es la misma

Pregunta: En un día de invierno enciende su horno y la temperatura del aire dentro de su casa aumenta. Suponga que su casa tiene la cantidad normal de fuga entre el aire interior y el aire exterior.

¿El número de moles de aire en su habitación a la temperatura más alta

a) es mayor que antes, b) menor que antes o c) igual que antes?

Problema. Una lata de aerosol que contiene un gas propelente al doble de la presión atmosférica (202 kPa) y que tiene un volumen de 125.00 cm<sup>3</sup> está a 22°C. Después se lanza a un fuego abierto. Cuando la temperatura del gas en la lata alcanza 195°C, ¿cuál es la presión dentro de la lata?

Suponga que cualquier cambio en el volumen de la lata es despreciable.

$$PV = nRT \quad \frac{PV}{T} = nR = \text{CONSTANTE}$$
$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad P_2 = \frac{T_2 P_1 V_1}{T_1 V_2} \quad \text{Pero } \frac{V_1}{V_2} = 1 \quad P_2 = \frac{T_2 P_1}{T_1} = 320 \text{ kPa}$$

Suponga que se incluye un cambio de volumen debido a expansión térmica de la lata de acero a medida que aumenta la temperatura. ¿Esto altera significativamente la respuesta para la presión final?

Respuesta: Ya que el coeficiente de expansión térmica del acero es muy pequeño, no se espera un gran efecto en la respuesta final.

# Relaciones Termodinámicas

**Potenciales Termodinámicos:** Son funciones de estado y por ende contienen toda la información termodinámica del sistema. Los potenciales termodinámicos nos dicen De cuanta energía dispone el sistema bajo ciertas restricciones. Surgen por definición y están en función de las propiedades termodinámicas básicas T, P, U, V y S.

Energía Interna	U
Energía de Helmholtz	F
Entalpía	H
Energía de Gibbs	G

## Diferencial Total Exacta:

Dada la ecuación diferencial  $F(x, y)dx + G(x, y)dy = 0$

Si existe una función de dos variables  $f(x, y)$  tal que  $\frac{\partial f}{\partial x} = F(x, y)$  y  $\frac{\partial f}{\partial y} = G(x, y)$

Se dice que es una ecuación diferencial exacta

Entonces  $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 0$  Entonces f es constante.

**Entalpia H**, surge por definición en términos de las propiedades Termodinámicas básicas.

Basandonos en nuestro diagrama “del Sol sale para Todos y al agua baja de Picos a Valles”. Tenemos que la entalpía es una función de:

$$H = H(S, P)$$

$$dS / T = dU + VdP$$

Encontrando la diferencial total obtenemos

$$dH = \frac{\partial H}{\partial S} dS + \frac{\partial H}{\partial P} dP$$

Igualmente del diagrama obtenemos:  $dH = TdS + VdP$   
Ecuación semejante a la 2da Ley de la Termo.

De donde por comparación obtenemos

$$T = \frac{\partial H}{\partial S} \quad V = \frac{\partial H}{\partial P} \quad \frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \quad \frac{\partial V}{\partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \quad \frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S}$$

Por otro lado, sabemos que:

$$d(VP) = VdP + PdV \quad VdP = d(PV) - PdV$$

Sustituyendo en dH, obtenemos la definición de entalpía en función de P, V y U.:

$$dH = TdS + d(PV) - PdV \quad dH = d(PV) + TdS - PdV \quad dH = d(PV) + dU$$

$$dH = d(PV + U)$$

$$H = PV + U$$

# Energía Interna U

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

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}$$

$$d(TS) = TdS + SdT$$

$$TdS = d(TS) - SdT$$

$$dU = d(TS) - SdT - PdV$$

$$dU = d(TS) + dF$$

$$dU = d(TS + F)$$

$$U = TS + F$$

$$F = U - TS$$

# Energía de Helmholtz (F)

$$F = F(T, V) \quad dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV$$

$$dF = -SdT - PdV$$

Ecuación semejante a la 2da Ley de la Termo.

$$G = -ST + PV + U = F + PV = H - ST$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad \frac{\partial P}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Si partimos de  $F(x, y)dx + G(x, y)dy = 0$

Sabemos que existe un función tal que  $\frac{\partial f}{\partial x} = F(x, y)$  y  $\frac{\partial f}{\partial y} = G(x, y)$

Por lo tanto:  $\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$   $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_y$$

Por tanto:  $\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_y$

Sirve como Criterio de Reciprocidad Mutua.

# Ecuaciones de Maxwell

Es posible escribir las relaciones expresada por esta ultima ecuación, para cada una De de las propiedades termodinámicas definidas F, G, H, U .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Tarea: Deducir

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

---

$$S = c_v \ln T + R \ln V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}(R \ln V) = R \frac{d}{dV} \ln V = R \frac{1}{V} = \frac{R}{V}$$

$$P = \frac{RT}{V} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{V}\right)_V = \frac{R}{V} \frac{dT}{dT} = \frac{R}{V}$$

# Ejemplo: Ecuaciones de Maxwell

Probar que se cumple  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$  Para un gas ideal

$$T = \frac{PV}{R} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{P}{R}$$

$$S_P = C_P \ln T - R \ln P$$

$$\ln P = \frac{1}{R}(C_P \ln T - S_P) = \frac{C_P}{R} \ln T - \frac{S_P}{R}$$

$$d \ln P = \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dP}{P} = d(\ln P) = d\left(\frac{C_P}{R} \ln T - \frac{S_P}{R}\right) = d\left(\frac{C_P}{R} \ln T\right) - d\frac{S_P}{R}$$

$$\frac{dP}{dS} = \frac{P}{R}$$

$$dQ = dU + PdV$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

Tarea: Deducir

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = VdP - SdT$$

Relaciones de una propiedad fundamental, ecuaciones generales  
Para un fluido homogenio.

## La H y S como funciones de T y P.

La información que buscamos esta en las derivadas

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Sabemos que la capacidad a térmica a presión constante se define como:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

$$dH = C_P dT$$

Por otro lado, sabemos que:  $dH = TdS + VdP$  Si dividimos esta ecuación entre dT con P=co

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

dP

T=const.

La derivada de la entropía con respecto a la presión se obtiene de la ecuación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \text{Entonces} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{Ec. 2}$$

La derivada de la entalpía con respecto a la presión se obtiene dividiendo de la ecuación

$$dH = TdS + VdP \quad \text{entre } dP \text{ con } T=\text{const.}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Utilizado el equivalente a la derivada de la entropía con respecto a la presión obtenemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{Ec. 3}$$

# Gas ideal

Para un gas ideal se cumplen las siguientes relaciones:

$$PV = RT \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

Sustituyendo estas ecuaciones en las Ec. 1

$$dH = C_p dT \quad \gamma \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$
$$dS = d(C_p \ln T - R \ln P) \quad S_p = C_p \ln T - R \ln P$$
$$R(\ln VP) = (C_p - C_v) \ln T \quad S_v = C_v \ln T + R \ln V$$
$$R^2 = (C_p - C_v)$$

Pero elegimos que  $H=H(T,P)$  y  $S=S(T,P)$  por lo tanto:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Entonces las ecuaciones generales que relacionan la entalpía y la entropía de fluidos homogéneos a la temperatura y presión son:

$$dH = C_P dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

y

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Ec. 1

# Ecuaciones de Maxwell para el caso de los líquidos y sólidos.

Sabemos que la dilatación volumétrica esta descrita por:

$$\Delta V = \beta V \Delta T \qquad \beta = 3\alpha$$

Utilizando la ecuación 2 y sustituyendo

$$\left( \frac{dV}{dT} \right)_P = \beta V \qquad \text{Ec. 4}$$

Obtenemos:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\beta V$$

Por otro lado de la ecuación 3, obtenemos:

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

# Formas alternativas de H y S para los líquidos.

Sustituyendo la ecuación 4 en las ecuaciones 1, obtenemos:

$$dH = C_p dT + (1 - \beta T) V dP \quad \text{y} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP \quad \text{Ec. B}$$

$dV=0$        $V=\text{const.}$

Encuentre estas relaciones para un fluido incomprensible ( $\beta=0$ ).

$$dH = C_p dT + V dP \quad \quad \quad dS = C_p \frac{dT}{T}$$

## La U y la S como funciones de la T y el V.

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$U=U(T,V) \quad \text{y} \quad S=S(T,V)$$

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

# La energía interna y la entropía como funciones de T y V.

$$dU = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \qquad dS = C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Estas son las ecuaciones generales que relacionan la variación de la U y la variación de la S con los cambios en las variables independientes T y V en un fluido homogéneo.

En un proceso isotérmico el cambio en U es debido a un cambio en V

$$dU = \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \qquad \text{Para un gas ideal el cambio en U es:}$$

$$dU = \left[ T \frac{R}{V} - P \right] dV = 0 \qquad \text{O sea U es una constante y la U no depende de V.}$$

En un proceso isotérmico el cambio en S es debido a un cambio en V

$$dS = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \qquad \text{Para un Gas ideal:} \qquad dS = \frac{R}{V} dV \qquad \text{o} \qquad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V}$$

Por otro lado sabemos que el Volumen V, es  $V=V(T,P)$ :

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

Se define el coeficiente de expansión volumétrica

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

Compresibilidad isotérmica

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

Entonces la ecuación A nos queda

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \quad \text{Ec. C}$$

Si el proceso es isocórico entonces la ecuación C se convierte en:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

Por lo tanto:

$$dU = C_V dT + \left[ \left( \frac{\beta}{\kappa} \right) T - P \right] dV \qquad dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV$$

Desarrolle las ecuaciones B para un fluido incompresible

$$dU = C_V dT - P dV \qquad dS = \frac{C_V}{T} dT$$

$$dH = C_P dT + [V - T\beta V] dP \qquad dS = C_P \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

para un fluido incompresible

$$dH = C_P dT + V dP \qquad dS = C_P \frac{dT}{T}$$

Determine el cambio en dH y dS

$$dH = C_P dT + \left[ V - T_2 \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\Delta H = \langle C_P \rangle \Delta T + [1 - T \langle \beta \rangle] \langle V \rangle \Delta P$$

$$\Delta H = \langle C_P \rangle (T_2 - T_1) + [1 - T \langle \beta \rangle] \langle V \rangle (P_2 - P_1)$$

$$\Delta H = \frac{75.305 + 75.314}{2} (25) + \left[ 1 - T_2 \left( \frac{256 \times 10^{-6} + 468 \times 10^{-6}}{2} \right) \right] \left( \frac{18.071 + 18.174}{2} \right) (999) = 3400 \text{ J/mol}$$

# Ecuaciones de Maxwell para el caso de los líquidos y sólidos.

Sabemos que la dilatación volumétrica esta descrita por:

$$\Delta V = \beta V \Delta T$$

Utilizando la ecuación 2 y sustituyendo

$$\left( \frac{dV}{dT} \right)_P = \beta V$$

Obtenemos:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\beta V$$

Por otro lado de la ecuación 3, obtenemos:

$$\frac{\partial H}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}(PV + U) = \frac{\partial}{\partial P}(PV) + \frac{\partial U}{\partial P} = V + \frac{\partial U}{\partial P} = (1 - \beta T)V$$

Partiendo de la definición de entalpia

$$\frac{\partial H}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}(PV + U) = \frac{\partial}{\partial P}(PV) + \frac{\partial U}{\partial P} = V + \frac{\partial U}{\partial P} = (1 - \beta T)V$$

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

# Ecuaciones de Maxwell para el caso de los líquidos y sólidos.

$$\Delta V = \beta V \Delta T$$

Dilatación volumétrica

Utilizando

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \beta V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V$$

Partiendo de la definición de entalpia

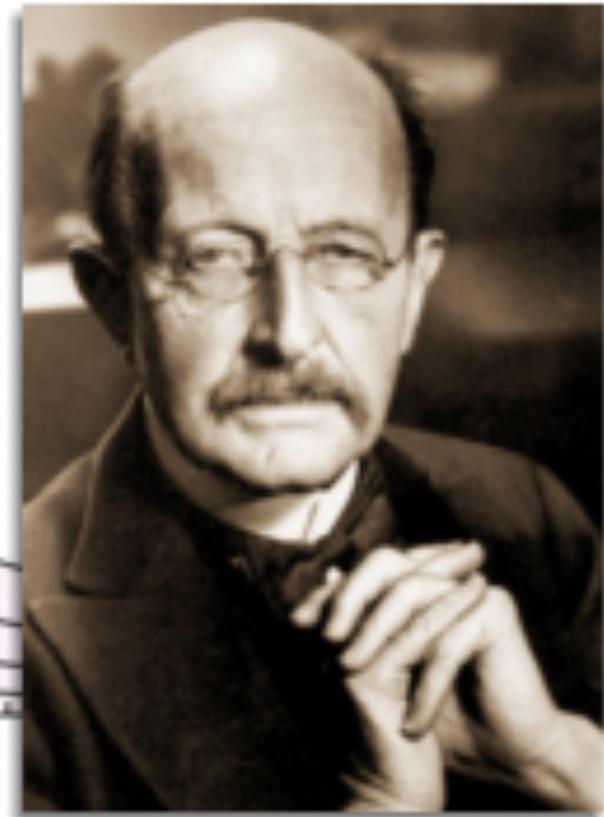
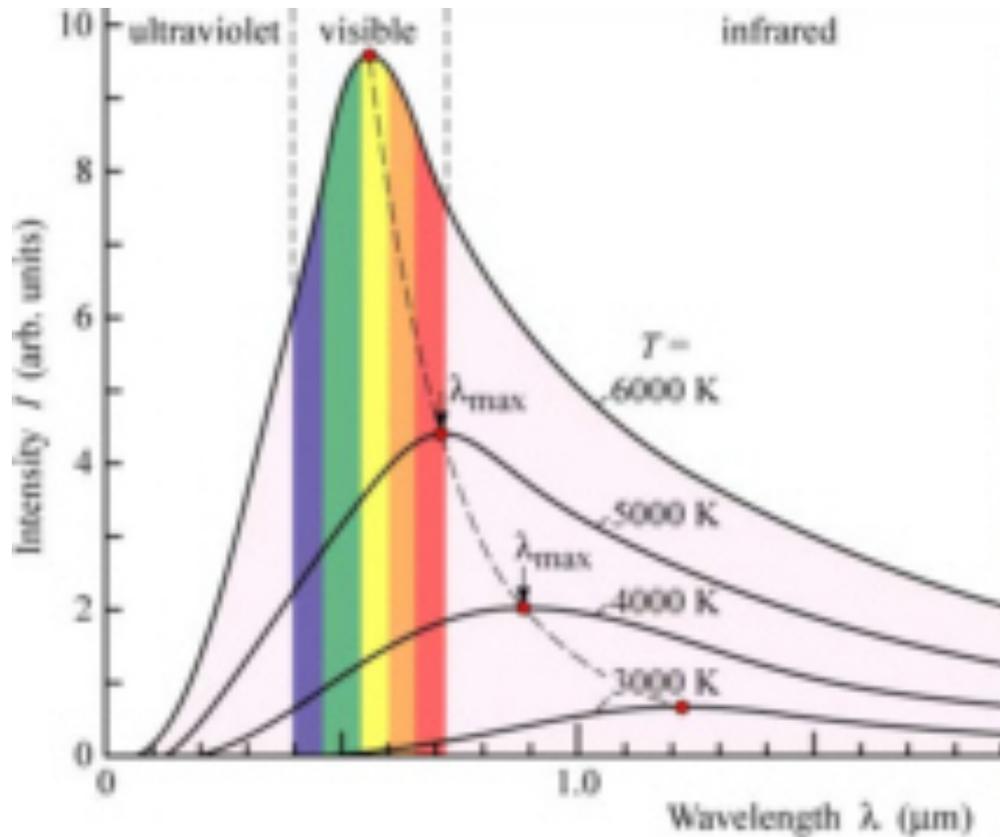
$$H = PV + U$$

$$\frac{\partial H}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}(PV + U) = \frac{\partial}{\partial P}(PV) + \frac{\partial U}{\partial P} = V + \frac{\partial U}{\partial P} = (1 - \beta T)V$$

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

# Aplicación de la Termodinámica a la Radiación de Cuerpo Negro

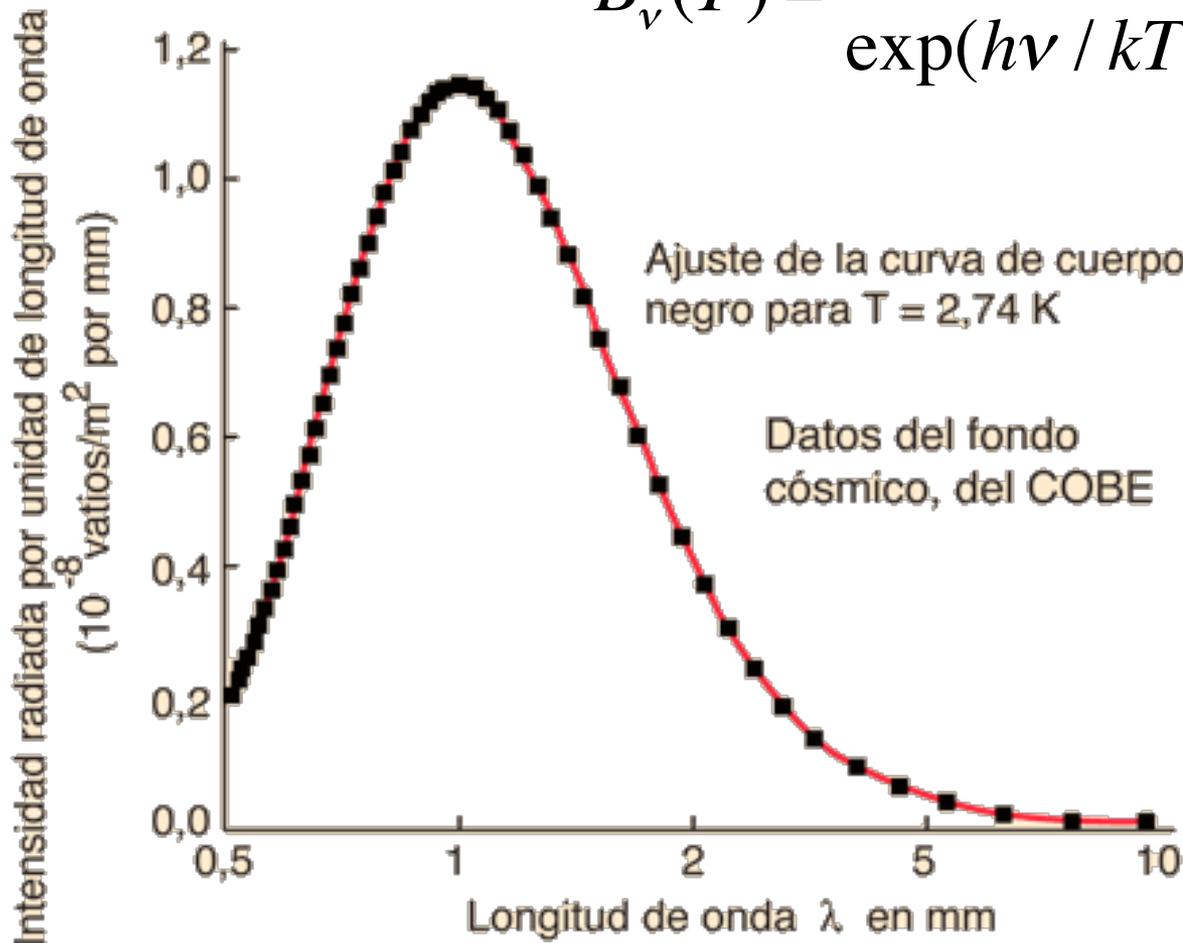
Max Planck.



# Aplicación de la Termodinámica a la Radiación de Cuerpo Negro

$$B_{\nu}(T) = \frac{2h\nu^3 / c^2}{\exp(h\nu / kT) - 1}$$

Max Planck.



La radiación del cuerpo negro como cualquier tipo de radiación en equilibrio termodinámico puede estudiarse con los métodos de la termodinámica.

Partiendo de la 1ra ley de la Termo

$$dQ = dU + PdV$$

De la 2da ley tenemos

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Donde S es la entropía total y U la energía interna total

Por otro lado

$$U = \mu V \quad P = \frac{\mu}{3}$$

$$dU = d(\mu V) = Vd\mu + \mu dV = V \frac{d\mu}{dT} dT + \mu dV$$

$$dS = \frac{V}{T} \frac{d\mu}{dT} dT + \frac{\mu}{T} dV + \frac{1}{3} \frac{\mu}{T} dV$$

$$= \frac{V}{T} \frac{d\mu}{dT} dT + \frac{4\mu}{3T} dV$$

Como dS es una diferencial total tenemos:

Sabemos que S=S(T,V)

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

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{V}{T} \frac{d\mu}{dT}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4\mu}{3T}$$

Entonces

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \frac{d\mu}{dT} = -\frac{4\mu}{3T^2} + \frac{4}{3T} \frac{d\mu}{dT}$$

Así que

$$\frac{d\mu}{dT} = 4 \frac{\mu}{T} \qquad \frac{d\mu}{\mu} = 4 \frac{dT}{T}$$

$$\log \mu = 4 \log T + \log a$$

Llegamos a la Ley de Stefan

$$\mu(T) = aT^4 \qquad a = 7.56 \times 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \text{ deg}^{-4}$$

Tarea: Demostrar que la entropía de un cuerpo negro es

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V$$

Tarea: demostrar que en un proceso adiabático para la radiación de cuerpo negro se cumplen las relaciones siguientes:

$$TV^{\frac{1}{3}} = \textit{const.}$$

$$pV^{\frac{4}{3}} = \textit{const.}$$