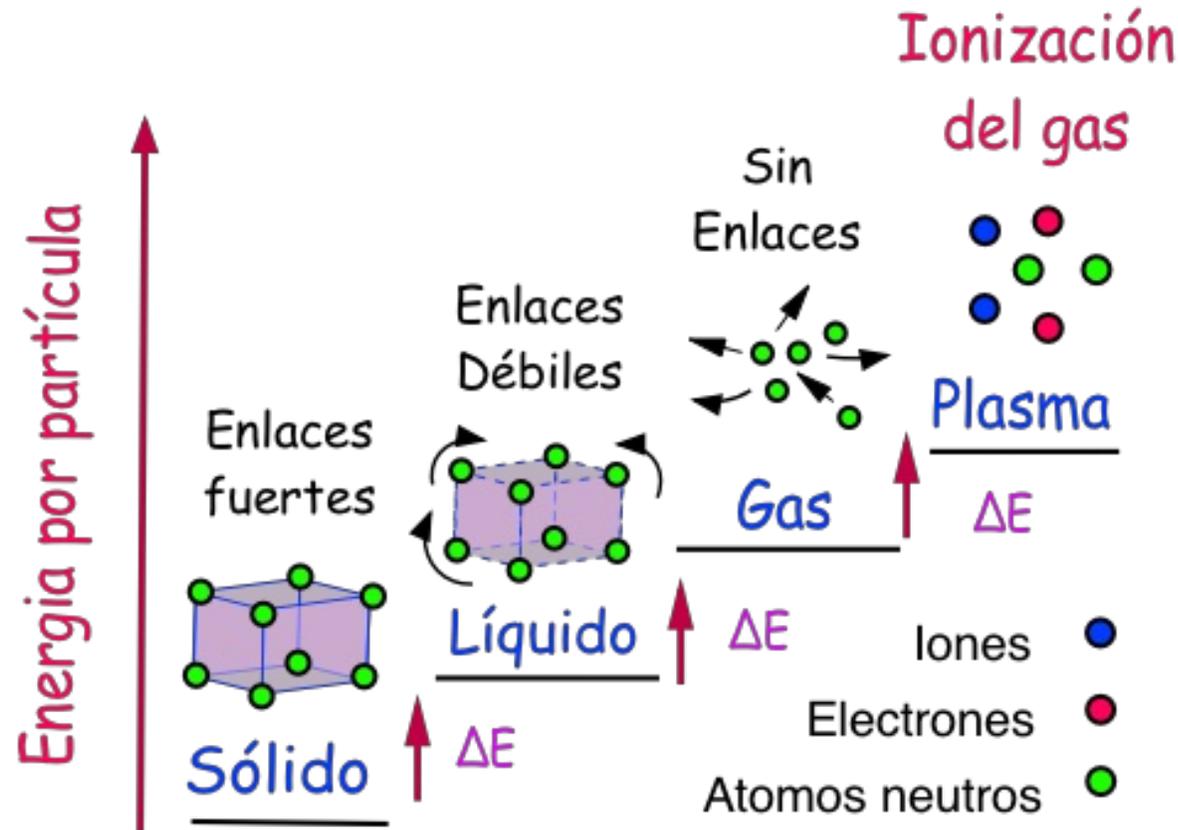
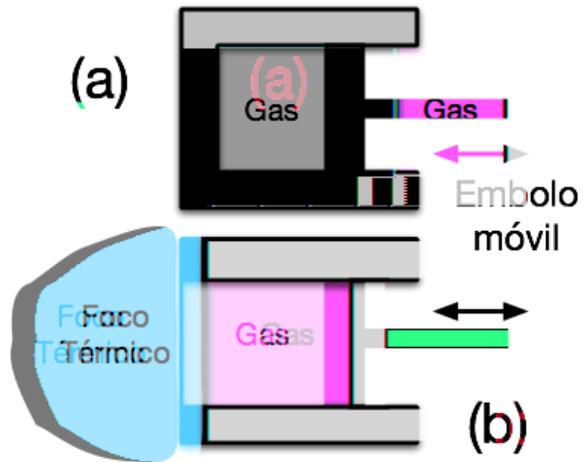


Estados de agregación de la materia (fases)



- 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 {

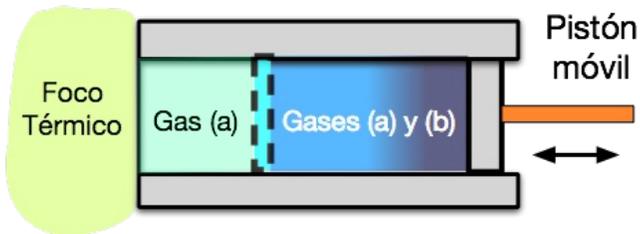
- Aislados
- Cerrados
- Abiertos

Interacción {

- Mecánica.
- Térmica
- Química o material.

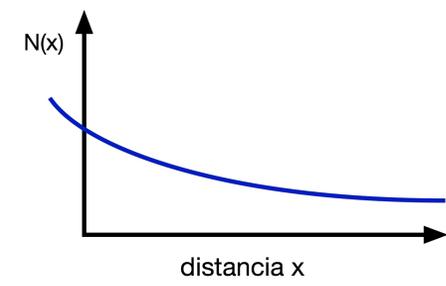
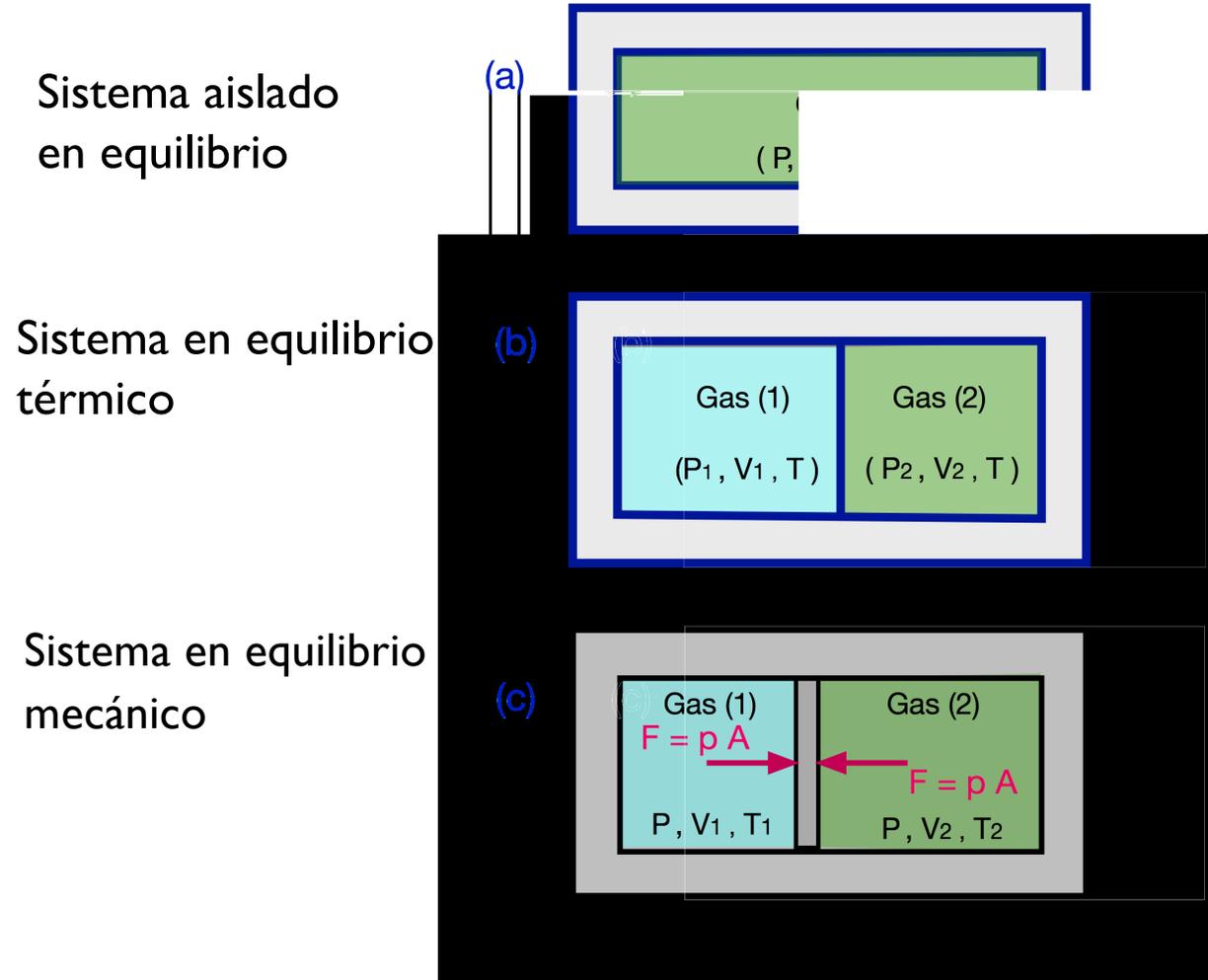
Paredes {

- 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

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

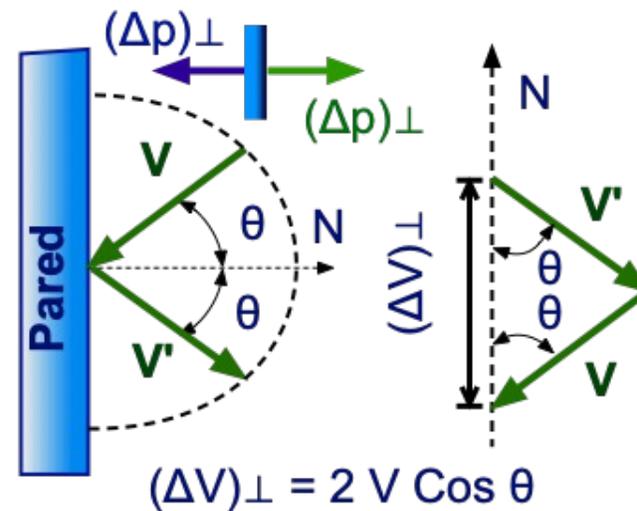
- No hay una expresión válida para todos los estados de la materia
- Expresiones aproximadas que se deducen mediante teoría cinética y/o mecánica estadística

La ecuación de estado del gas ideal

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

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

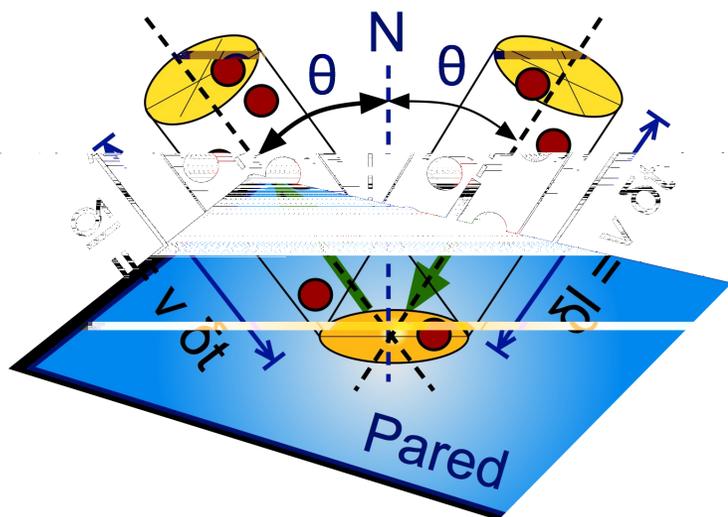
$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \simeq 3 \langle v_x^2 \rangle \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$



Num. partículas que se dirigen hacia la pared

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

Cantidad de movimiento transferida en cada colisión

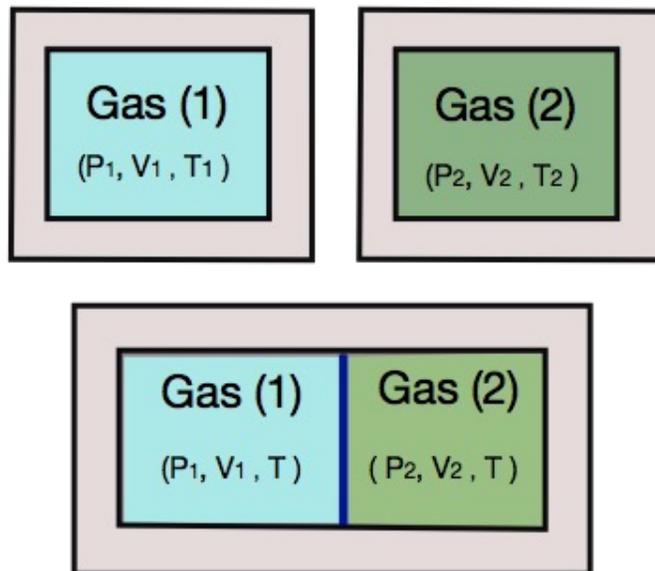


$$p \sim \left(\frac{\Delta P_{\perp}}{\delta t S} \right) = \frac{1}{3} n_a (m_o \langle v^2 \rangle) = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{m_o \langle v^2 \rangle}{2} \right)$$

$$pV = nRT$$

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.

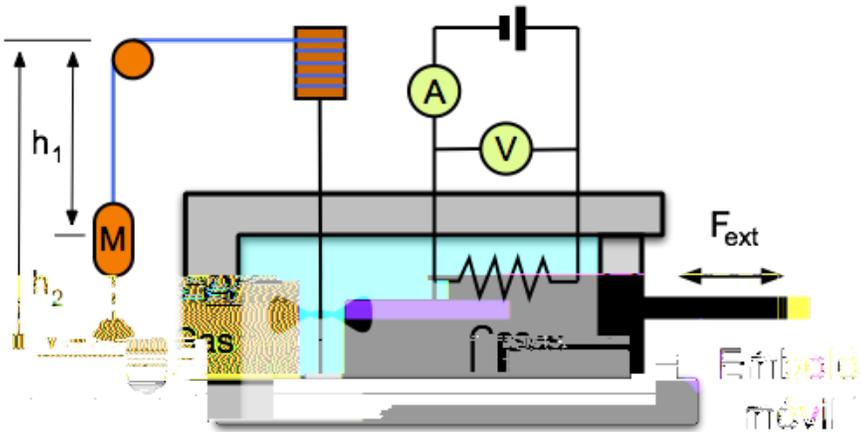
Proceso termodinámico

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 ΔU 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 γ es *el índice adiabático*:

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

Gas monoatómico

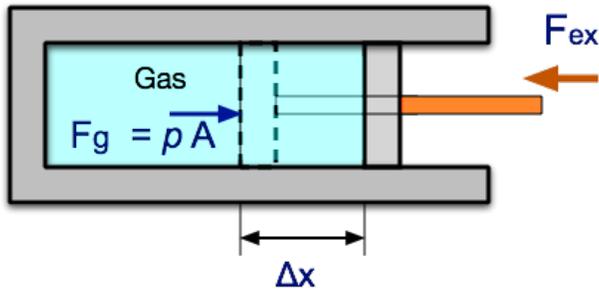
$$\gamma = 7/5 \quad \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{5}{2}$$

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)

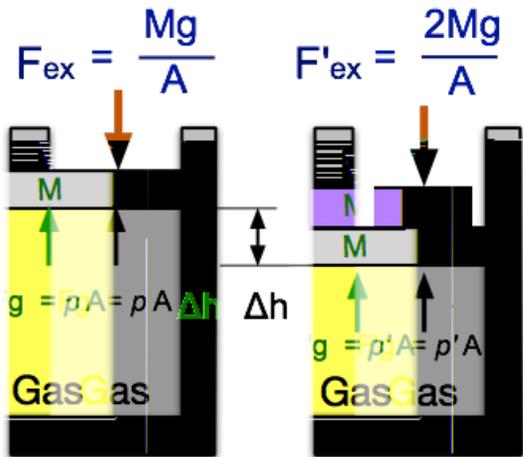


Para un sistema hidrostático, el *trabajo mecánico* realizado en un proceso termodinámico *sobre el sistema* será el realizado por las fuerzas que ejerce el medio exterior sobre el mismo.

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

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

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



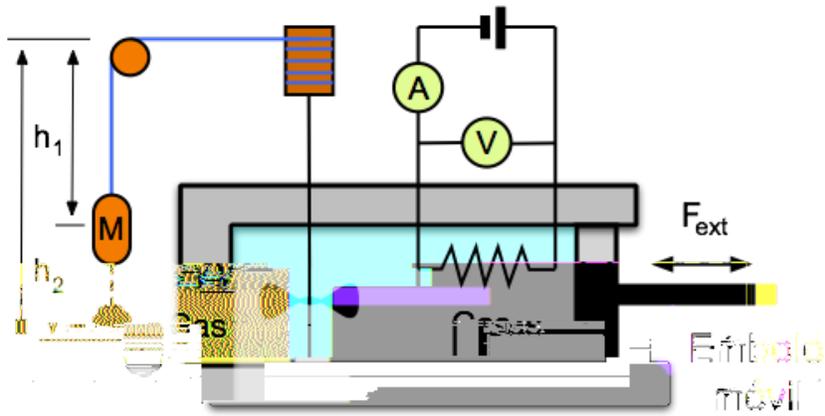
- Trabajo en un *proceso irreversible*:

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

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

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

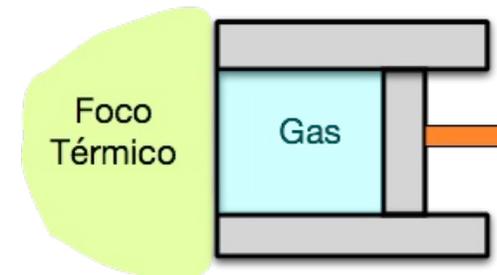
La experiencia nos muestra que un sistema puede cambiar su estado termodinámico mediante el intercambio de una energía térmica sin interacción mecánica.

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 ΔU en dicho proceso.

$$\Delta U = Q + W$$

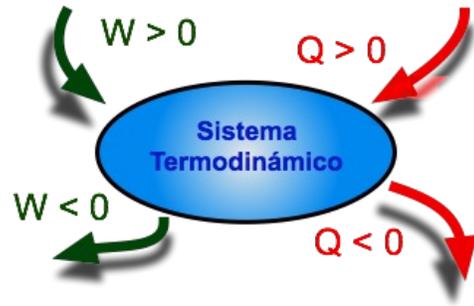
Para un sistema hidrostático:

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

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

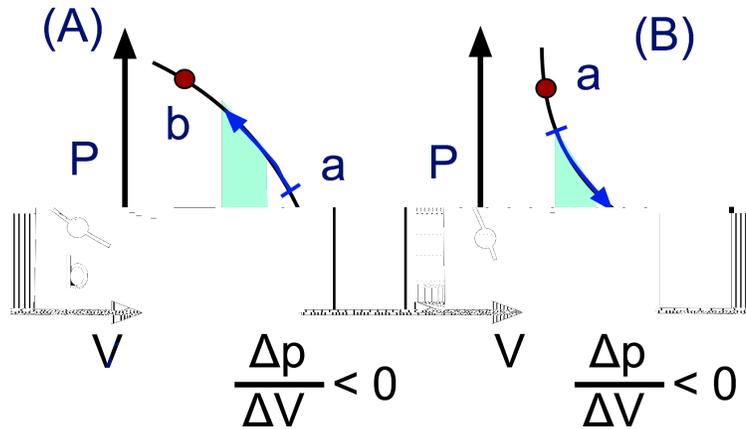


Partimos del primer principio anterior $\Delta U = Q + W$ de modo que tanto el calor Q intercambiado como el trabajo W serán positivos si aumentan la energía interna $\Delta U > 0$ del sistema.

Diagramas y convenio de signos

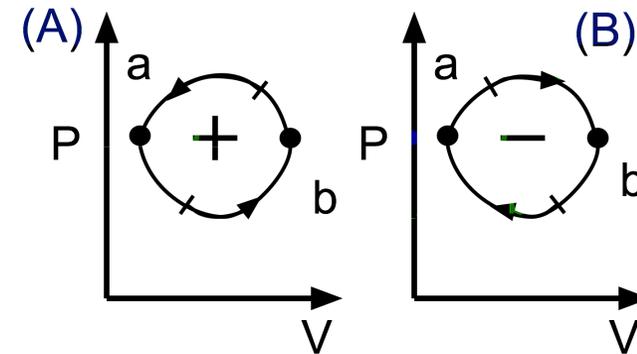
En general el trabajo *mecánico* realizado δW_m en un sistema hidrostático será el área (sombreada) y puede ser;

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



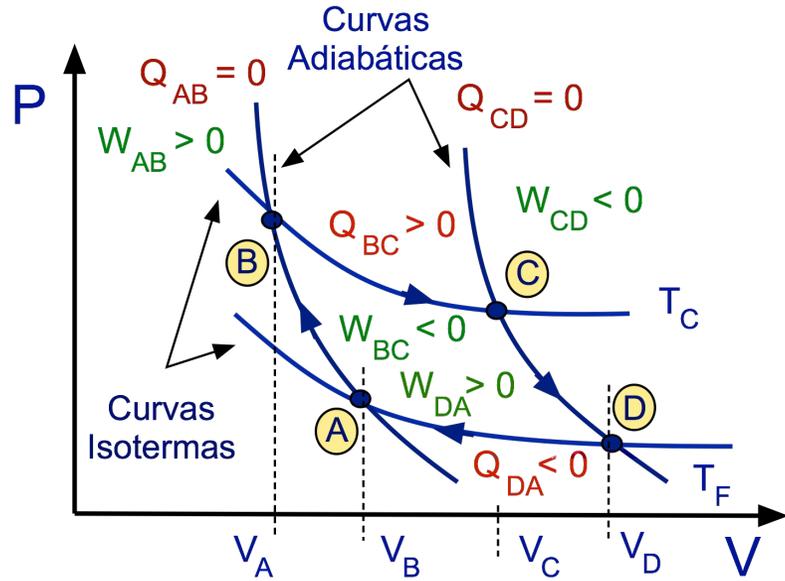
$$(A) \quad \Delta W = (-p) \Delta V \simeq (-p) (V_b - V_a) > 0$$

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



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

Gas Ideal:

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

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