La termodinámica se fundamenta en cuatro axiomas:

Principio cero

La temperatura tiene sentido.

La Ley cero de la termodinámica nos dice que si tenemos dos cuerpos llamados A y B, con diferente temperatura uno de otro, y los ponemos en contacto, en un tiempo determinado t, estos alcanzarán la misma temperatura, es decir, tendrán ambos la misma temperatura.

Primer Principio

Principio de conservación de la energía.

Segundo Principio

Principio de la Entropía. Que determina en qué dirección procederá una transformación dada.

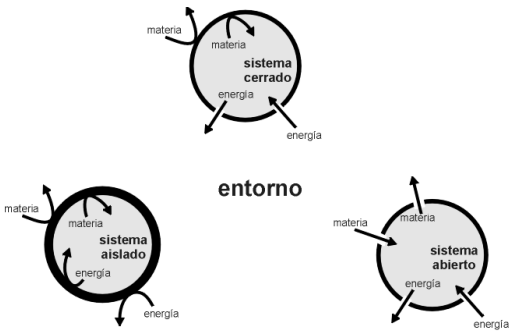
No existe un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y la conversión íntegra de este calor en trabajo (Principio de Kelvin-Planck).

No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro más caliente (Principio de Clausius).

Cuarto Principio.

Hay una temperatura tan baja que nunca se puede alcanzar.

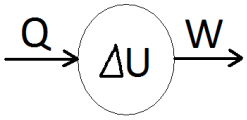
Antes de comenzar veamos cómo podemos clasificar los sistemas:



PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Sea un sistema que recibe calor, Q, y produce un trabajo, W.

Ese sistema, que puede ser, por ejemplo, un gas; posee una energía interna, U, que no es más que la suma de todas las energías que poseen las moléculas o atomos que lo forman (energía cinética debida a la traslación, vibración, rotación...).



Q es el calor que recibe el sistema y W es el trabajo que realiza el sistema.

Pues bien, el primer principio, como consecuencia de las observaciones experimentales, dice:

$$Q = \Delta U + W$$

Es un *axioma*, es decir, que no puede ser demostrados, pero su validez se encuentra ampliamente sustentada por la experiencia.

Expresándolo en otro orden:

$$\Delta U = Q - W$$

La anterior expresión nos dice que **la energía se conserva**.

Veamos cómo con la anterior expresión se pueden realizar algunos cálculos de procesos termodinámicos.

[Esteban E. Moya Morales]

La energía interna total de un gas, puede expresarse como la energía cinética total de todas las moléculas, que se puede describir igualmente como el número total de moléculas multiplicado por su energía cinética media, es decir:

$$U = N \cdot \left(\overline{\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2} \right)$$

Aplicando la Teoría Cinetico-Molecular:

Imaginemos una partícula de gas monoatómico encerrada en un cubo moviéndose en el eje x a una velocidad v_x. La fuerza que ejerce sobre una de las paredes viene dada por la variación en el tiempo de la cantidad de movimiento, $F=\Delta p/\Delta t$

Teoría Cinetico-Molecular

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}; F = \frac{\Delta (m \cdot v_x)}{\Delta t}$$

$$P = \frac{F}{S}; P = \frac{(m \cdot v) - (m \cdot (-v))}{S \cdot \Delta t} = \frac{2 \cdot m \cdot v}{S \cdot \Delta t} = \frac{2 \cdot m \cdot v \cdot v}{S \cdot 2 \cdot l} = \frac{m \cdot v^2}{V}$$

Esa sería la presión ejercida por una sóla molécula.

Si hay "n" moles habrá $n \cdot N_A$ moléculas y como

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2; v^2 = 3 \cdot v_x^2; v_x^2 = \frac{1}{3} \cdot v^2$$

$$P = \frac{n \cdot N_A \cdot m \cdot v^2}{3 \cdot V}; P \cdot V = \frac{n \cdot N_A \cdot m \cdot v^2}{3}; P \cdot V = \frac{2 \cdot n \cdot N_A \cdot m \cdot v^2}{3 \cdot 2}; P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot n \cdot N_A \cdot U_i;$$

$$U_{Total} = \frac{3}{2} \cdot P \cdot V \text{ o bien } U_{Total} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

$$U = 3/2 \cdot n \cdot R \cdot T$$

$$U = 3/2 \cdot P \cdot V$$

[Esteban E. Moya Morales]

Supongamos un proceso que se realice a TEMPERATURA constante:

$$\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Supongamos ahora un proceso que se realice a VOLUMEN constante:

$$\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta \not{V}$$

$$\Delta U = \Delta Q$$

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

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{3}{2} \cdot R = C_V$$

Por último, veamos el caso de un proceso que se realice a PRESIÓN constante:

$$\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$$

$$\text{Si} P = \text{constante}:$$

$$C_V \cdot \Delta T = \Delta Q - \Delta (P \cdot V)$$

$$C_V \cdot \Delta T = \Delta Q - R \cdot \Delta T$$

$$C_V \cdot \Delta T = C_P \cdot \Delta T - R \cdot \Delta T$$

Si eliminamos ΔT y reagrupamos, queda:

$$C_P = C_V + R$$

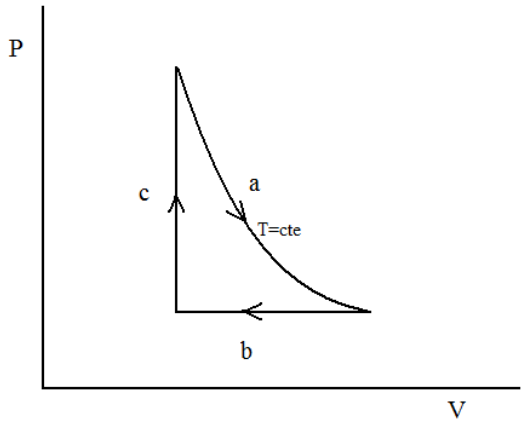
[Esteban E. Moya Morales]

La anterior expresión nos dice que cuesta menos calentar a volumen constante que a presión constante pues todo el calor se transforma en energía mientras que si es a presión constante parte del calor se pierde en mover el pistón.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{\frac{3}{2}\cdot R + R}{\frac{3}{2}\cdot R} = \frac{5}{3}$$

(Para un gas monoatómico)

El primer principio también nos sirve para hacer cálculos en procesos cíclicos como el que sigue:



Veamos lo que ocurre en cada etapa.

(a) Como T=cte, en la ecuación ΔU= ΔQ-P· ΔV se tiene que ΔU=0, así

$$0 = \Delta Q - P\cdot \Delta V$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\cdot dV = n\cdot R\cdot T\cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = n\cdot R\cdot T\cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$

[Esteban E. Moya Morales]

(b) En esta etapa hay una disminución de volumen a presión constante,

$$\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$$

$$W = P \cdot \Delta V = P \cdot (V_2 - V_1)$$

(c) Aquí hay un aumento de presión a volumen constante, con lo que $\Delta V = 0$

$$W = 0$$

Vamos ahora a estudiar otro ciclo muy importante que nos llevará a enunciar la segunda ley de la Termodinámica.

LA MÁQUINA PERFECTA DE CARNOT

Nicolas Léonard Sadi Carnot (París, 1 de junio de 1796 - 24 de agosto de 1832), normalmente llamado **Sadi Carnot** fue un físico francés pionero en el estudio de la termodinámica. Se le reconoce hoy como el Fundador de la Termodinámica.

Era hijo de Lazare Carnot, conocido como el **Gran Carnot**, y tío de Marie François Sadi Carnot, que llegó a ser Presidente de la República Francesa.

Licenciado en la Escuela Politécnica, en 1824 publicó una *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia*, en donde expuso los dos primeros principios de la termodinámica. Estos trabajos, poco comprendidos por parte de sus contemporáneos, fueron más tarde conocidos en Alemania por Rudolf Clausius (que fue quien los difundió) y por William Thomson (lord Kelvin) en el Reino Unido. Como reconocimiento a las aportaciones del primero, el principio de Carnot se rebautizó como *principio de Carnot-Clausius*.

Sadi Carnot

En 1824, cuando las máquinas de vapor ya estaban por todas partes, el ingeniero francés Sadi Carnot se puso a estudiarlas. Quería saber, en particular, de qué dependía la eficiencia de una máquina térmica. Una máquina es más eficiente mientras menos energía necesite para operar y más trabajo mecánico produzca. Una máquina eficiente permite ahorrar mucho en energía (carbón, combustible…). Cuando te frotas las manos, obtienes calor por fricción. En la mayoría de las máquinas hay partes móviles que se

frotan y también producen calor de esta manera. Ese calor es energía que no se convierte en trabajo, por lo tanto es energía no aprovechable (salvo como calefacción). Sadi Carnot se imaginó una máquina ideal en la que no se perdiera energía por culpa de la fricción. ¿Podría semejante máquina transformar completamente el calor de la fuente en trabajo mecánico? Es decir, ¿tendría esa máquina una eficiencia del 100%?

Carnot descubrió que no. Incluso en condiciones ideales (que de todos modos son imposibles de alcanzar), cualquier máquina térmica imaginable generaría calor de desecho. Dicho de otro modo, ***no es posible construir una máquina que convierta en trabajo toda la energía que se usa para hacerla funcionar***. Lástima, porque si sí, podríamos construir máquinas que funcionaran para siempre sin combustible, ni pilas, ni cuerda, ni nada: máquinas de movimiento perpetuo que nos darían energía gratuita. Hoy sabemos que el resultado de Carnot no es sólo una dificultad técnica que se pueda superar con más tecnología: nunca habrá máquinas de movimiento perpetuo porque el universo está hecho de tal manera que son imposibles.

Si un día te quieren vender una máquina de movimiento perpetuo —un dispositivo que te proporcionará energía gratis para siempre— no pierdas tu tiempo ni tu dinero: puedes estar seguro que el aparato no funciona. Te lo garantiza la ley más general de la física, la segunda ley de la termodinámica.

¿Y el pájaro bebedor? ¿No es una máquina de movimiento perpetuo? No. Para funcionar es preciso que el agua del depósito en el que clava el pico esté más fría que el entorno. En cuanto alcance la misma temperatura, el pájaro se detendrá. Eso quiere decir que para hacerlo funcionar sin parar hay que mantener fría el agua, lo que requiere un sistema de refrigeración, que consume energía.

Sadi Carnot encontró que la eficiencia aumenta cuanto más grande es la diferencia de temperatura entre los dos depósitos de calor. Para construir coches más eficientes, podrías utilizar reacciones de combustión que produjeran temperaturas más altas que la gasolina (o aumentar la presión en los pistones). Pero la temperatura de fusión del metal del que está hecho el motor impone un límite, por eso hay quien investiga la posibilidad de hacer motores de cerámica, que podrían alcanzar temperaturas mucho mayores, y por lo tanto, ser más eficientes (convertir en trabajo una mayor proporción de la energía que contiene el combustible).

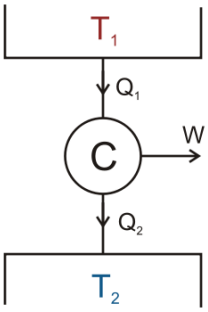
Se deduce que el rendimiento del Ciclo de Carnot depende únicamente de los focos entre los cuales trabaja. A mayor diferencia de temperatura entre la fuente caliente y fría, mayor rendimiento. Este rendimiento nunca puede ser igual a 1, pues para que esto sucediera, la temperatura del foco frío debería ser 0 K, lo cual es imposible. El Ciclo de Carnot es el ciclo más sencillo y de mayor rendimiento con que funciona una máquina térmica. Las máquinas reales son menos eficientes pues están sujetas a dificultades prácticas como fricción y perdida de calor por conducción.

[Esteban E. Moya Morales]

Sadi Carnot ideó una máquina cíclica, reversible, que trabajaba entre dos isotermas y dos adiabáticas.

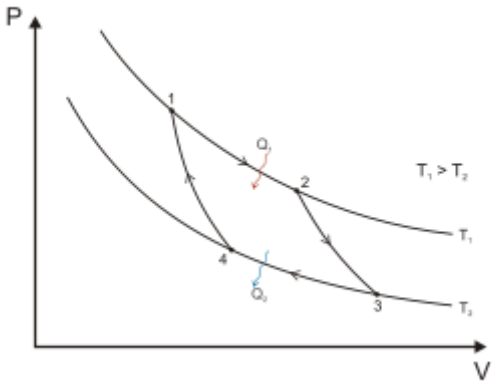
Carnot dijo: “No hay máquina alguna que pueda superar a mi máquina”, o lo que es lo mismo, el rendimiento de su máquina era el mejor.

Básicamente consistía en un motor que se abastecía del calor, Q_1, que se originaba en un foco caliente y convertía parte de este calor absorbido en trabajo, W, cediendo el resto del calor, Q_2, a un foco frío.

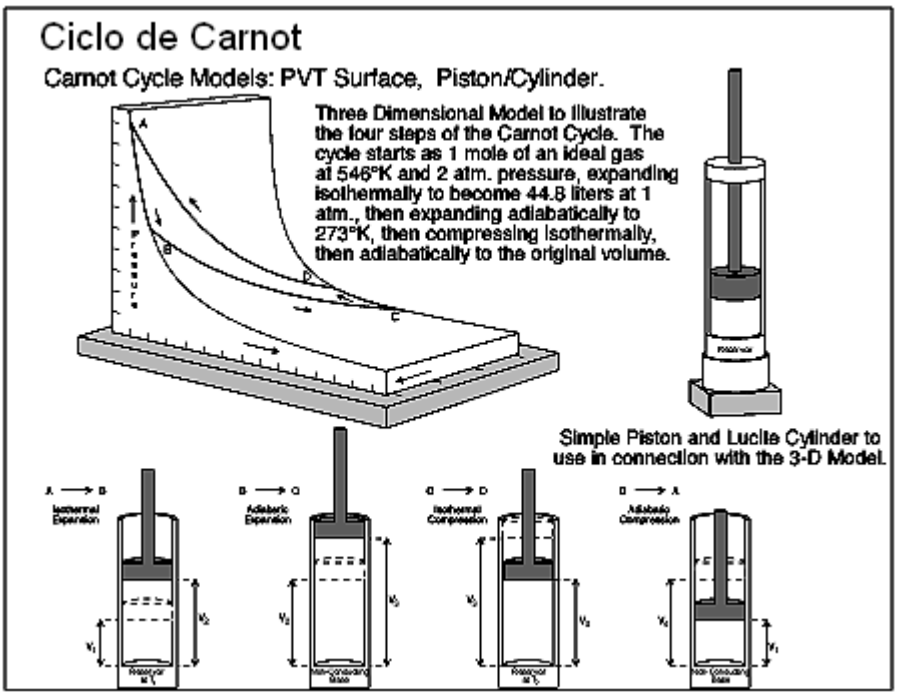


$T_1 > T_2$

Este proceso, tenía lugar en cuatro etapas representadas en la siguiente gráfica P-V:



[Esteban E. Moya Morales]



Existe una animación en la dirección:

http://www.phy.ntnu.edu.tw/java/carnot/carnot.html

http://auladetecnologias.blogspot.com/2009/11/el-ciclo-de-carnot.html

Estudiemos sus etapas:

(1→2) Expansión isoterma:

El émbolo se expande a temperatura constante cuando el gas toma parte del calor del foco caliente.

El gas produce un trabajo.

Como T=cte, en la ecuación $\Delta U= \Delta Q-P\cdot \Delta V$ se tiene que $\Delta U=0$, así

$$0= \Delta Q-P\cdot \Delta V$$

[Esteban E. Moya Morales]

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2→3) Expansión adiabática:

A continuación, el émbolo se sigue expandiendo en un proceso adiabático apartando el gas del foco caliente.

Aquí se sigue realizando trabajo que coincide con la variación de energía interna que experimenta el gas.

En los procesos adiabáticos ΔQ=0

$$\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = -P \cdot \Delta V$$

$$C_V \cdot dT = -R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$$

$$C_V \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T} = -R \cdot \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V}$$

$$C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_P - C_V) \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{(C_P - C_V)}{C_V} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_P - C_V}{C_V}}$$

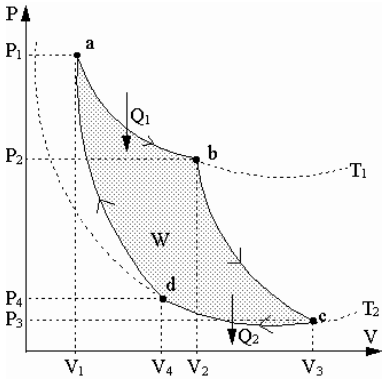
$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

$$T \cdot V^{\gamma - 1} = cte$$

$$\frac{T \cdot V^{\gamma}}{V} = cte \text{ y como } \frac{P}{R} = \frac{T}{V}$$

$$P \cdot V^{\gamma} = cte$$

[Esteban E. Moya Morales]



(3→4) Compresión isoterma:

El émbolo se comprime a temperatura constante cediendo calor al foco frío.

Se produce un trabajo sobre el sistema.

Como la temperatura es constante, en la ecuación ΔU= ΔQ-P· ΔV se tiene que ΔU=0, así:

$$0= \Delta Q - P\cdot \Delta V$$

$$W = \int_{V_3}^{V_4} P\cdot dV = n\cdot R\cdot T\cdot \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V}$$

$$W = n\cdot R\cdot T\cdot \ln\frac{V_4}{V_3}$$

(4→1) Compresión adiabática:

A continuación, el émbolo se sigue comprimiendo, disminuyendo aún más el volumen en un proceso adiabático (ΔQ=0).

Aquí también se realiza trabajo sobre el sistema coincidiendo con la variación de energía interna que experimenta el gas.

En los procesos adiabáticos ΔQ=0

$$\Delta U = \Delta Q - P\cdot \Delta V$$

$$\Delta U = -P\cdot \Delta V$$

$$C_V \cdot dT = -R\cdot T\cdot \frac{dV}{V}$$

$$C_V \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = -R\cdot \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

$$C_V \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} = -R\cdot \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$$C_V \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} = (C_P - C_V)\cdot \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \frac{(C_P - C_V)}{C_V}\cdot \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\frac{C_P - C_V}{C_V}}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma - 1}$$

$$T\cdot V^{\gamma - 1} = cte$$

$$\frac{T\cdot V^{\gamma}}{V} = cte \text{ y como } \frac{P}{R} = \frac{T}{V}$$

$$P\cdot V^{\gamma} = cte$$

El ***rendimiento*** de la máquina de Carnot viene dado por el cociente del trabajo realizado entre el calor tomado:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Si nos fijamos en las dos etapas isotermas del ciclo de Carnot tenemos que, para las dos etapas, se cumple que

ΔU=0

y, además

[Esteban E. Moya Morales]

Para la etapa 1→ 2:

$$Q_1 = W$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$Q_1 = W = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Para la etapa 3→4:

$$Q_2 = W$$

$$W = \int_{V_3}^{V_4} P \cdot dV = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V}$$

$$Q_2 = W = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Si sustituimos Q_1 y Q_2 en la expresión del rendimiento del motor:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}}{n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Si nos fijamos ahora en las dos etapas adiabáticas:

$$T_1 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_4^{\gamma-1}$$

Si dividimos ambas expresiones:

$$\frac{T_1 \cdot V_2^{\gamma-1}}{T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2 \cdot V_3^{\gamma-1}}{T_2 \cdot V_4^{\gamma-1}}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Con lo que el rendimiento de la máquina de Carnot viene dado por:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Los motores son máquinas que sólo funcionan si hay dos focos y el calor, Q, pasa de un foco caliente a otro frío.

Una máquina de vapor funciona entre dos temperaturas, la temperatura de la caldera y la temperatura de la atmósfera.

Cuanto mayor sea la diferencia de temperatura entre ambos focos mejor funcionará la máquina.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

De la anterior expresión se deduce que:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

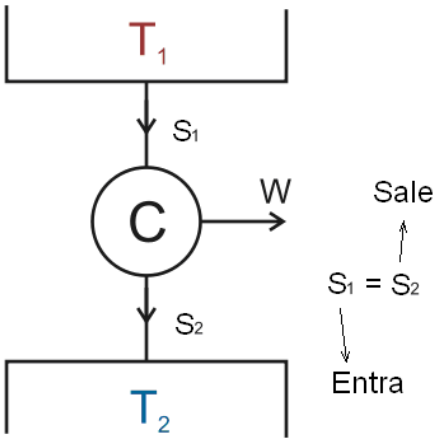
[Esteban E. Moya Morales]

Después de estos cálculos llegamos a la anterior igualdad formada por el término Q/T y que dice que lo que entra sigue siendo lo mismo al salir.

Pero si no es el calor, Q, ni la temperatura, T, ¿qué es Q/T?.

El calor dividido por la temperatura a la que fluye lo llamaron *ENTROPÍA, S.*

Una cierta entropía entra y la misma entropía sale:



$$S = \frac{Q}{T}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0;$$

$$S_2 - S_1 = 0;$$

$$\Delta S = 0$$

[Esteban E. Moya Morales]

O sea, <u>en una máquina ideal</u> se conserva la energía y también la entropía.

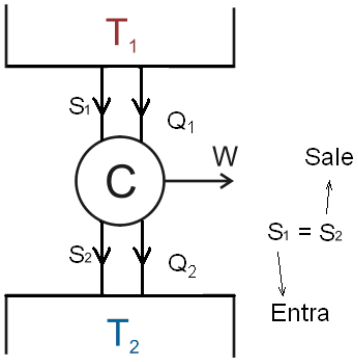
Pero, ¿y en una máquina real?

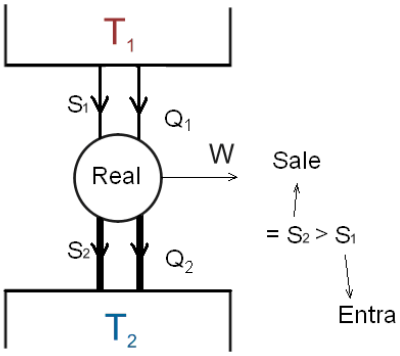
La máquina real, utilizando las mismas temperaturas que la de Carnot, produce menos trabajo, W, que la de Carnot y desprende más calor Q_2 debido a que hay rozamientos y perdidas inevitables de calor.

Por tanto, la entropía que sale en la máquina real ($S_2=Q_2/T_2$), es mayor que en la de Carnot, y teniendo en cuenta que $\Delta S = S_2-S_1$ podemos concluir que:

$\Delta S > 0$ en los procesos reales

Con lo que <u>en una máquina real</u> se crea entropía de la nada.





$\Delta S=0$

Máquina de Carnot

$\Delta S>0$

Máquina real

Podemos decir, aunando las conclusiones de las dos máquinas, que:

[Esteban E. Moya Morales]

$$\Delta S \geq 0$$

$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$
Para procesos reversibles. Máquina de Carnot.	Para procesos irreversibles o reales.

En una máquina real no hay procesos isotérmicos ni adiabáticos; hay rozamientos y pérdidas de calor.

Todas las máquinas reales "fabrican" entropía.

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

Si el calor sale de un cuerpo a la temperatura T, la entropía del cuerpo disminuye en Q / T.

Si el calor entra a la temperatura T, la entropía del cuerpo se incrementa en esa cantidad.

O sea, cuando un cuerpo libera calor, pierde entropía y cuando en un cuerpo entra calor gana entropía.

Mientras haya dos focos a distinta temperatura todo ira bien, pero si el foco caliente se enfría (se acaba el carbón, gasolina...), el foco caliente se enfriará hasta que $T_1=T_2$. Entonces no habrá flujo de entropía y el proceso se parará.

Siempre que circule calor o que un cuerpo esté más caliente que otro, aumentará la entropía y continuará aumentando hasta que no pueda suceder otra cosa, hasta el estado de equilibrio y entonces la entropía no aumentará más. Se alcanzará el estado de máxima entropía.

Si sumamos todos los valores Q/T de cada una de las etapas del ciclo de Carnot:

$$\frac{Q_1}{T_1}+0+\frac{-Q_2}{T_2}+0=0$$

O sea, en todo el ciclo de Carnot se cumple que:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i}=0$$

O, expresado con una integral:

$$\oint \frac{dQ}{T}=0 \quad \text{o bien} \quad \oint dS=0$$

Siendo el resultado independiente de la línea de evolución seguida por el sistema. **Sólo depende de los estados inicial y final, por lo que ΔS es una función de estado.**

Con lo dicho hasta ahora se tiene que ΔS≥0, que no es otra cosa que la expresión del **segundo principio de la termodinámica**.

Otro enunciado de esta ley es:

> *Es imposible construir una máquina de funcionamiento cíclico cuyo único resultado sea tomar calor de una fuente térmica y transformarlo en una cantidad equivalente de trabajo. O sea, que $Q_2=0$ y $\eta=1$.*

[Esteban E. Moya Morales]

En otras palabras, para conseguir que el calor se convierta en trabajo es imprescindible utilizar dos fuentes o manantiales térmicos de temperaturas distintas.

El Universo puede considerarse como un sistema aislado de energía constante y, por consiguiente, todos los cambios que ha tenido lugar en el Universo deben haber ocasionado una ganancia neta de entropía, aunque en partes aisladas del mismo hayan tenido lugar cambios que ocasionen una ganancia o pérdida de entropía a otro o ninguna variación en absoluto.

$$\Delta S_{Universo} \geq 0$$

Segundo Principio de la Termodinámica.

La segunda ley de la Termodinámica es otro *axioma*, es decir, no puede ser demostrado, pero su validez se encuentra ampliamente sustentada por la experiencia.

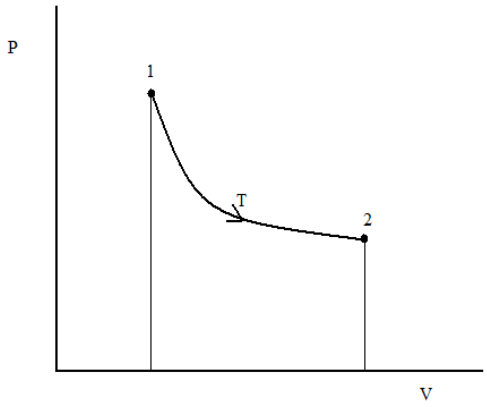
Ejemplo 1:

Calcula la variación de entropía cuando se calienta una masa de agua desde una temperatura a otra.

$$\Delta S = S_{Final} - S_{Inicial} = \int \frac{dQ}{T} = \int m \cdot C \cdot \frac{dT}{T} = m \cdot C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ejemplo 2:

Calcula la variación de entropía, ΔS, en el proceso



$$\Delta U = 0$$

$$dQ = P \cdot dV$$

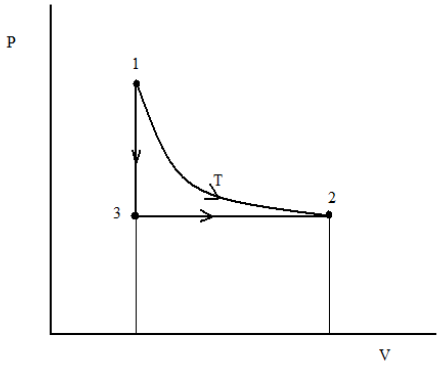
$$\Delta S = S_{Final} - S_{Inicial} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{P \cdot dV}{T}$$

$$\text{Como } P \cdot V = R \cdot T; \frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ejemplo 3:

Calcula la variación de entropía, ΔS, si cambias la trayectoria para llegar de 1 a 2 pasando por 3.



[Esteban E. Moya Morales]

$$\Delta S = C_V \cdot \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} + C_P \cdot \int_{T_3}^{T_2} \frac{dT}{T} = \underbrace{C_V \cdot \ln\left(\frac{T_3}{T_1} \cdot \frac{T_2}{T_3}\right)}_{0} + R \cdot \ln\frac{T_2}{T_3} = R \cdot \ln\frac{P \cdot V_2}{R} \cdot \frac{R}{P \cdot V_3}$$

$$\Delta S = R \cdot \ln\frac{V_2}{V_3} = R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$

PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

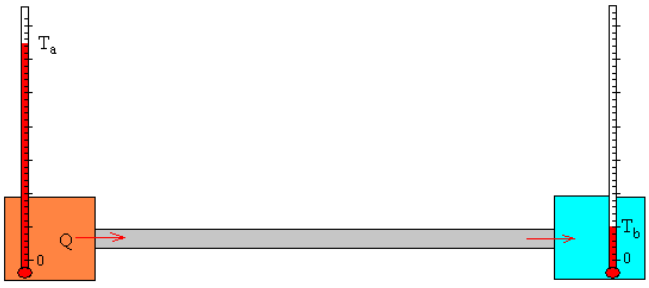
Se denominan ***procesos reversibles*** a aquellos que hacen evolucionar a un sistema termodinámico desde un estado de equilibrio inicial a otro nuevo estado de equilibrio final a través de infinitos estados de equilibrio.

Estos procesos son procesos ideales, ya que el tiempo necesario para que se establezcan esos infinitos estados de equilibrio intermedio sería infinito. Un proceso reversible es el ciclo de Carnot.

La variación de las variables de estado del sistema, entre uno de estos estados de equilibrio intermedio y el sucesivo es una variación infinitesimal, es decir, la diferencia que hay entre el valor de una de las variables en un estado y el siguiente es un infinitésimo.

En cambio, hay otros procesos, los llamados ***irreversibles***, que sólo está permitido que se realicen en un sólo sentido.

a) Cuando pongo en contacto dos cuerpos a distinta temperatura pasa calor del cuerpo caliente al más frío hasta que se alcanza el equilibrio pero, al juntar dos cuerpos que tienen la misma temperatura uno de ellos no pierde calor para cedérselo al otro volviendo así al estado inicial. Se dice que es un proceso irreversible.

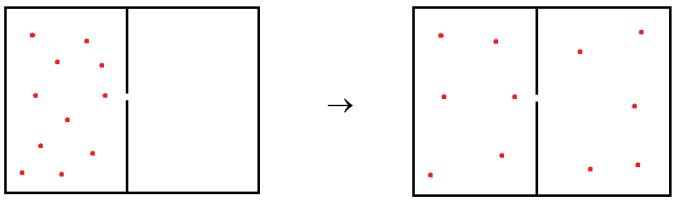


[Esteban E. Moya Morales]

$$\Delta Q = m \cdot C \cdot \Delta T$$

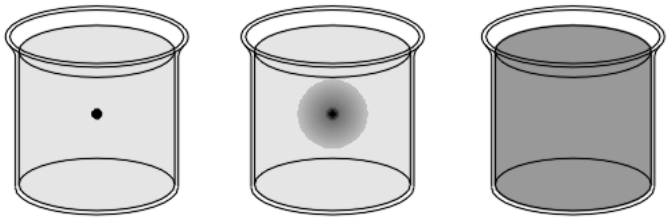
b) Cuando se introduce un gas en un recipiente separado en dos por un tabique y se le practica un orificio, las moléculas de gas empiezan a pasar de una parte a la otra hasta que se alcanza el equilibrio (difusión de un gas).

El caso contrario nunca ocurre.



Igual ocurre en la difusión de los líquidos.

También son procesos irreversibles.



c) Cuando se golpea una superficie con un martillo se produce una conversión de energía cinética en energía térmica. Este proceso también es irreversible.

¿Por qué en la Naturaleza sólo se dan los anteriores procesos en un solo sentido?

Todo es debido a la Segunda Ley de la Termodinámica.

Se darán todos los procesos que estén en concordancia con la expresión

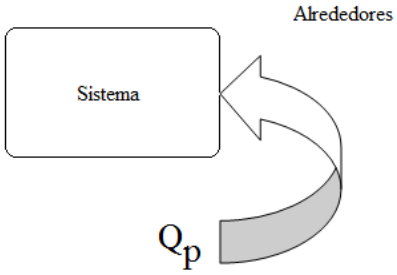
[Esteban E. Moya Morales]

$\Delta S_{Universo} \geq 0$

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Supongamos un sistema al que se le cede calor a presión constante, Q_p, desde los alrededores.

Los alrededores son el resto del Universo, con lo que se supone que no se produce en él cambio de la temperatura.



Según la segunda ley de la Termodinámica, la variación de entropía que experimenta los alrededores viene dado por:

$$dS_{Alrededores} = \frac{-dQ_p}{T}$$

(El signo negativo es debido a que en los alrededores se pierde calor)

Como todo el calor que cede los alrededores lo absorbe el sistema y, además, es un proceso a presión constante, podemos escribir:

$$\Delta S_{Alrededores} = \frac{-\Delta H_{Sistema}}{T}$$

[Esteban E. Moya Morales]

L a variación total de entropía, o sea, la variación de entropía del Universo será:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Alrededores} + \Delta S_{Sistema}$$

$$\Delta S_{Universo} = \frac{-\Delta H_{Sistema}}{T} + \Delta S_{Sistema}$$

Simultiplica mos por T

$$T \cdot \Delta S_{Universo} = \frac{-T \cdot \Delta H_{Sistema}}{T} + T \cdot \Delta S_{Sistema}$$

$$T \cdot \Delta S_{Universo} = -\Delta H_{Sistema} + T \cdot \Delta S_{Sistema}$$

Simultiplica mos por (-1):

$$-T \cdot \Delta S_{Universo} = \Delta H_{Sistema} - T \cdot \Delta S_{Sistema}$$

Vamos a definir una nueva función de estado llamada *Energía libre de Gibbs, G*:

$$G = H - T \cdot S$$

Es una función de estado ya que depende de otras funciones de estado.

$$\Delta G_{Sistema} = \Delta H_{Sistema} - T \cdot \Delta S_{Sistema}$$

La anterior expresión es válida cuando P y T son constantes, que son las condiciones que hemos impuesto desde el principio, aunque dado que ΔG sólo depende del estado inicial y final, esa será la condición, que los estados inicial y final deben tener las mismas condiciones de P y T.

Y también podremos poner:

$$\Delta G_{Sistema} = - T \cdot \Delta S_{Universo}$$

No olvidemos que hemos supuesto que el proceso se ha realizado a presión y temperatura constantes.

$$\Delta S_{Universo} = - \frac{\Delta G_{Sistema}}{T}$$

[Esteban E. Moya Morales]

Teniendo en cuenta la segunda ley de la Termodinámica que dice que $\Delta S_{Universo} \geq 0$ y gracias a ello se utiliza $\Delta S_{Universo}$ como criterio de espontaneidad, podemos utilizar $\Delta G_{Sistema}$ también como criterio de espontaneidad diciendo que si:

ΔGSistema < 0 el proceso tenderá a darse o será espontáneo.

ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ

Cuando hablamos de la energía libre de Gibbs supusimos que el calor era transferido por una trayectoria a presión constante, pero sabemos que existe otra posibilidad de transferir calor, que es a volumen constante, para la cual $Q_V=\Delta U$.

Siguiendo igual camino que con G podemos llegar a las siguientes expresiones:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Alrededores} + \Delta S_{Sistema}$$

$$\Delta S_{Universo} = \frac{-\Delta U_{Sistema}}{T} + \Delta S_{Sistema}$$

$$\text{Simultiplica mos por T}$$

$$T\cdot\Delta S_{Universo} = \frac{-T\cdot\Delta U_{Sistema}}{T} + T\cdot\Delta S_{Sistema}$$

$$T\cdot\Delta S_{Universo} = -\Delta U_{Sistema} + T\cdot\Delta S_{Sistema}$$

$$\text{Simultiplica mos por (-1):}$$

$$-T\cdot\Delta S_{Universo} = \Delta U_{Sistema} - T\cdot\Delta S_{Sistema}$$

Vamos a definir una nueva función de estado llamada *Energía libre de Helmholtz, A*:

$$A = U - T\cdot S$$

Es una función de estado ya que depende de otras funciones de estado.

[Esteban E. Moya Morales]

$$\Delta A_{Sistema} = \Delta U_{Sistema} - T \cdot \Delta S_{Sistema}$$

Siguiendo el mismo razonamiento que para ΔG, podemos afirmar que la Energía libre de Helmholtz es válida cuando el volumen y la temperatura son constantes.

Igual que con ΔG, la Energía libre de Helmholtz, ΔA, puede ser empleada como criterio de espontaneidad, siendo un proceso espontáneo cuando

$$\Delta A_{Sistema} < 0 \quad (V,T \text{ constantes})$$

Hemos obtenido dos criterios de espontaneidad que dependen exclusivamente de las propiedades del sistema, independientemente de los alrededores.

DEPENDENCIA DE ΔG CON LA TEMPERATURA.

ECUACIÓN DE GIBBS-HELMHOLTZ.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Si dividimos por T:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$$

Ahora vamos a utilizar una propiedad de las derivadas:

$$\partial\left(\frac{a}{b}\right)=\frac{\partial a\cdot b-\partial b\cdot a}{b^2}$$

Siutilizamos la anterior propiedad para la siguiente derivada :

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}=\frac{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)\cdot T-\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)\cdot \Delta G}{T^2}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}=\frac{-\Delta S\cdot T-\Delta G}{T^2}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}==\frac{-(\Delta S\cdot T+\Delta G)}{T^2}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}=-\frac{\Delta H}{T^2}$$

Ecuación de Gibbs - Helmholtz

$$\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)=-\frac{\Delta H}{T^2}\cdot\partial T$$

Si integramos la expresión anterior entre las temperaturas T_1 y T_2:

Para hacer esto debemos considerar ΔH constante, pero ¡ésta depende de la temperatura!.

En el caso de la termodinámica asociada a los procesos del cuerpo humano, en el intervalo comprendido entre los 25ºC (a la cual se encuentran tabuladas las propiedades termodinámicas) y los 37ºC (temperatura corporal) es lo suficientemente pequeño como para que podamos considerar ΔH constante.

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)=-\Delta H\cdot\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}$$

$$\left[\frac{\Delta G}{T}\right]_{T_1}^{T_2}=-\Delta H\cdot\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2}-\frac{\Delta G_1}{T_1}=\Delta H\cdot\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

[Esteban E. Moya Morales]

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA Y LA DIRECCIÓN DEL TIEMPO

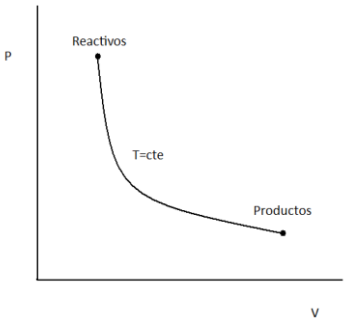
Hay quien cree que la Segunda Ley de la Termodinámica define la dirección del curso del tiempo.

Si observamos una película del choque entre dos átomos, no podríamos decir en qué dirección nos han presentado la película, si hacia adelante o hacia atrás.

En cambio, si vemos una película donde se deja caer una pelota desde una torre, si viéramos que los botes se hacen cada vez más grandes diríamos que la dirección de la película es hacia atrás y si se hacen más pequeños diríamos que es hacia adelante.

Pues bien, lo que realmente pasa es que la energía de la pelota se convierte en calor y ese calor se invierte en aumentar la entropía del Universo y de acuerdo con la II Ley de la Termodinámica ese es el sentido correcto del paso del tiempo, aquel que haga aumentar la S del Universo.

LA ENERGÍA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO



Supongamos la reacción en estado de equilibrio que se lleva a cabo a temperatura constante:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

Para calcular $\Delta G_{reacción}$ partimos de la base que G es una función de estado:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Sigma G_{productos} - \Sigma G_{reactivos}$$

Lo que debemos hacer ahora es encontrar una expresión para G

$$\underline{\mathbf{G = H - T{\cdot}S}} \rightarrow dG = dH - T{\cdot}dS - S{\cdot}dT$$

$$\underline{\mathbf{H = U + P{\cdot}V}} \rightarrow dH = dU + P{\cdot}dV + V{\cdot}dP$$

Sustituyendo la segunda en la primera:

$$dG = dU + P{\cdot}dV + V{\cdot}dP - T{\cdot}dS - S{\cdot}dT$$

Teniendo en cuenta que $\underline{\mathbf{dU = dQ - P{\cdot}dV}}$

$$dG = dQ - P{\cdot}dV + P{\cdot}dV + V{\cdot}dP - T{\cdot}dS - S{\cdot}dT$$

[Esteban E. Moya Morales]

También tenemos que **$\underline{dQ = T \cdot dS}$**

$$dG = T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

Si la reacción se lleva a cabo a temperatura constante dT=0

$$dG = V \cdot dP$$

Si hablamos de gases podemos sustituir V por su equivalente:

$$dG = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \cdot dP$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = n \cdot R \cdot T \cdot \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$G_2 - G_1 = \Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{Si } P_1 = 1\,\text{atm}$$

$$G_2 - G^0 = \Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln P_2$$

Con lo que

$$G_i = G_i^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln P_i$$

La anterior expresión representa la energía libre de Gibbs de una sustancia en unas determinadas condiciones de presión y temperatura.

Ya tenemos una expresión para sustituir en $\Delta G_{reacción}$:

$$\Delta G = \Sigma G_{Productos} - \Sigma G_{Reactivos}$$

$$\Delta G = c \cdot G_C^0 + \Delta G = c \cdot G_C^0 + c \cdot R \cdot T \cdot \ln P_C + d \cdot G_D^0 + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P_D - a \cdot G_A^0 + a \cdot R \cdot T \cdot \ln P_A - b \cdot G_B^0 + b \cdot R \cdot T \cdot \ln P_B + b \cdot R \cdot T \cdot \ln P_B$$

Reordenando :

$$\Delta G = \underbrace{c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - a \cdot G_A^0 - b \cdot G_B^0}_{\underbrace{\Delta G^0}_{\text{Variacion de energía libre cuando reactivos y productos están en estado estandar.}}} + \underbrace{c \cdot R \cdot T \cdot \ln P_C + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P_D - a \cdot R \cdot T \cdot \ln P_A - b \cdot R \cdot T \cdot \ln P_B}_{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)}$$

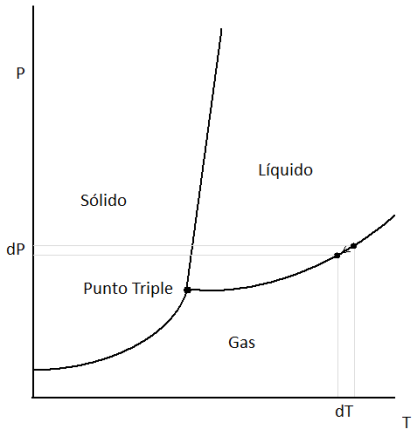
Cuando la reacción está en equilibrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

[Esteban E. Moya Morales]

ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Supongamos que una sustancia se encuentra en un punto de la línea de equilibrio L-G



En esta circunstancia, al existir un equilibrio entre las dos fases se tiene que:

$$\Delta G=0$$

$$G_L-G_G=0$$

$$G_L=G_G$$

Si realizamos un desplazamiento infinitesimal por la curva L-G realizando una variación infinitesimal de la presión, dP, se tiene que:

$$dG_L=dG_G$$

Teniendo en cuenta que $dG = V\cdot dP - S\cdot dT$

$$V_L\cdot dP - S_L\cdot dT = V_G\cdot dP - S_G\cdot dT$$

Si reagrupamos:

$$(V_G - V_L)\cdot dP = (S_G - S_L)\cdot dT$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\text{Como } \Delta S=\frac{\Delta H}{T}$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\cdot\Delta V}$$

Ecuación de Clapeyron

(Válida para la vaporización y sublimación)

Cuando hablamos del equilibrio L-G:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\cdot\Delta V}$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\cdot(V_G-V_L)}$$

V_L se puede despreciar frente a V_G

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\cdot V_G}$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\cdot\frac{R\cdot T}{P}}$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{P\cdot\Delta H}{R\cdot T^2}$$ Ecuación de Claussius - Clapeyron

$$\frac{dP}{P}=\frac{\Delta H}{R}\cdot\frac{dT}{T^2}$$

Si integramos :

$$\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{P}=\frac{\Delta H}{R}\cdot\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\frac{P_2}{P_1}=-\frac{\Delta H}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

La ecuación de Claussius-Clapeyron **sólo** es aplicable **para obtener la presión de vapor de un sólido o un líquido a una cierta temperatura**, conocido otro punto de equilibrio entre las fases. Esto es así porque para llegar a esta expresión desde la ecuación de Clapeyron se hace la aproximación de despreciar el volumen molar del sólido o del líquido frente al del gas, que además se supone de comportamiento ideal.

Aquí se ha supuesto que ΔH es independiente de la temperatura, por lo que esta expresión no es válida cuando la diferencia entre las temperaturas es muy grande.

REGLA DE TROUTON

En 1884, Trouton descubrió que para la mayoría de los líquidos, la relación entre la entalpía de vaporización y su temperatura de ebullición:

$$\frac{\Delta H_V}{T_{ebullición}}=\Delta S_v=21\frac{cal}{K\cdot mol}=87\frac{J}{K\cdot mol}$$

Sólo funciona para sustancias que no estén fuertemente asociadas en estado líquido ni que formen enlaces intermoleculares como el agua, alcoholes…

[Esteban E. Moya Morales]