



Departamento de Física
Universidad de Jaén

Termodinámica

- ✓ **Introducción: Calor y Temperatura**
 - ✓ **Primer Principio**
 - ✓ **Segundo Principio**

1- Procesos y Equilibrios

- En general, los sistemas termodinámicos consistirán en dispositivos capaces de intercambiar energía (de cualquier tipo) entre ellos o con el medio. Ese intercambio de energía se llamará **Proceso Termodinámico**.



- Al aplicar energía a un sistema, éste sufre cambios en sus variables: temperatura, forma, presión, etc. (**estado transitorio**); hasta finalizar esos cambios y llegar a un **estado estacionario**.
- Un Estado Estacionario, en el que sus variables intensivas tienen igual valor en todos los puntos del sistema, se denomina estado de **Equilibrio Termodinámico**.

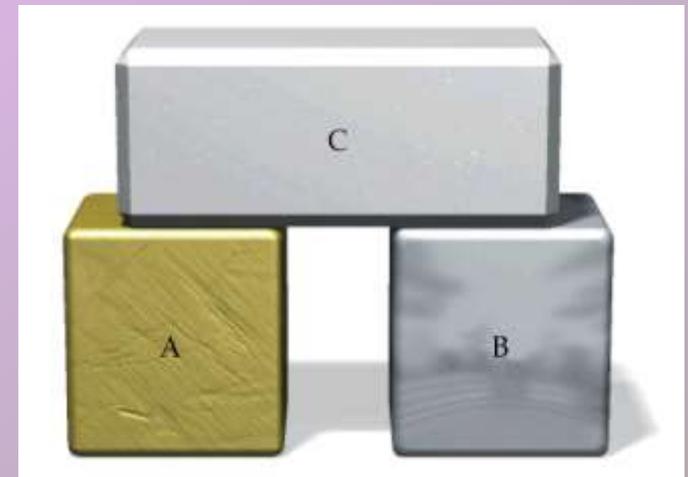
1- Procesos y Equilibrios

- Eq. Termodinámico implica, además, que el sistema está en:
Eq. Térmico, Eq. Mecánico, Eq. Químico o másico.
- Si alguna condición no se cumple, el sistema evoluciona hasta otro estado de Eq. realizando algún tipo de interacción o proceso en el que cambiarán en el tiempo sus variables termodinámicas.

- Interacción Térmica:

sistema y medio separados por
pared diatérmica \Rightarrow
Se intercambia calor hasta que
se igualen las temperaturas.

Principio Cero de la Termodinámica

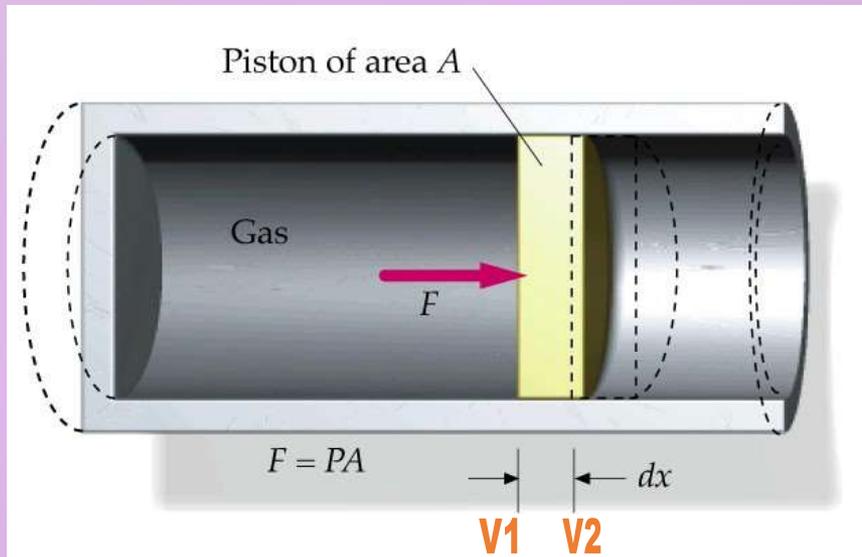


1- Procesos y Equilibrios

- Interacción Mecánica: se permite el intercambio de E. Mecánica con una pared deformable.
- Interacción Másica: se permite el intercambio de masa con una pared permeable.
- Procesos Reversibles → Termodinámica Clásica
- Procesos Irreversibles (reales) → T. del No Equilibrio.

2 – Trabajo

- El Trabajo está relacionado con el intercambio de E. Mecánica.
- Para analizar este intercambio utilizaremos un sistema muy usual, “un gas dentro de un pistón” (motores, máquinas de vapor, máq. frigoríficas, etc.). que realiza trabajo a través de la presión del gas.
- El pistón realiza las veces de pared deformable. $P = \frac{F}{A}$



$$W = \int_{r_1}^{r_2} \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

$$W = \int_{r_1}^{r_2} P A dr$$

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

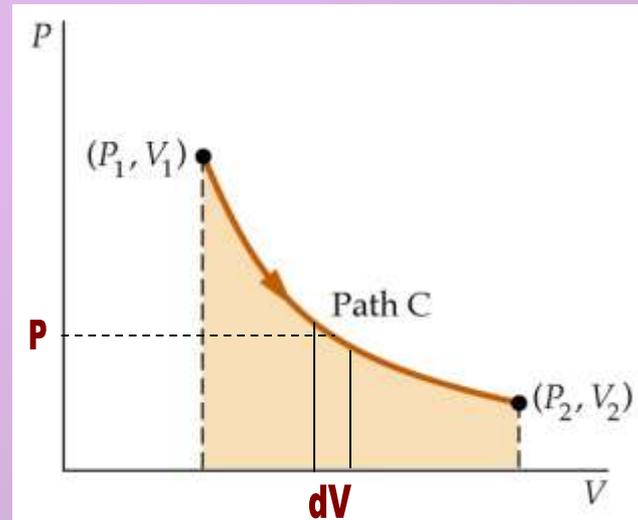
2 – Trabajo

- Criterio de signos:

En expansión $\Delta V > 0 \Rightarrow W > 0 \rightarrow$ Realizado por el sistema.

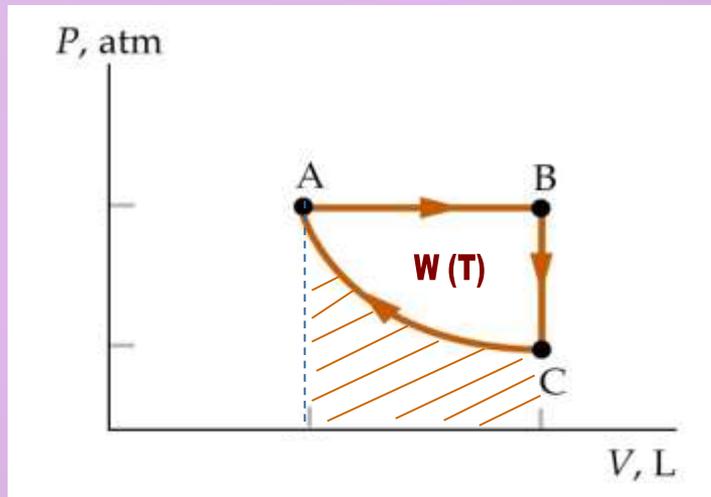
En compresión $\Delta V < 0 \Rightarrow W < 0 \rightarrow$ Realizado por el medio.

- Representación gráfica del trabajo:



2 – Trabajo

- Como vemos el Trabajo es el área bajo la curva, por tanto, depende de la trayectoria seguida \Rightarrow no es función de estado es de camino.
- Una función de estado solo depende del estado inicial y final; sus diferenciales son exactas (df), las de camino no (δf).



$$W_T = W_{AB} + W_{CA}$$

$$W_{AB} > 0$$

$$W_{CA} < 0$$

3 – Primer Principio

- Si consideramos un sistema que realiza varios procesos Adiabáticos entre los mismos estado inicial y final. Se encuentra que, todos los W_{adb} son iguales, para todos los caminos posibles \Rightarrow ese W es una función de estado, llamada **Energía Interna**.

$$\int_{V_1}^{V_2} \delta W_{adb} = -\Delta U = U_i - U_f$$

- La energía que un sistema da o recibe del medio, sin intercambiar calor, procede de su Energía Interna.
- Cuando los procesos no son adiabáticos, las diferencias entre W_{adb} y $W_{No\ adb}$ corresponden con los calores:

$$Q = W - W_{adb}; \quad -W_{adb} = \Delta U \quad \Rightarrow \quad Q = \Delta U + W$$

3 – Primer Principio

Primer Principio: "El Calor suministrado a un sistema, se emplea, parte en realizar Trabajo y parte en aumentar la Energía Interna del sistema". (La Energía se conserva).

De otra forma: "Es imposible construir un móvil perpetuo de primera especie". Una máquina de funcionamiento cíclico que no absorbe una cantidad equivalente de calor.

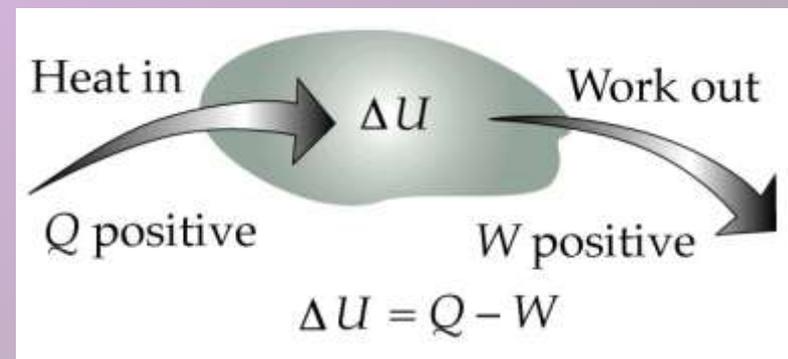
Q tampoco es función de estado, pues no lo es W:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Convenio de signos:

Q (absorbido por sist.) > 0

Q (cedido por sist.) < 0



4 – Energía Interna de un gas ideal

- En un gas ideal la energía interna solo depende de su temperatura: $U = U(T) \rightarrow$ **Ley de Joule.**
- En gases reales también depende del volumen.
- Cálculo de U:

Teníamos: $Q = m c \Delta T \rightarrow \delta Q = m c dT$

Podemos definir: Capacidad Calorífica $C = m c_e$

Capacidad Calorífica molar $C = n c_e$

Calor Específico

Cap. Calorífica Molar

Cap. Calorífica

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=Cte}$$

$$C_{nV} = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=Cte}$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=Cte}$$

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=Cte}$$

$$C_{nP} = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=Cte}$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=Cte}$$

4 – Energía Interna de un gas ideal

- Considerando el Primer Principio en gases: $\delta Q = dU + P dV$
- Y que para un Gas Ideal: $U = U(T) \Rightarrow dU = \left(\frac{dU}{dT}\right) dT$
- Sustituyendo: $\delta Q = \left(\frac{dU}{dT}\right) dT + P dV$
- Si consideramos un proceso a volumen constante ($dV = 0$):

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \frac{dU}{dT} = c_v \quad \Rightarrow \quad \int_1^2 dU = \int_1^2 c_v dT$$

$$\Rightarrow \quad \Delta U = \int_1^2 c_v dT$$

4 – Energía Interna de un gas ideal

- Si volvemos a la expresión diferencial del Primer Principio:

$$\delta Q = dU + P dV = c_V dT + P dV$$

- En Gas Ideal: $P V = n R T \Rightarrow P dV + V dP = n R dT$

$$\Rightarrow \delta Q = c_V dT + n R dT - V dP = (c_V + n R) dT - V dP$$

- Si $P = \text{Cte.} \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow (\delta Q)_P = (c_V + n R) dT$

$$c_V + n R = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = c_P \quad \Rightarrow \quad \boxed{c_P - c_V = n R}$$

$$\boxed{C_P - C_V = R}$$

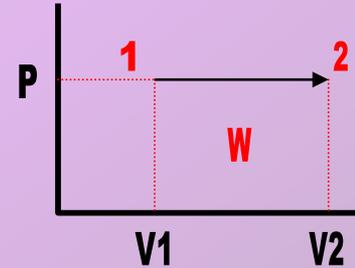
Ley de Mayer

5 – Procesos en Gases Ideales

A] Proceso Isóbaro $P = \text{Cte}$

$$P V_1 = n R T_1 \quad P V_2 = n R T_2$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}}$$



$$dU = n c_V dT \quad \rightarrow \quad \Delta U = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$\delta W = P dV \quad \rightarrow \quad W = P (V_2 - V_1)$$

$$\delta Q = n c_P dT \quad \rightarrow \quad Q = n c_P (T_2 - T_1)$$

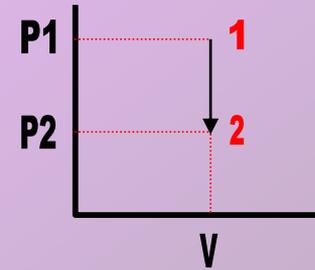
5 – Procesos en Gases Ideales

[procesos](#)

B) Proceso Isocoro $V = \text{Cte}$

$$P_1 V = n R T_1 \quad P_2 V = n R T_2$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$$



$$dU = n c_V dT \quad \rightarrow \quad \Delta U = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$\delta W = P dV \quad \rightarrow \quad W = 0$$

$$\delta Q = n c_V dT \quad \rightarrow \quad Q = n c_V (T_2 - T_1) = \Delta U$$

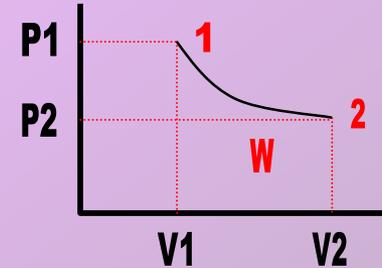
5 – Procesos en Gases Ideales

C] Proceso Isotermo $T = Cte$

$$P_1 V_1 = n R T \quad P_2 V_2 = n R T$$



$$P V = Cte$$



$$dU = n c_V dT \quad \rightarrow \quad \Delta U = 0$$

$$\delta Q = n c_V dT \quad \rightarrow \quad Q = W$$

$$\delta W = P dV \quad \rightarrow \quad W = \int_1^2 P dV \quad \rightarrow$$

$$W = \int_1^2 \frac{n R T}{V} dV = n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} \Rightarrow W = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

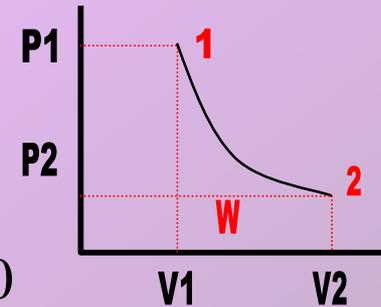
5 – Procesos en Gases Ideales

D] Proceso Adiabático $\delta Q = 0$

$$P_1 V_1 = n R T_1 \quad P_2 V_2 = n R T_2$$

Con estas ec. no podemos sacar nada.

Volvemos al Pr. Pr. $\delta Q = dU + P dV = 0$



$$\Rightarrow n c_V dT + (n R T/V) dV = 0 \quad \Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} = 0$$

- Definiendo el como **Coeficiente Adiabático**:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

$$c_P - c_V = R \quad \Rightarrow \quad \frac{c_P}{c_V} - 1 = \frac{R}{c_V} = \gamma - 1$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

5 – Procesos en Gases Ideales

- Nos queda una ecuación diferencial integrable fácilmente:

$$\int_1^2 \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int_1^2 \frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = e^0 = 1$$

$$\Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

- Obtenemos la ecuación del proceso adiabático: $T V^{\gamma-1} = \text{Cte}$
- Usando la ecuación de estado de los gases ideales ($pV = nRT$) la anterior se puede expresar también de las formas:

$$P V^\gamma = \text{Cte}$$

$$P T^{\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)} = \text{Cte}$$

5 – Procesos en Gases Ideales

- Nos queda obtener energía interna, trabajo y calor en este proceso:

$$dU = n c_v dT \quad \rightarrow \quad \Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$$

$$\delta Q \quad \rightarrow \quad Q = 0$$

$$\begin{aligned} \delta W = P dV \quad \rightarrow \quad W = - \Delta U = \\ = n c_v \left(\frac{P_1 V_1}{n R} - \frac{P_2 V_2}{n R} \right) = \frac{c_v}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2) \end{aligned}$$

Por otro lado: $W = \int_1^2 P dV$ $P V^\gamma = \text{Cte}$

$$\rightarrow W = \int_1^2 \frac{\text{Cte}}{V^\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \int_1^2 V^{-\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_1^2$$

$$\rightarrow W = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \quad \rightarrow \quad W = \frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$