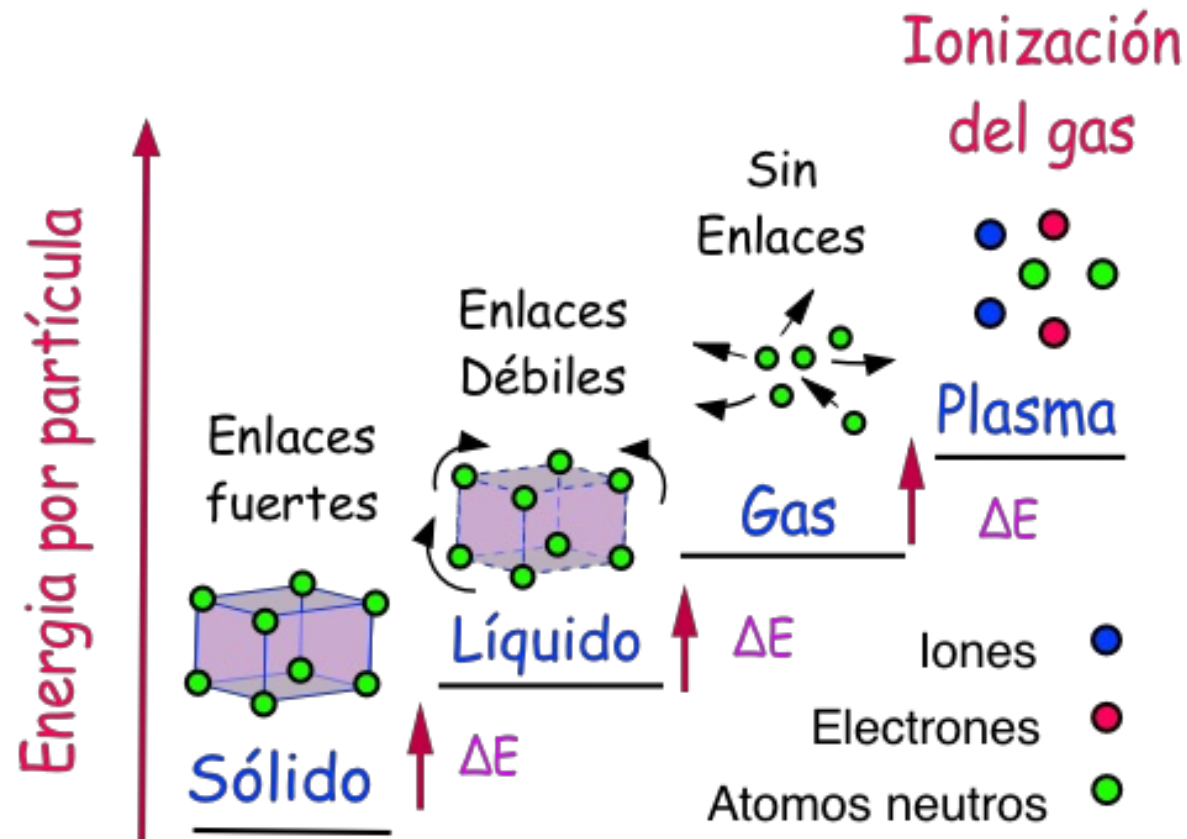
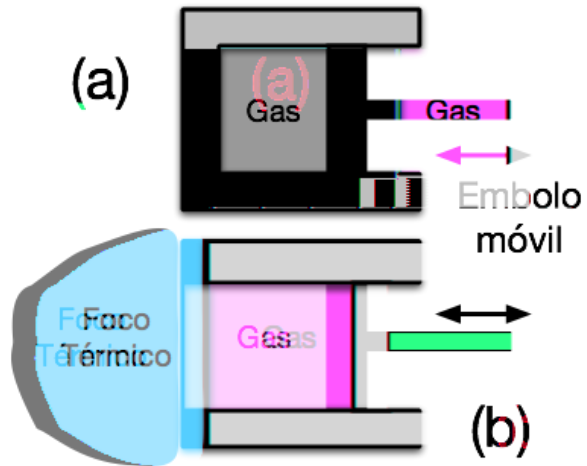


# Estados de agregación de la materia (fases)



- Sólidos, básicamente indeformables (sólido rígido en mecánica)  $\rho_o(T)$
- Líquidos incompresibles  $\rho_o(T, p)$  pero  $\Delta\rho_o/\Delta p \simeq 0$
- Gases compresibles  $\rho_o(T, p)$

Idealmente podemos aislar un sistema material del resto del universo con el que interactúa mediante paredes o fronteras que lo delimitan. A través de dichas paredes el sistema intercambia materia y/o energía con su entorno exterior.



Sistemas {

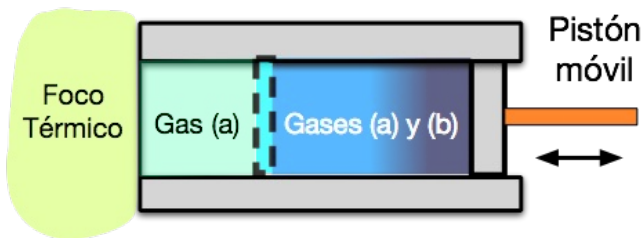
- Aislados
- Cerrados
- Abiertos

Interacción {

- Mecánica.
- Térmica
- Química o material.

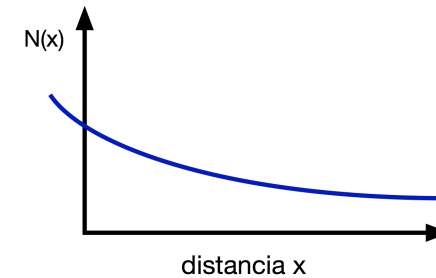
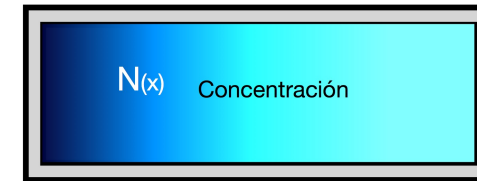
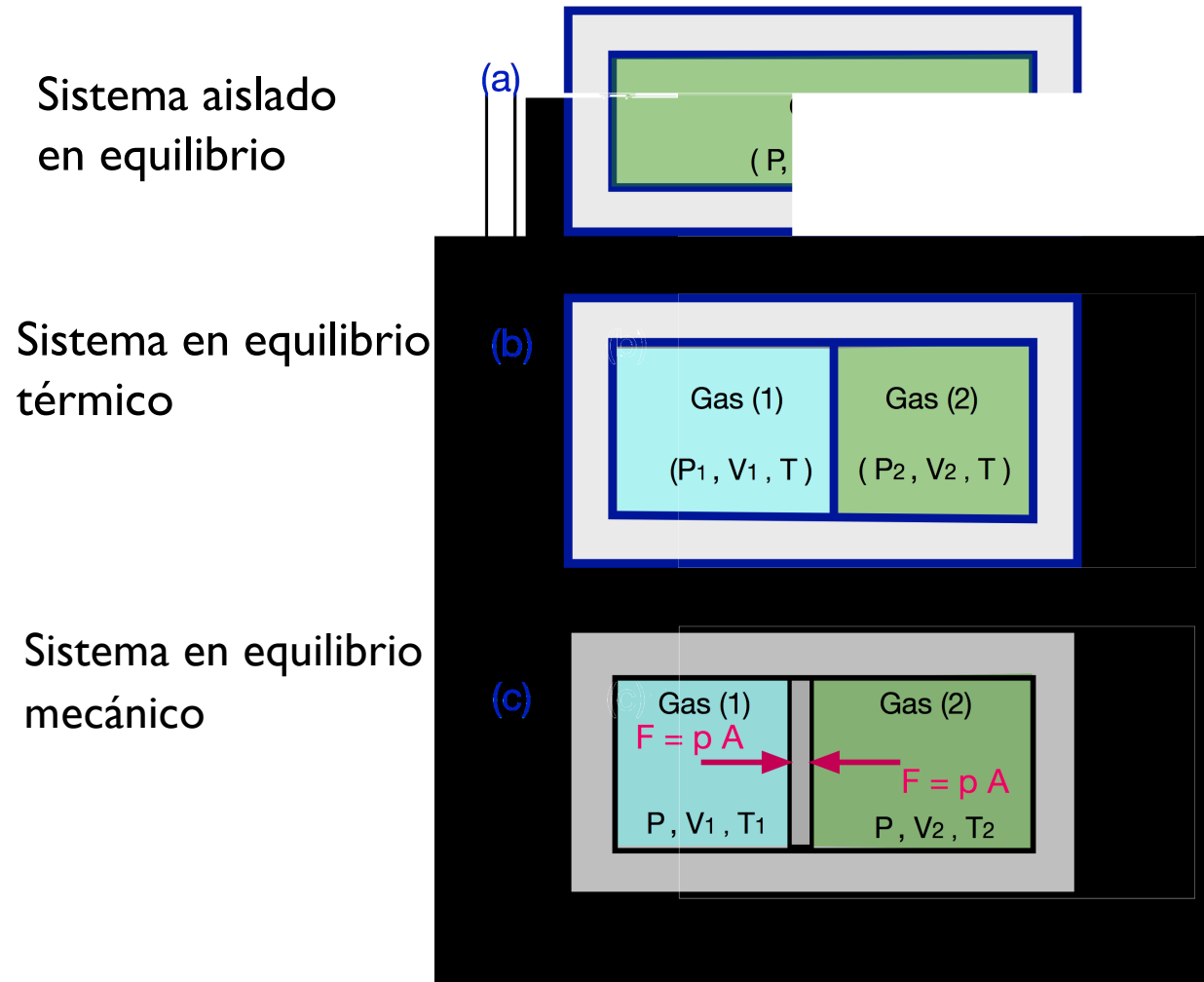
Paredes {

- Adiabática (aisla térmicamente).
- Diatérmica (permite la interacción térmica).
- Membranas o paredes porosas.



**Postulado:** El *estado termodinámico* de un sistema puede caracterizarse mediante los valores de un *conjunto finito* de magnitudes macroscópicas o variables termodinámicas independientes  $x_1, x_2, \dots, x_N$  que denominaremos *variables de estado*.

**Sistema aislado:** Si un sistema se encuentra *aislado* (encerrado por paredes adiabáticas fijas) al cabo de cierto tiempo alcanza un *equilibrio termodinámico* donde los valores de sus *variables de estado* son constante en el tiempo y uniformes. Una vez alcanzado dicho equilibrio el sistema no lo abandona espontáneamente.



### Equilibrio

- Mecánico
- Térmico
- Químico

### Variables termodinámicas

- Extensivas
- Intensivas
- Variables de estado

## Funciones de estado

- Dependen de las variables de estado y toman un valor **UNICO** en cada estado de equilibrio.

$$\left. \begin{array}{l} x_1, x_2, \dots, x_N \\ U(x_1, x_2, \dots, x_N) \end{array} \right\} \text{ Sistema hidrostático } \left\{ \begin{array}{l} p, V, T, N \\ U = U(p, V, T, N) \end{array} \right.$$

**Postulado:** Existe una ecuación constitutiva del medio (sistema) que llamaremos ecuación de estado –que es desconocida en principio- de depende de las variables de estado y que relaciona todos sus estados de equilibrio

## Ecuaciones de estado

- Dependen de las variables de estado (var. independientes)
- Relacionan los *estados de equilibrio* exclusivamente
- Ejemplos

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

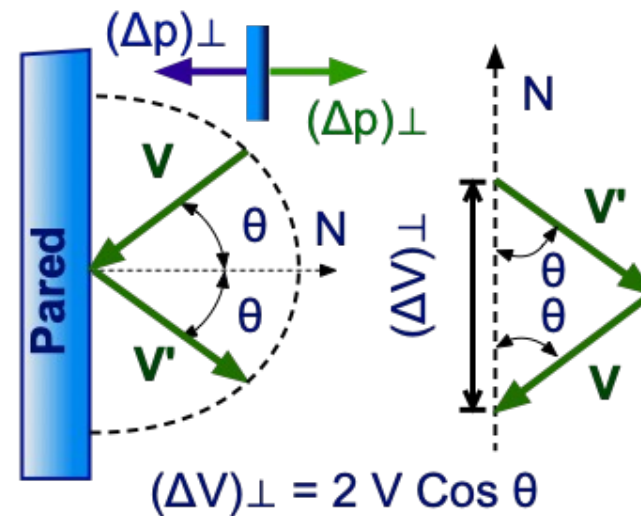
- No hay una expresión válida para todos los estados de la materia
- Expresiones aproximadas que se deducen mediante teoría cinética y/o mecánica estadística

# La ecuación de estado del gas ideal

$$E_c = \sum_{i=1}^N m_o \frac{v_i^2}{2} = (m_o N) \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \right) = M \frac{\langle v^2 \rangle}{2}$$

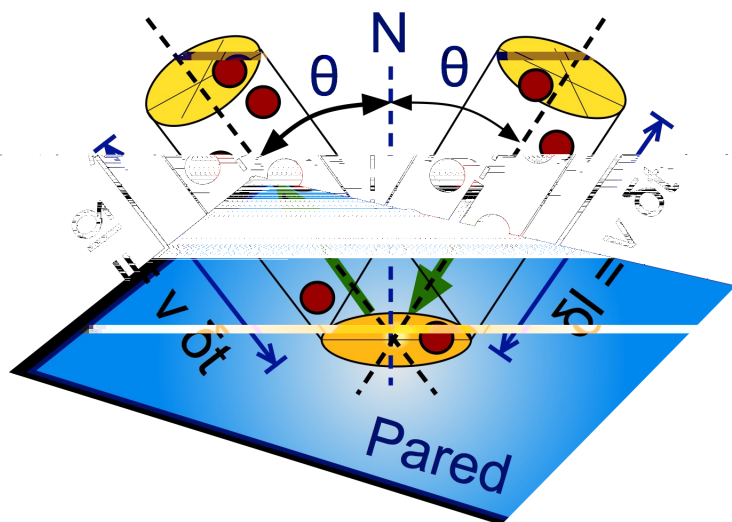
$$E_c = N \frac{m_o}{2} \langle v^2 \rangle = N \left( \frac{3}{2} k_B T \right)$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \simeq 3 \langle v_x^2 \rangle \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$



$$\Delta P_{\perp}(\theta) = (2 m_o v_{\theta} \cos \theta) \times (v_{\theta} S (n_a/2) \delta t) = m_o n_a \cos \theta \frac{\langle v^2 \rangle}{3} S \delta t$$

Cantidad de movimiento transferida en cada colisión

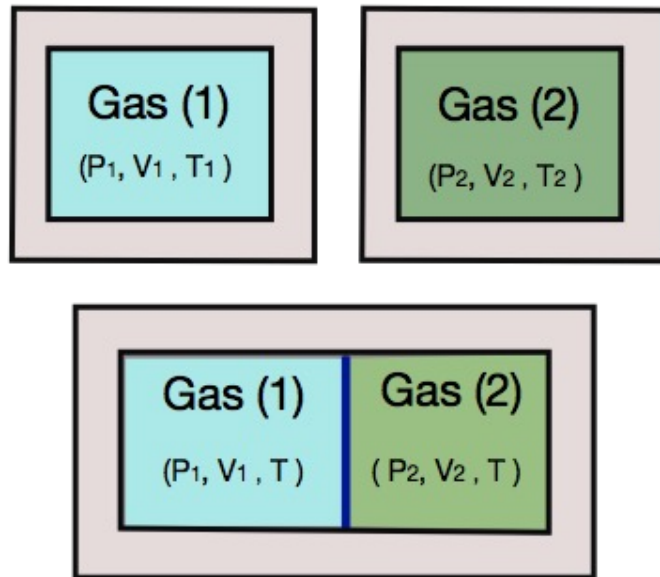


$$p \sim \left( \frac{\Delta P_{\perp}}{\delta t S} \right) = \frac{1}{3} n_a (m_o \langle v^2 \rangle) = \frac{2}{3} \left( \frac{N}{V} \right) \left( \frac{m_o \langle v^2 \rangle}{2} \right)$$

$$pV = nRT$$

# Principio Cero

**Postulado:** Dos sistemas puestos en contacto durante un tiempo suficientemente largo a través de una pared diatérmica alcanzan el equilibrio térmico, existiendo en dicho estado una y sólo una relación entre las variables de estado de los dos sistemas. Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero se encuentran en equilibrio térmico entre sí.



- *Define* la temperatura (empírica): Aquella magnitud común para todos los sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre sí.
- Introduce un *principio de equivalencia* entre todos los estados posibles de equilibrio.

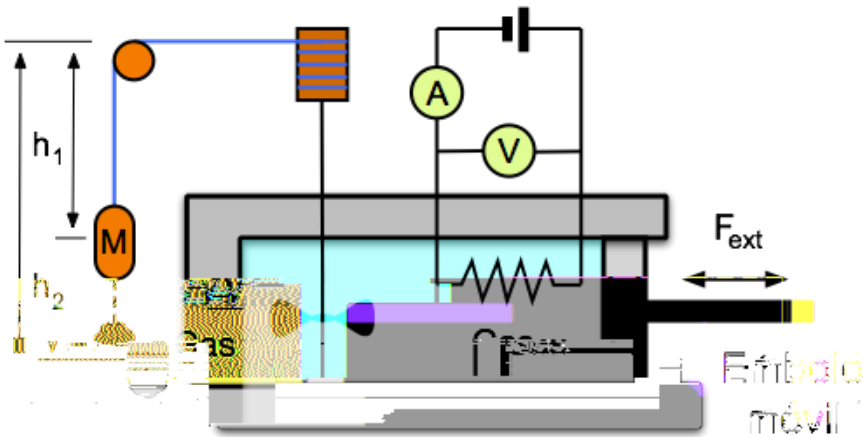
# Proceso termodinámico

Un sistema termodinámico experimenta *un cambio de estado* cuando al menos una de sus variables de estado cambia de valor. Un *proceso termodinámico* será el conjunto de cambios de estado que conectan un estado inicial con otro final.

En los procesos que denominamos *cuasiestáticos* (idealmente “lentos”) la variación de las variables espaciales y temporales de las magnitudes del problema es muy lenta, de modo que sus variables termodinámicas son prácticamente uniformes en cada estado intermedio del proceso y podemos asignarles un valor medio para todo el sistema.

## Procesos

- *Reversibles*: cuando todos sus estados intermedios son de equilibrio (cuasiestáticos). Se trata de una idealización que considera posible revertir el proceso para volver al estado inicial.
- *Irreversibles o disipativos*: todos aquellos que no son reversibles, El sistema no puede retornar al estado inicial pues ha perdido energía de modo irreversible.



# Energía interna

Podemos definirla desde un punto de vista microscópico como *la suma de todas las energías cinéticas de las partículas más las energías potenciales de interacción entre las mismas*. Existe una función de estado  $U(x_1, x_2, \dots, x_N)$  que nos proporciona la energía de un sistema cerrado en función de las variables que definen el estado de equilibrio del mismo.

Puesto que la energía interna es una *función de estado*, el cambio  $\Delta U$  en un proceso debe ser independiente del proceso termodinámico que los conecta y sólo depende del estado inicial y final

$$U(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Para un sistema hidrostático:

$$U(p, V, T)$$

**Caso especial:** el gas ideal

$$\left\{ \begin{array}{l} E_c = \frac{3}{2} N k_B T \\ U(T) = \frac{3}{2} N k_B T + C \end{array} \right.$$

En general,

$$U(T) = \frac{n R}{\gamma - 1} T + C$$

La constante  $\gamma$  es *el índice adiabático*:

$$\gamma = 5/3 \quad \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{3}{2}$$

Gas monoatómico

$$\gamma = 7/5 \quad \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{5}{2}$$

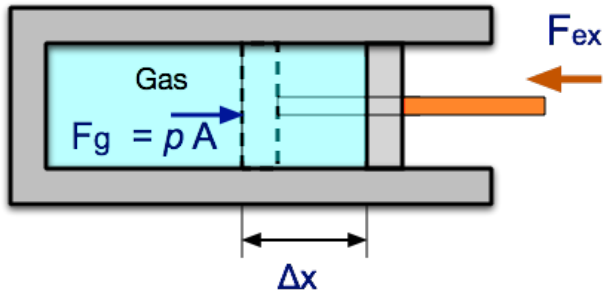
Gas biatómico



# Trabajo termodinámico

Trabajo termodinámico  $W = W_m + W_d$  es la suma de,

- Trabajo mecánico  $W_m$  (positivo o negativo)
- Trabajo disipativo  $W_d$  (positivo siempre)

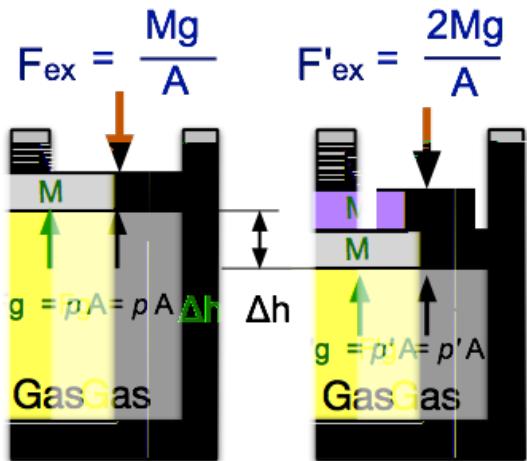


Para un sistema hidrostático, el *trabajo mecánico* realizado en un proceso termodinámico *sobre el sistema* será el realizado por las fuerzas que ejerce el medio exterior sobre el mismo.

- Trabajo del *gas ideal* en un proceso isoterma:

$$dW_m = F_{ex} \cdot dr = (-p) A dx = (-p) dV$$

$$\Delta W_m = -n R T_o \int_{V_{ii}}^{V_f} \frac{dV}{V} = -n R T_o \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta W_m > 0 & \text{Compresión} \quad V_f < V_i \\ \Delta W_m < 0 & \text{Expansión} \quad V_f > V_i \end{array} \right.$$



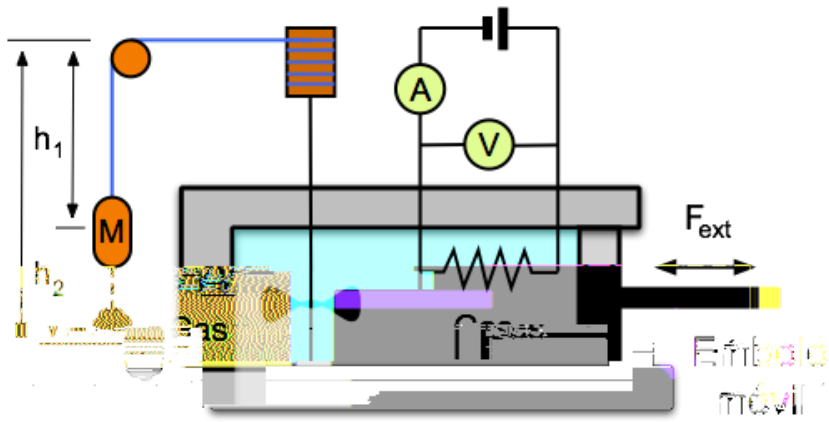
- Trabajo en un *proceso irreversible*:

$$\Delta E_p = W_m \quad W_m = M g \Delta h \quad p_i = \frac{M g}{A} = \frac{n R T_i}{V_i}$$

$$p_f = \frac{2 M g}{A} = \frac{n R T_f}{V_f} = 2 p_i$$

Podemos calcular el trabajo en un proceso irreversible si los estados inicial y final son de equilibrio

**Sistema hidrostático:** Modos de intercambiar trabajo con el exterior



El **trabajo mecánico reversible**  $W_m$  es realizado por el émbolo al desplazarse y está asociado a un cambio en las coordenadas del sistema. Puede ser positivo o negativo.

El **trabajo disipativo**  $W_d$  es siempre irreversible y positivo.

**Experimento de Joule:** Cambios en la energía interna.

En un sistema cerrado el **trabajo termodinámico total** (adiabático),

$$\Delta W = \Delta W_m + \Delta W_d$$

es el mismo para todos los procesos adiabáticos que conectan dos estados de equilibrio. El trabajo adiabático depende únicamente de los estados inicial y final y es igual a la variación  $\Delta U = \Delta W$  de la energía interna.

# Calor

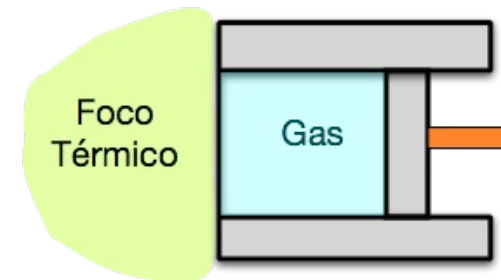
La experiencia nos muestra que un sistema puede cambiar su estado termodinámico mediante el intercambio de una energía térmica sin interacción mecánica.

Denominamos *calor* a la *energía Q transferida entre dos sistemas* en contacto térmico a través de una pared diatérmica.

En los sistemas macroscópicos cerrados la energía térmica -el calor- siempre se dirige espontáneamente del sistema del de mayor al de menor temperatura. El calor es una energía en tránsito, no una propiedad del sistema.

*Ejemplo:* En la figura el gas se pone en contacto con un foco térmico a la temperatura inicial  $T_1$  y sin cambiar el volumen aumentamos su temperatura a  $T_2$

$$\Delta U = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U > 0 \quad T_2 > T_1 \\ \Delta U < 0 \quad T_1 > T_2 \end{array} \right.$$



Producimos un cambio en la energía interna del sistema sin efectuar trabajo.

# Primer principio (sistema cerrado)

**Postulado:** Para un *sistema cerrado*, la suma de las cantidades de *energía intercambiadas* en un proceso dado en forma de calor  $Q$  y trabajo  $W$  en un proceso es igual al cambio de su energía interna  $\Delta U$  en dicho proceso.

$$\Delta U = Q + W$$

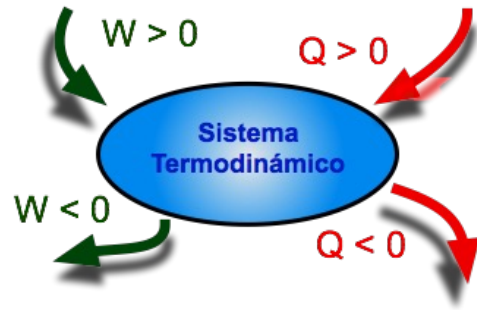
Para un sistema hidrostático:

$$\Delta U = Q + (-p) dV$$

## Puntos importantes:

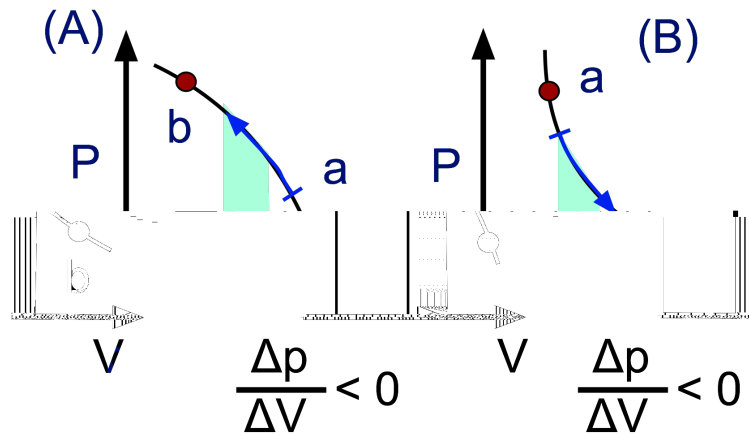
- Se postula que en todo sistema termodinámico existe una magnitud (función de estado) llamada energía interna  $U$  que depende sólo del estado del sistema (de sus variables de estado) y es independiente de los procesos por los que el sistema llegó al mismo.
- Dos estados de equilibrio cualesquiera pueden conectarse siempre mediante un proceso adiabático ( $Q = 0$ ) y el trabajo requerido es independiente del proceso que lleva de uno a otro.
- Para los proceso *no adiabáticos* ( $Q \neq 0$ ), el calor intercambiado es la diferencia entre la energía interna y el trabajo termodinámico.

# Convenio de signos



Partimos del primer principio anterior  $\Delta U = Q + W$  de modo que tanto el calor  $Q$  intercambiado como como el trabajo  $W$  serán positivos si aumentan la energía interna  $\Delta U > 0$  del sistema.

# Diagramas y convenio de signos

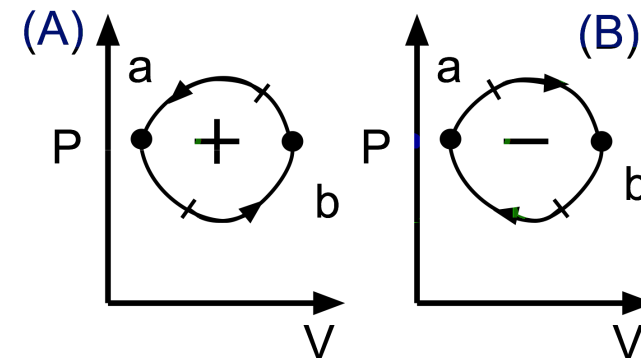


$$(A) \quad \Delta W = (-p) \Delta V \simeq (-p) (V_b - V_a) > 0$$

$$(B) \quad \Delta W = (-p) \Delta V \simeq (-p) (V_b - V_a) < 0$$

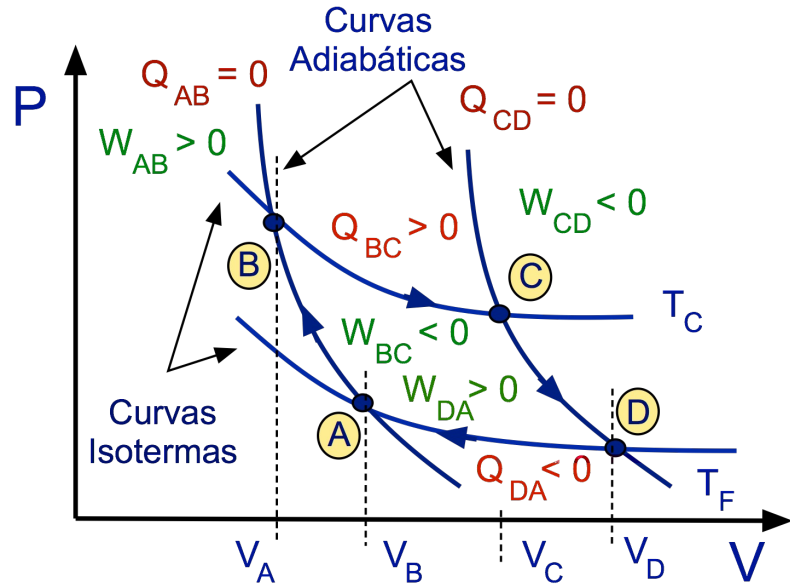
En general el trabajo *mecánico* realizado  $\delta W_m$  en un sistema hidrostático será el área (sombreada) y puede ser;

- Positivo: exterior  $\rightarrow$  sistema
- Negativo: sistema  $\rightarrow$  exterior



# Ciclo de Carnot

$$Q_{CD} = Q_{AB} = 0$$



$$\Delta U_{CD} = W_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_F - T_C) = -\Delta U_{AB} < 0$$

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_C - T_F) > 0$$

$$Q_{BC} = -W_{BC} = nRT_C \ln \frac{V_B}{V_C} > 0$$

$$Q_{DA} = -W_{DA} = nRT_F \ln \frac{V_A}{V_D} < 0$$

$$(\Delta U)_{ciclo} = 0 = |W| + |Q_F| - |Q_C| = 0 \quad W' = |W| = |Q_C| - |Q_F|$$

$$\eta = \frac{W'}{Q_{(+)}} = \frac{|Q_{BC}| - |Q_{DA}|}{Q_{BC}} = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} < 1$$

$$T_F V_A^\gamma = T_C V_B^\gamma \quad T_F V_D^\gamma = T_C V_C^\gamma \quad V_A/V_D = V_B/V_C$$

$$\frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} = \frac{T_F \ln(V_B/V_C)}{T_C \ln(V_A/V_D)} = \frac{T_F}{T_C}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

# Entropía $S(U, V, N)$

Gas Ideal:

$$S(U, V, N) = k_B N \left( \frac{1}{\gamma - 1} \ln U + \ln V \right) + C \quad S(V, T) \quad S(P, V) \quad S(P, T)$$

$$\Delta S(V, T) = n R \left( \ln \frac{V_f}{V_i} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S(P, V) = 0 \quad P V^\gamma = cte. \\ \Delta S(T, P) = 0 \quad P T^{1/(\gamma-1)} = cte. \\ \Delta S(T, V) = 0 \quad T V^{\gamma-1} = cte. \end{array} \right.$$

# Entalpía $dH = dQ + V dp$

Sistema hidrostático  $H(p, V, T) = U + P V$  presión cte.  ~~$dH = dQ$~~

Gas Ideal:

$$H(T) = n R \frac{\gamma}{\gamma - 1} T + C$$

# Capacidades caloríficas $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

Gas Ideal:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{n R}{\gamma - 1} \quad C_P = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{n R \gamma}{\gamma - 1}$$

$$C_P / C_V = \gamma \quad C_P - C_V = n R$$