

Chuleterio de Termodinámica:

Principio cero de la termodinámica:

- Dos sistemas aislados A y B puestos en contacto prolongado alcanzan el equilibrio térmico.
- Si A y B separadamente están en equilibrio térmico con C, están también en equilibrio térmico entre si. (Propiedad transitiva)

Escala termométrica:

$$\theta(x) = 273.16 \frac{x}{x_{PT}}$$

Ecuaciones de estado importantes:

Gas ideal:

$$pV = nRT$$

Sólido paramagnético (Ley de Curie)

$$TM = HC$$

Gas de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Relaciones entre las derivadas parciales:

Dada una función implícita $f(x, y, z) = 0$ entre tres variables termodinámicas, de las cuales dos pueden seleccionarse como independientes, pudiéndose escribir esto de tres formas alternativas:

$$x = x(y, z)$$

$$y = y(x, z)$$

$$z = z(x, y)$$

Según el teorema fundamental de la diferenciación:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$$

De estas tres ecuaciones, despejando, es posible deducir expresiones diferenciales del tipo:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

Imaginemos que dividimos por dw las tres relaciones diferenciales:

$$\frac{dx}{dw} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \frac{dz}{dw}$$

$$\frac{dy}{dw} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \frac{dx}{dw} + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \frac{dz}{dw}$$

$$\frac{dz}{dw} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dw}$$

Y considerásemos como constante una de variables x, y, z , entonces obtendríamos relaciones del tipo:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

Coefficientes termodinámicos importantes:

Dilatación cúbica

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Compresibilidad isoterma

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Piezotérmico

$$\alpha = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Primer principio de la termodinámica (Principio de conservación de la energía): $dU = \delta Q + \delta W$

Capacidades caloríficas en sistemas hidrostáticos, sus valores y relación de Mayer:

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

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

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} = nR$$

- Monoatómicos: $C_V = 1.5nR$ y $C_p = 2.5nR$

- Biatómicos: $C_V = 2.5nR$ y $C_p = 3.5nR$

Coefficientes calorimétricos de un sistema p, V, T :

$$\delta Q = C_p dT + h dp$$

$$\delta Q = C_V dT + l dV$$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dp$$

$$\lambda = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{\beta V}$$

$$l = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p - C_V}{\beta V}$$

$$\mu = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{\alpha p} = C_V \frac{\kappa_T}{\beta}$$

$$h = (C_V - C_p) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V - C_p}{\alpha p} = (C_V - C_p) \frac{\kappa_T}{\beta} = l \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \mu$$

Trabajo:

Cambio de volumen:

$$\delta W = -pdV$$

Alambre metálico:

$$\delta W = -fdl$$

Torsión de un alambre:

$$\delta W = -\mu d\theta$$

Pila eléctrica reversible:

$$\delta W = -\varepsilon dq$$

Polarización dieléctrico:

$$\delta W = -EdP$$

Lámina superficial de un líquido:

$$\delta W = -\sigma dA$$

Sistema magnético:

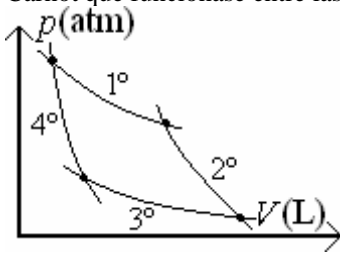
$$\delta W = -\mu_0 VHdH - \mu_0 VHdm$$

- $\mu_0 VHdm$ Aumento del campo en el vacío.

- $\mu_0 VHdH$ Aumento del momento magnético del material.

Segundo principio de la termodinámica:

Teorema de Carnot: Ninguna máquina operando entre dos temperaturas dadas posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcione entre las mismas temperaturas.



Ciclo de Carnot: ($T_1 > T_2$)
 1º Expansión isoterma a T_1 , $Q_1 > 0$
 2º Expansión adiabática. $Q = 0$
 3º Compresión isoterma a T_2 , $Q_2 < 0$
 4º Compresión adiabática $Q = 0$.

Rendimiento de un ciclo de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Rendimiento de una máquina térmica:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Enunciado de Kelvin-Planck: No es posible ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo.

Enunciado de Clausius: No es posible ningún proceso espontáneo cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura.

Teorema de Clausius (Entropía): Sea un sistema que verifica una transformación cíclica durante la cual intercambia calor con una serie de recintos a las temperaturas T_1, \dots, T_n . Llamemos Q_1, \dots, Q_n las cantidades respectivas de calor intercambiadas por el sistema, se verifica entonces que:

$$\Delta S = \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} \qquad \Delta S = \oint \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

Principio de Caratheodory: Si un sistema se encuentra en un estado equilibrio térmico, siempre existen otros estados próximos a aquel que no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos.

Ecuaciones T·dS:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \rightarrow TdS = C_p dT - T\beta V dp \qquad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \rightarrow TdS = C_v dT - \frac{T\beta}{\kappa_T} dV$$

$$TdS = \lambda dV + \mu dp \rightarrow TdS = \frac{C_p}{\beta V} dV + \frac{C_v \cdot \kappa_T}{\beta} dp$$

Aplicación a los gases ideales:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Ecuaciones de estado de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$dH = TdS + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

Funciones termodinámicas:

Energía interna

U

$$dU = TdS - pdV$$

Entalpía

$H = U + pV$

$$dH = TdS + Vdp$$

Función de Helmholtz

$F = U - TS$

$$dF = -SdT - pdV$$

Función de Gibbs

$G = U - TS + pV$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Relaciones de orden cero:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Condición de Schwartz (Solo sirve para ecuaciones diferenciales exactas):

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Relaciones de primer orden (relaciones de Maxwell):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Sistemas abiertos o de composición variables:

Ecuaciones de Gibbs:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

El potencial químico:

En las reacciones químicas realizadas a temperatura y presión constantes, lo que cambia es el número de moles. Por tanto:

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Ecuación de Gibbs-Duhem:

$$0 = SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i$$

Regla de las fases:

$$\varphi + l = c - r - \rho + 2$$

$\varphi \equiv$ Número de fases.

$l \equiv$ Grados de libertad.

$r \equiv$ Número de reacciones químicas.

$\rho \equiv$ Restricciones de neutralidad.

$c \equiv$ Número de componentes.

Transiciones de fase:

Condiciones de equilibrio en los cambios de fase: $T_1 = T_2$; $p_1 = p_2$; $g_1 = g_2$.

Transición de primer orden.

$$v_1 \neq v_2 \quad s_1 \neq s_2 \quad C_p = \infty$$

Transición de segundo orden.

$$v_1 = v_2 \quad s_1 = s_2 \quad C_{p,1} \neq C_{p,2}$$

$$\beta_1 \neq \beta_2 \quad \kappa_{T,1} \neq \kappa_{T,2}$$

Transición λ .

$$v_1 = v_2 \quad s_1 = s_2 \quad C_p \rightarrow \infty$$

$$\beta \rightarrow \infty \quad \kappa_T \rightarrow \infty$$

Fórmula de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T\Delta V}$$

Ecuación de Ehrenfest:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} = \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{vT(\beta_2 - \beta_1)}$$

Tercer principio de la termodinámica:

Enunciado de Nerst: La variación de entropía que tiene lugar en un proceso reversible e isoterma en un sistema condensado en equilibrio interno, tiende a cero, cuanto la temperatura tiende a cero.

Enunciado de Planck: La entropía de toda sustancia sólida o líquida en un estado de pureza y en equilibrio interno es nula en el cero absoluto.

Inaccesibilidad del cero absoluto: Es imposible reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto mediante un número finito de operaciones.