

Resumen y Guía: Termodinámica — Leyes Fundamentales

Principios, Ciclos y Entropía

Martín Ibáñez

Índice

1. Parte 1 — Resumen Conceptual	2
1.1. Conceptos Fundamentales	2
1.2. Ley Cero	2
1.3. Primera Ley de la Termodinámica	2
1.4. Procesos Especiales para Gas Ideal	3
1.5. Segunda Ley de la Termodinámica	3
1.6. Ciclo de Carnot	3
1.7. Entropía	4
1.8. Tercera Ley	4
1.9. Energía Libre de Gibbs	4
2. Parte 2 — Fórmulas y Definiciones Clave	5
3. Parte 3 — Ejercicios Resueltos Paso a Paso	6

Parte 1 — Resumen Conceptual

Conceptos Fundamentales

Sistema Termodinámico

Un **sistema termodinámico** es una porción del universo que se aísla para su estudio. El **entorno** es todo lo externo. La **frontera** puede ser real o imaginaria, fija o móvil, diatérmica (permite calor) o adiabática (no permite calor).

Estado y Equilibrio

El **estado** de un sistema se define por sus propiedades macroscópicas (p , V , T). Un sistema está en **equilibrio termodinámico** cuando sus propiedades no cambian espontáneamente. Un **proceso** es la evolución entre estados.

Ley Cero

Ley Cero

Si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí. Esta ley establece la **temperatura** como propiedad fundamental y permite la medición con termómetros.

Primera Ley de la Termodinámica

Primera Ley

$$\Delta U = Q - W$$

Convención de signos:

- $Q > 0$: calor **absorbido** por el sistema
- $Q < 0$: calor **cedido** por el sistema
- $W > 0$: trabajo **realizado por** el sistema
- $W < 0$: trabajo **realizado sobre** el sistema

U es la energía interna, función de estado. Para gas ideal, U depende solo de T : $\Delta U = nC_V\Delta T$.

Procesos Especiales para Gas Ideal

Procesos con Gas Ideal

- **Isotérmico** (T constante): $\Delta U = 0$, $Q = W$, $W = nRT \ln(V_2/V_1)$
- **Isobárico** (p constante): $W = p\Delta V$, $Q = nC_p\Delta T$, $\Delta U = nC_V\Delta T$
- **Isocórico** (V constante): $W = 0$, $Q = \Delta U = nC_V\Delta T$
- **Adiabático** ($Q = 0$): $\Delta U = -W$, $pV^\gamma = \text{constante}$, $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$

Relación de Mayer: $C_p - C_V = R$. Para gas monoatómico: $C_V = \frac{3}{2}R$, $C_p = \frac{5}{2}R$.
Para diatómico: $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_p = \frac{7}{2}R$.

Segunda Ley de la Termodinámica

Enunciados de la Segunda Ley

- **Kelvin-Planck**: Es imposible construir una máquina térmica que convierta todo el calor absorbido en trabajo sin ceder calor al entorno.
- **Clausius**: Es imposible construir un refrigerador que transfiera calor de un cuerpo frío a uno caliente sin trabajo externo.

Ciclo de Carnot

Ciclo de Carnot

Ciclo reversible formado por dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos.

- Isotérmico a T_h : absorción de Q_h
- Adiabático: enfriamiento a T_c
- Isotérmico a T_c : cesión de Q_c
- Adiabático: calentamiento a T_h

Eficiencia: $\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ Es la máxima eficiencia posible para cualquier máquina que opere entre T_h y T_c .

Entropía

Entropía

La entropía S es una función de estado definida por:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Para un proceso irreversible: $\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$ (principio de aumento de entropía).

Para gas ideal:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Interpretación estadística (Boltzmann): $S = k_B \ln \Omega$, donde Ω es el número de microestados.

Tercera Ley

Tercera Ley

La entropía de un cristal perfecto tiende a cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Energía Libre de Gibbs

Energía Libre de Gibbs

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

A presión y temperatura constantes, una reacción es espontánea si $\Delta G < 0$, en equilibrio si $\Delta G = 0$, y no espontánea si $\Delta G > 0$.

Parte 2 — Fórmulas y Definiciones Clave

Tabla de Fórmulas Esenciales

Concepto	Fórmula
Primera ley	$\Delta U = Q - W$
Gas ideal	$pV = nRT, \quad \Delta U = nC_V \Delta T$
Relación de Mayer	$C_p - C_V = R$
Trabajo isotérmico	$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
Trabajo isobárico	$W = p\Delta V = nR\Delta T$
Trabajo adiabático	$W = -\Delta U = -nC_V \Delta T$
Eficiencia de Carnot	$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$
Variación de entropía	$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
Ciclo de Otto	$\eta = 1 - r^{1-\gamma}, \quad r = V_1/V_2$
Gibbs (espontaneidad)	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Resumen de Procesos para Gas Ideal

Proceso	Q	W	ΔU
Isotérmico	$nRT \ln(V_2/V_1)$	$nRT \ln(V_2/V_1)$	0
Isobárico	$nC_p \Delta T$	$p\Delta V$	$nC_V \Delta T$
Isocórico	$nC_V \Delta T$	0	$nC_V \Delta T$
Adiabático	0	$-nC_V \Delta T$	$nC_V \Delta T$

Parte 3 — Ejercicios Resueltos Paso a Paso

Nivel Escolar/Introductorio

Ejercicio 1: Aplicación directa de Primera Ley

Enunciado: Un gas ideal absorbe 500 J de calor y realiza 200 J de trabajo. Calcular la variación de energía interna ΔU .

Ley/Principio aplicado: Primera ley de la termodinámica ($\Delta U = Q - W$).

Solución:

Paso 1: Identificar signos: $Q = +500$ J (absorbido), $W = +200$ J (realizado por el sistema).

Paso 2: Aplicar $\Delta U = Q - W = 500 - 200$.

Paso 3: Calcular: $\Delta U = 300$ J.

Resultado: $\Delta U = 300$ J

Interpretación física: La energía interna aumentó en 300 J, parte del calor se convirtió en trabajo y parte aumentó la energía del sistema.

Ejercicio 2: Proceso isobárico con gas ideal

Enunciado: 2 moles de gas ideal monoatómico a 300 K se expanden isobáricamente hasta duplicar su volumen. Calcular Q , W y ΔU . Usar $C_p = 5R/2$.

Ley/Principio aplicado: Primera ley y propiedades de gas ideal en proceso isobárico.

Solución:

Paso 1: Datos: $n = 2$, $T_1 = 300$ K, $V_2 = 2V_1$, proceso isobárico $\Rightarrow p$ constante, $C_p = 5R/2$, $R = 8,314$ J/mol · K.

Paso 2: Calcular T_2 : $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 300 \cdot 2 = 600$ K.

Paso 3: $\Delta T = 300$ K.

Paso 4: $\Delta U = nC_V \Delta T$. Para gas monoatómico, $C_V = C_p - R = \frac{5}{2}R - R = \frac{3}{2}R$. $\Delta U = 2 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot 300 = 3 \cdot 8,314 \cdot 300 = 7482,6$ J.

Paso 5: $W = p\Delta V = nR\Delta T = 2 \cdot 8,314 \cdot 300 = 4988,4$ J.

Paso 6: $Q = \Delta U + W = 7482,6 + 4988,4 = 12471$ J. O directamente $Q = nC_p \Delta T = 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot 300 = 5 \cdot 8,314 \cdot 300 = 12471$ J.

Resultado: $Q = 12471$ J, $W = 4988,4$ J, $\Delta U = 7482,6$ J

Interpretación física: En proceso isobárico, parte del calor aumenta la temperatura y parte se usa para realizar trabajo.

Ejercicio 3: Motor de Carnot

Enunciado: Un motor de Carnot opera entre 500 K y 300 K. Calcular la eficiencia y el trabajo realizado por cada 1000 J absorbidos.

Ley/Principio aplicado: Eficiencia de Carnot.

Solución:

Paso 1: $\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{300}{500} = 1 - 0,6 = 0,4$

Paso 2: $\eta = \frac{W}{Q_h} \Rightarrow W = \eta Q_h = 0,4 \times 1000 = 400 \text{ J}$

Resultado: $\eta = 0,4 = 40 \%, W = 400 \text{ J}$

Interpretación física: Solo el 40

Ejercicio 4: Variación de entropía en calentamiento de agua

Enunciado: Calcular ΔS cuando 1 kg de agua a 0°C recibe calor hasta llegar a 100°C a presión constante. (C_p agua = $4186 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$)

Ley/Principio aplicado: Definición de entropía para proceso reversible a presión constante.

Solución:

Paso 1: $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$. A presión constante, $\delta Q = mC_p dT$.

Paso 2: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC_p}{T} dT = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

Paso 3: $m = 1 \text{ kg}$, $C_p = 4186$, $T_1 = 273 \text{ K}$, $T_2 = 373 \text{ K}$.

Paso 4: $\Delta S = 1 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{373}{273} = 4186 \cdot \ln(1,3663)$

Paso 5: $\ln(1,3663) \approx 0,312$, $\Delta S \approx 4186 \cdot 0,312 = 1306 \text{ J/K}$

Resultado: $\Delta S \approx 1306 \text{ J/K}$

Interpretación física: La entropía aumenta porque el sistema pasa a un estado más desordenado (mayor temperatura).

Nivel Universitario

Ejercicio 5: Ciclo completo con gas ideal

Enunciado: 1 mol de gas ideal monoatómico ($C_V = 3R/2$) se somete a un ciclo:

1. Expansión isotérmica a $T = 400$ K desde V_1 hasta $2V_1$
2. Compresión isobárica hasta el volumen original V_1
3. Proceso isocórico hasta la temperatura inicial $T = 400$ K

Calcular Q , W , ΔU y η para el ciclo.

Ley/Principio aplicado: Primera ley en cada proceso.

Solución:

Paso 1: Proceso 1→2 (isotérmico): $\Delta U_{12} = 0$, $W_{12} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot R \cdot 400 \cdot \ln 2 = 400R \ln 2$, $Q_{12} = W_{12} = 400R \ln 2$

Paso 2: Proceso 2→3 (isobárico): En 2: $p_2 V_2 = nRT \Rightarrow p_2 = \frac{nRT}{V_2} = \frac{R \cdot 400}{2V_1} = \frac{200R}{V_1}$ En 3: $V_3 = V_1$, $p_3 = p_2 = \frac{200R}{V_1}$, $T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{200R/V_1 \cdot V_1}{R} = 200$ K $\Delta T = 200 - 400 = -200$ K $W_{23} = p_2 \Delta V = \frac{200R}{V_1} \cdot (V_1 - 2V_1) = \frac{200R}{V_1} \cdot (-V_1) = -200R$ $\Delta U_{23} = nC_V \Delta T = 1 \cdot \frac{3}{2}R \cdot (-200) = -300R$ $Q_{23} = \Delta U_{23} + W_{23} = -300R + (-200R) = -500R$

Paso 3: Proceso 3→1 (isocórico): $W_{31} = 0$, $\Delta T = 400 - 200 = 200$ K $\Delta U_{31} = nC_V \Delta T = \frac{3}{2}R \cdot 200 = 300R$ $Q_{31} = \Delta U_{31} = 300R$

Paso 4: Totales del ciclo: $\Delta U_{\text{ciclo}} = 0 + (-300R) + 300R = 0$ (correcto) $W_{\text{ciclo}} = 400R \ln 2 + (-200R) + 0 = R(400 \ln 2 - 200)$ $Q_{\text{ciclo}} = 400R \ln 2 + (-500R) + 300R = R(400 \ln 2 - 200) = W_{\text{ciclo}}$

Paso 5: Eficiencia: $\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{absorbido}}}$ Calor absorbido: $Q_{\text{abs}} = Q_{12} + Q_{31} = 400R \ln 2 + 300R = R(400 \ln 2 + 300)$ $\eta = \frac{R(400 \ln 2 - 200)}{R(400 \ln 2 + 300)} = \frac{400 \ln 2 - 200}{400 \ln 2 + 300} \ln 2 \approx 0,693$, $400 \ln 2 \approx 277,2$
 $\eta \approx \frac{277,2 - 200}{277,2 + 300} = \frac{77,2}{577,2} \approx 0,134 = 13,4 \%$

Resultado: $Q_{\text{ciclo}} = R(400 \ln 2 - 200)$, $W_{\text{ciclo}} = R(400 \ln 2 - 200)$, $\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$, $\eta \approx 13,4 \%$

Interpretación física: La eficiencia es baja porque el ciclo no es de Carnot; hay irreversibilidades internas.

Ejercicio 6: Entropía en ciclo

Enunciado: Calcular la variación de entropía en la expansión isotérmica del ejercicio anterior. Verificar que $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0$.

Ley/Principio aplicado: Definición de entropía.

Solución:

Paso 1: Proceso isotérmico reversible 1→2: $\Delta S_{12} = \frac{Q_{12}}{T} = \frac{400R \ln 2}{400} = R \ln 2$

Paso 2: Proceso isobárico 2→3: $\Delta S_{23} = \int \frac{\delta Q}{T} = nC_p \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 \cdot \frac{5}{2}R \ln \frac{200}{400} = \frac{5}{2}R \ln(0,5) = -\frac{5}{2}R \ln 2$

Paso 3: Proceso isocórico 3→1: $\Delta S_{31} = \int \frac{\delta Q}{T} = nC_V \ln \frac{T_1}{T_3} = \frac{3}{2}R \ln \frac{400}{200} = \frac{3}{2}R \ln 2$

Paso 4: Suma: $\Delta S_{\text{ciclo}} = R \ln 2 - \frac{5}{2}R \ln 2 + \frac{3}{2}R \ln 2 = R \ln 2(1 - \frac{5}{2} + \frac{3}{2}) = R \ln 2(0) = 0$

Resultado: $\Delta S_{12} = R \ln 2, \Delta S_{\text{ciclo}} = 0$

Interpretación física: La entropía es función de estado, por lo que su variación en un ciclo es cero.

Ejercicio 7: ΔS para gas ideal

Enunciado: Un gas ideal diatómico ($C_V = 5R/2$) pasa de ($T_1 = 300$ K, $V_1 = 10$ L) a ($T_2 = 600$ K, $V_2 = 40$ L). Calcular ΔS con la fórmula de gas ideal.

Ley/Principio aplicado: Fórmula de entropía para gas ideal.

Solución:

Paso 1: $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

Paso 2: Necesitamos n . Usamos $pV = nRT$. No tenemos p , pero podemos usar la relación de estado. Como no cambia la cantidad de gas, podemos calcular con cualquier estado. Pero la fórmula no requiere n explícito si usamos los datos. La fórmula es correcta así. Suponiendo $n = 1$ mol: $C_V = \frac{5}{2}R$, $R = 8,314$ J/mol · K.

Paso 3: $\Delta S = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{600}{300} + 1 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{40}{10}$

Paso 4: $\ln(600/300) = \ln 2 \approx 0,693$, $\ln(40/10) = \ln 4 \approx 1,386$

Paso 5: $\Delta S = \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot 0,693 + 8,314 \cdot 1,386$

Paso 6: $= 20,785 \cdot 0,693 + 8,314 \cdot 1,386 = 14,404 + 11,523 = 25,927$ J/K

Resultado: $\Delta S \approx 25,93$ J/K

Interpretación física: La entropía aumenta debido al aumento de temperatura y de volumen (mayor desorden).

Ejercicio 8: Ciclo de Otto

Enunciado: En un ciclo de Otto idealizado (motor de gasolina), el volumen de compresión es $r = 8$ y $\gamma = 1,4$. Calcular la eficiencia térmica $\eta = 1 - r^{1-\gamma}$.

Ley/Principio aplicado: Eficiencia de ciclo Otto.

Solución:

Paso 1: $\eta = 1 - r^{1-\gamma} = 1 - 8^{1-1,4} = 1 - 8^{-0,4}$

Paso 2: $8^{-0,4} = \frac{1}{8^{0,4}} = \frac{1}{8^{0,4}} = e^{0,4 \ln 8} = e^{0,4 \cdot 2,07944} = e^{0,83178} \approx 2,297$

Paso 3: $\eta = 1 - \frac{1}{2,297} = 1 - 0,4353 = 0,5647$

Resultado: $\eta \approx 56,5$ %

Interpretación física: Mayor relación de compresión r aumenta la eficiencia, pero hay límites prácticos por la detonación del combustible.

Ejercicio 9: Aumento de entropía del universo

Enunciado: Demostrar que $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ para una transferencia irreversible de calor Q entre dos reservorios a T_h y T_c ($T_h > T_c$).

Ley/Principio aplicado: Segunda ley y definición de entropía.

Solución:

Paso 1: El proceso es irreversible: el calor Q fluye espontáneamente del reservorio caliente al frío.

Paso 2: Para calcular el cambio de entropía, debemos encontrar un proceso reversible equivalente para cada reservorio.

Paso 3: Reservorio caliente: cede calor Q a temperatura constante T_h . En un proceso reversible, cedería Q a T_h , por lo que $\Delta S_h = -\frac{Q}{T_h}$.

Paso 4: Reservorio frío: recibe calor Q a temperatura constante T_c . En un proceso reversible, recibiría Q a T_c , por lo que $\Delta S_c = +\frac{Q}{T_c}$.

Paso 5: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_h + \Delta S_c = -\frac{Q}{T_h} + \frac{Q}{T_c} = Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right)$

Paso 6: Como $T_h > T_c$, $\frac{1}{T_c} > \frac{1}{T_h}$, entonces $\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} > 0$ y $Q > 0$, por lo tanto $\Delta S_{\text{universo}} > 0$.

Resultado: $\Delta S_{\text{universo}} = Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) > 0$

Interpretación física: La transferencia irreversible de calor aumenta la entropía total, consistente con la segunda ley.

Ejercicio 10: Energía libre de Gibbs y espontaneidad

Enunciado: Para una reacción química, $\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S = -163 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ a $T = 298 \text{ K}$. Calcular ΔG y determinar si la reacción es espontánea.

Ley/Principio aplicado: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ como criterio de espontaneidad.

Solución:

Paso 1: Identificar unidades: $\Delta H = -286000 \text{ J/mol}$, $\Delta S = -163 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $T = 298 \text{ K}$.

Paso 2: Calcular $T\Delta S = 298 \times (-163) = -48574 \text{ J/mol}$.

Paso 3: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -286000 - (-48574) = -286000 + 48574 = -237426 \text{ J/mol}$.

Paso 4: $\Delta G = -237,4 \text{ kJ/mol}$.

Resultado: $\Delta G = -237,4 \text{ kJ/mol}$

Interpretación física: $\Delta G < 0$ indica que la reacción es espontánea a 298 K. A pesar de la disminución de entropía ($\Delta S < 0$), la gran disminución de entalpía ($\Delta H < 0$) domina.