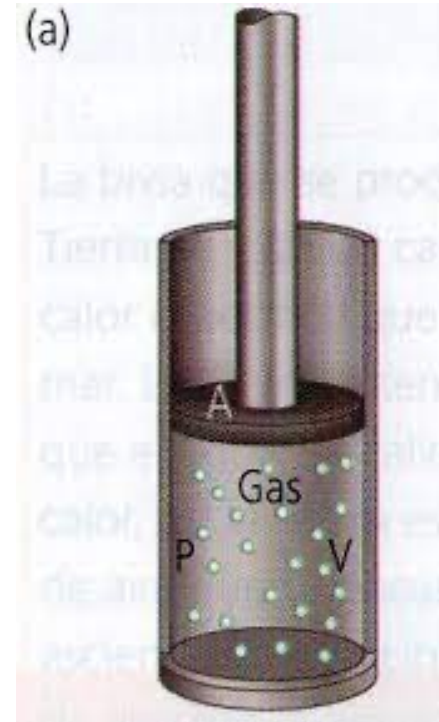
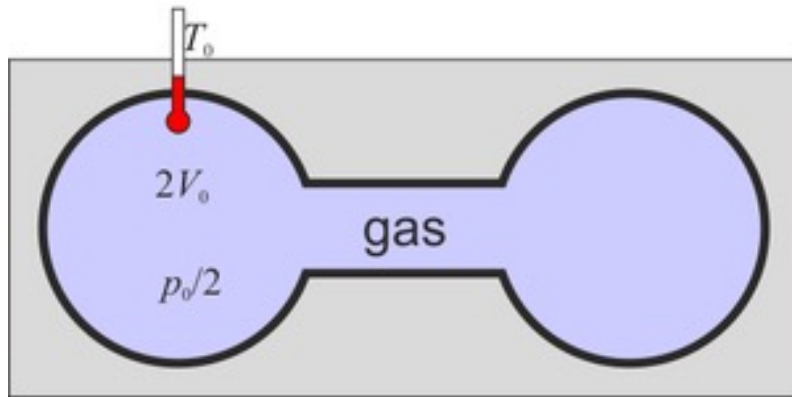
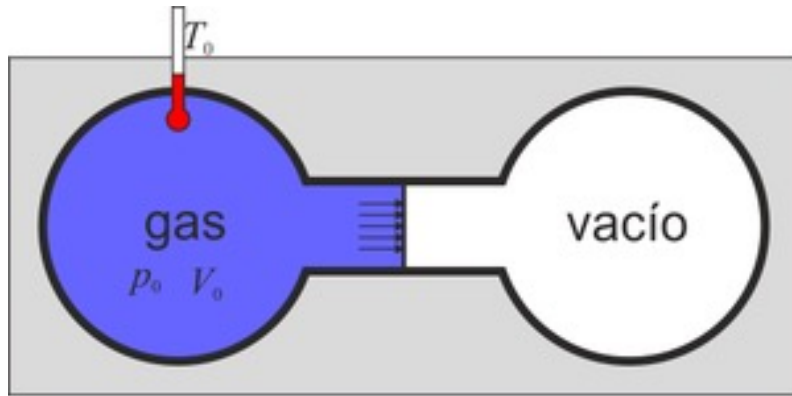
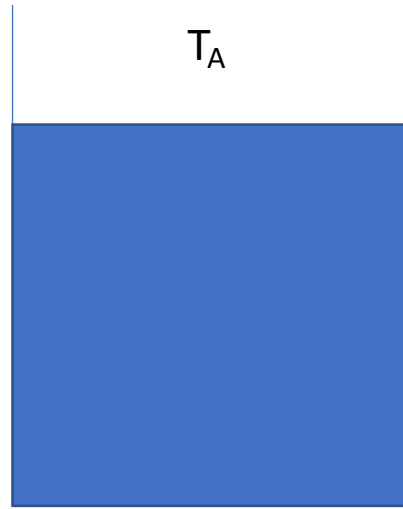


# Clase 3

2022





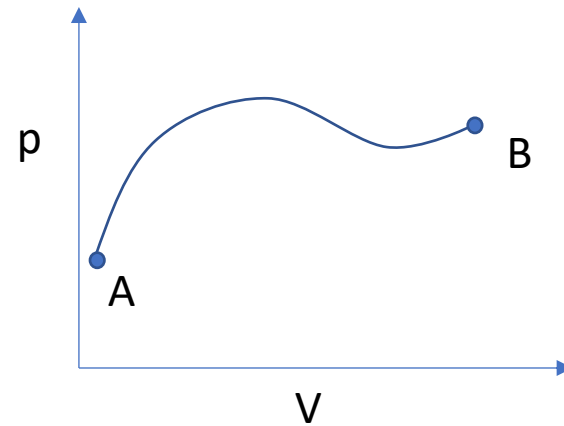
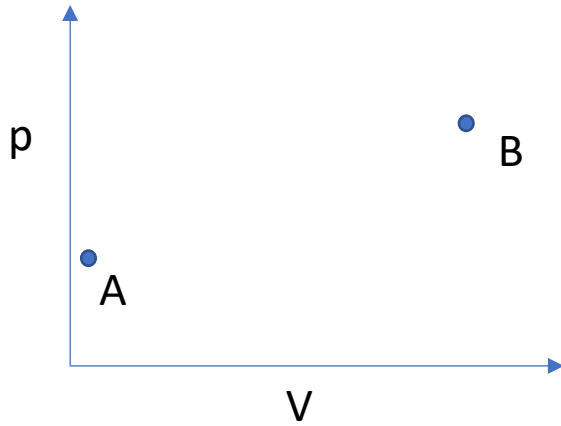
# Procesos termodinámicos

Transformación desde un estado inicial a un estado final pasando por una sucesión continua de estados intermedios



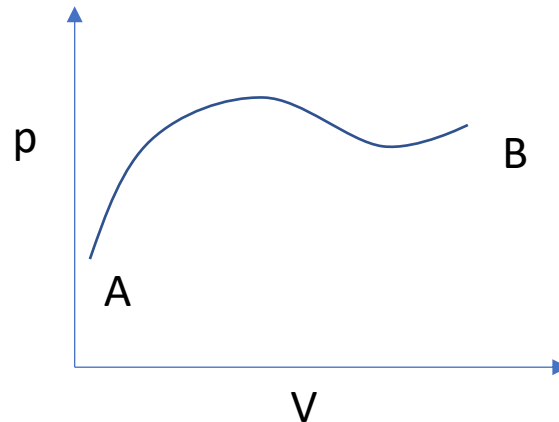
**Estados de equilibrio:** Son estados que no varían en tanto se mantengan las condiciones externas

# Procesos termodinámicos



# Procesos termodinámicos

**Proceso cuasiestático:** Se define como una sucesión de estados de equilibrio. Es un proceso idealizado, completamente distinto a los procesos físicos reales, ya que un proceso físico real implica siempre estados intermedios de desequilibrio que carecen de representación en un espacio de configuración termodinámico.



# Procesos reversibles, irreversibles y cuasiestáticos

- **Sistema cerrado/aislado:** Reversible implica que la entropía se mantiene constante.
- **Sistema con entorno:** Un proceso reversible se realiza de forma tal que se puede invertir exactamente, produciendo solamente variaciones infinitesimales en el ambiente. Si por ejemplo el sistema y entorno están a distinta temperatura o presión entonces es irreversible.

**Procesos reversibles y cuasiestáticos:** Todo proceso reversible coincide con un proceso cuasiestático pero la inversa no es cierta.

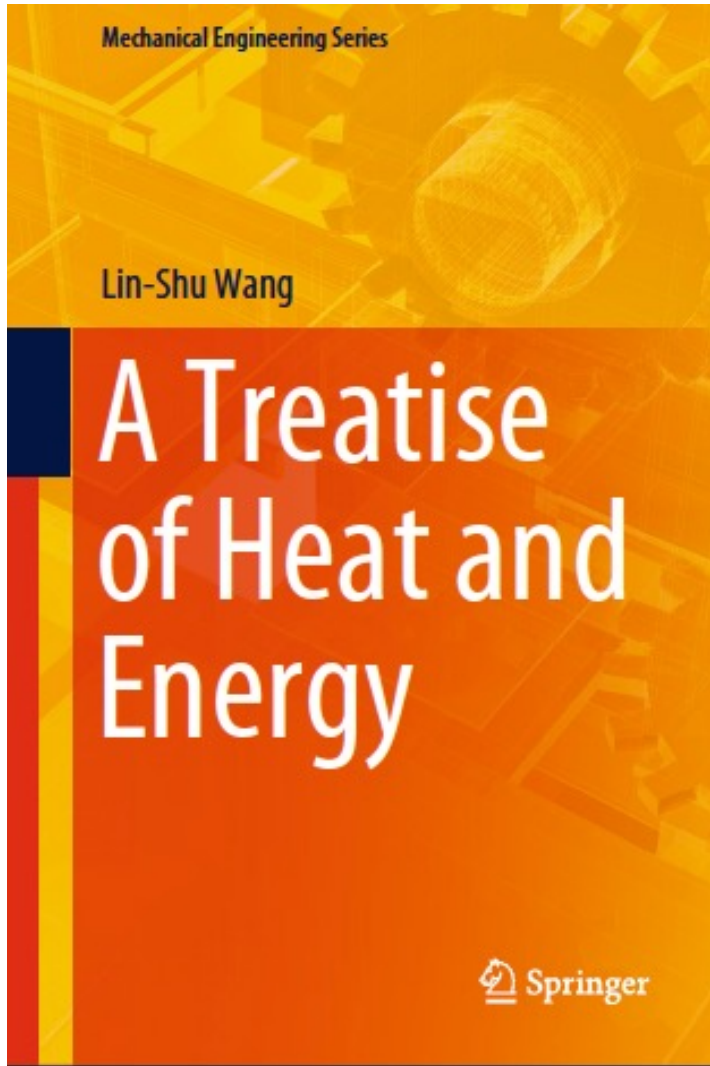
# Proceso cuasiestático no reversible

hay rozamiento del pistón con las paredes del cilindro



muevo el pistón muy lentamente





---

## Reversible Processes Versus Quasi-static Processes, and the Condition of Internal Reversibility

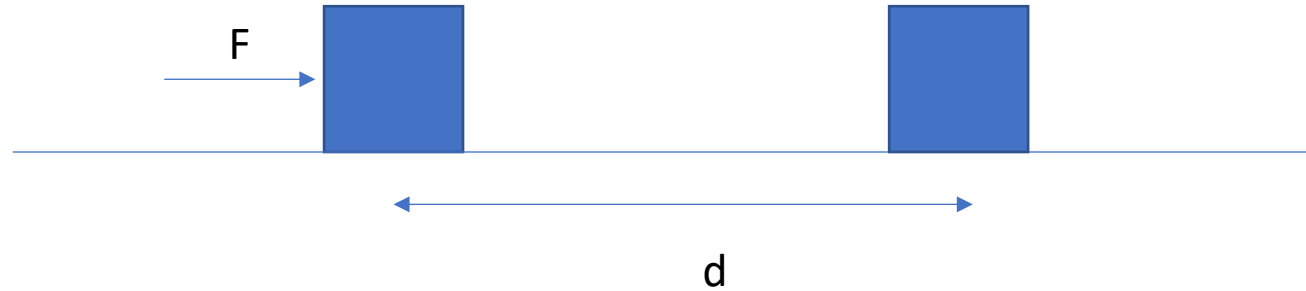
6

---

### Abstract

A presupposition in the naturalistic sciences is that laws should be centered on a natural object in itself without having to involve a man-made machine. That is the legacy of Newtonian science of mechanical objects as mass bodies. A strong movement in equilibrium thermodynamics initiated by Caratheodory has been based on this presupposition. This disquisition rejects naturalistic presupposition and the Caratheodory formalism by pointing out the unique nature of thermodynamic objects as systems with essential design characteristics. This chapter applies Prigogine's modern formalism for the effective treatment of system-surroundings interactions for a better understanding of thermodynamic processes.

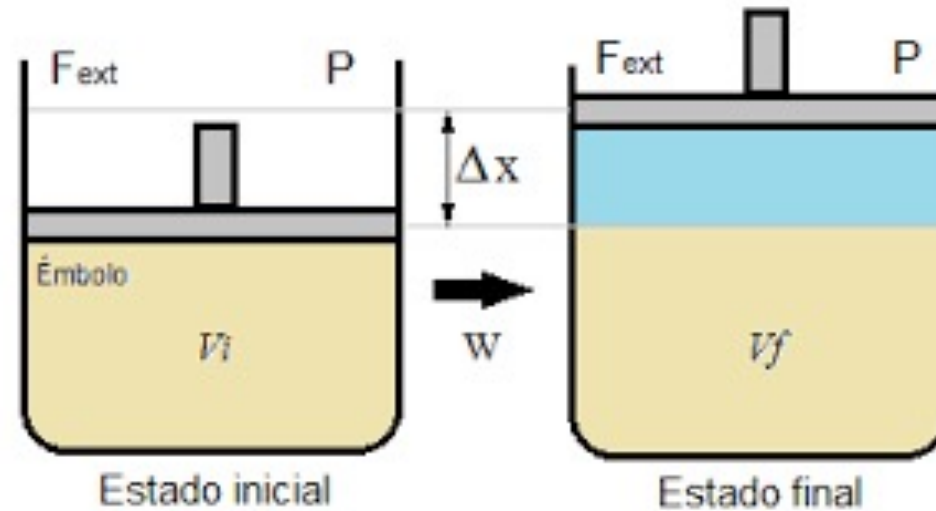
# Trabajo mecánico



$$W = \int \vec{F} d\vec{r}$$

$$[W] = \text{Joule} = Nm$$

# Trabajo termodinámico



$$W = F_{ext} \Delta x = P \Delta S dx = P \Delta V$$

$$W = P(V_f - V_i)$$

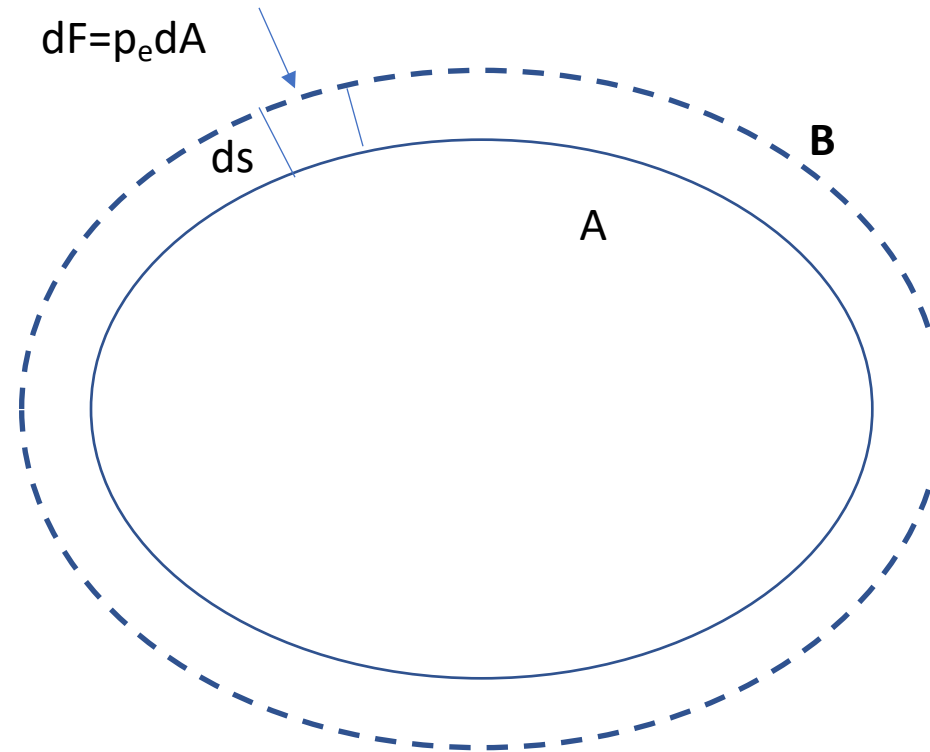
# Trabajo termodinámico

Signo del trabajo:

+ Trabajo hecho por el sistema

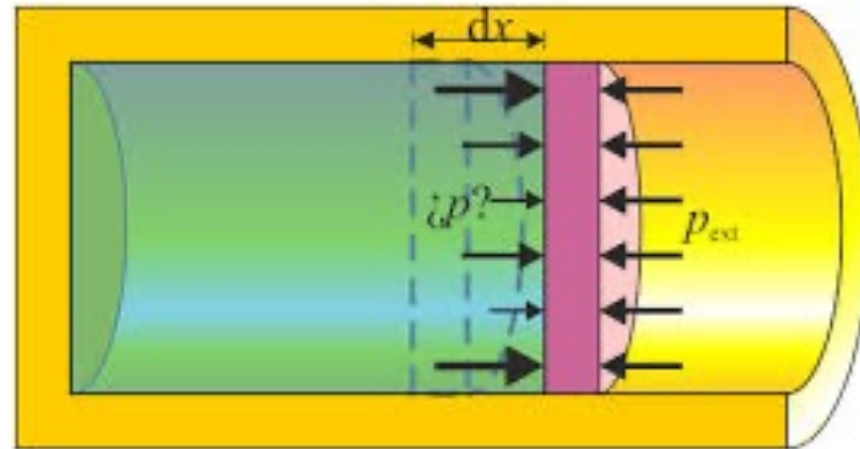
- Trabajo hecho sobre el sistema

# Trabajo termodinámico



$$dW = dF ds = p_e dA ds = p_e dV$$

# Trabajo termodinámico



Si el proceso es cuasiestático  $p=p_{ext}$

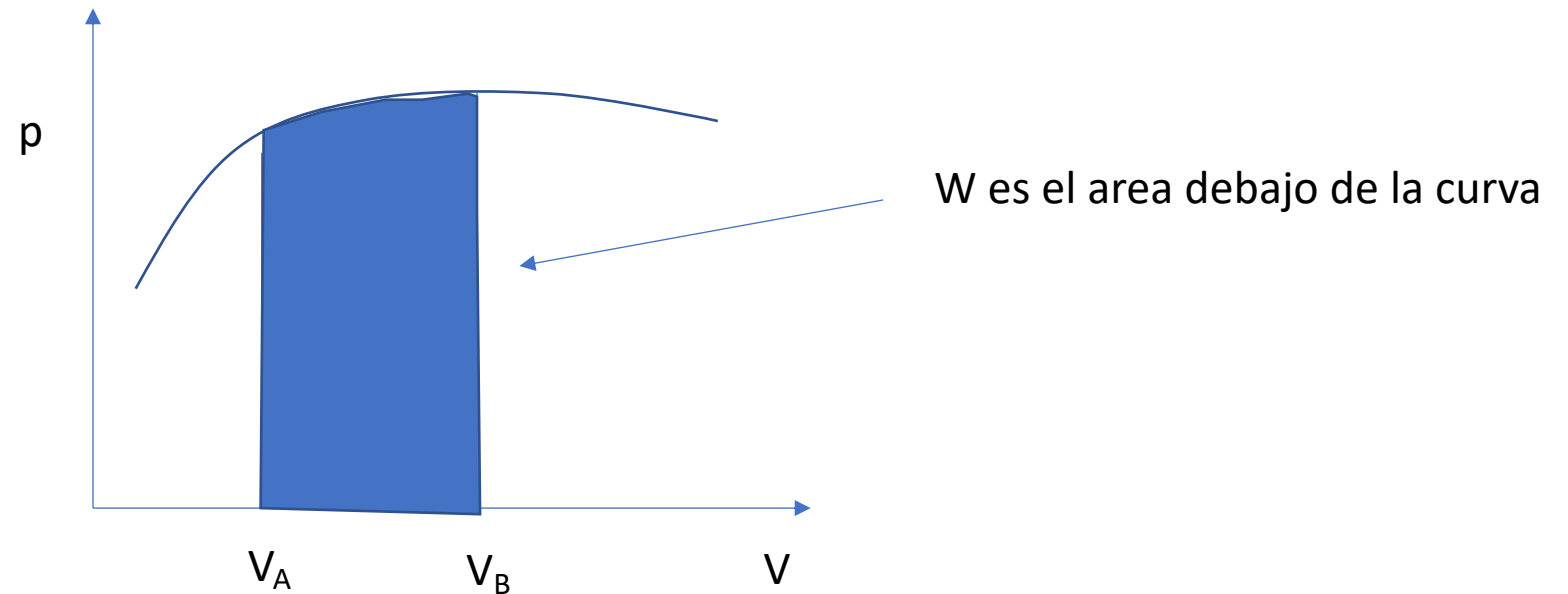
# Trabajo termodinámico

$$dW = pdV$$

$$W = \int_A^B pdV$$

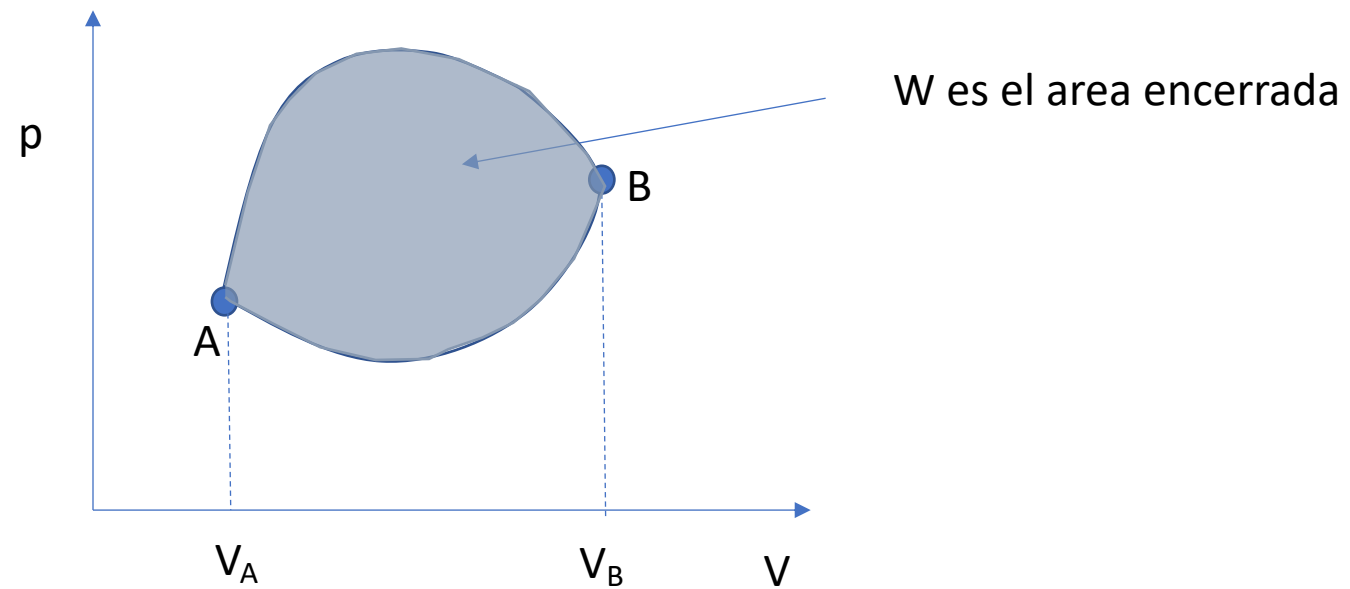
# Trabajo termodinámico

Si el proceso es cuasiestático se representa por una curva en el gráfico p-V



# Trabajo termodinámico

Si el proceso un ciclo, es decir voy de A a B y vuelvo a A



# Trabajo termodinámico

Trabajo en un proceso isobarico:

$$W = \int_A^B p dV = p \int_A^B dV = p(V_B - V_A)$$

# Trabajo termodinámico

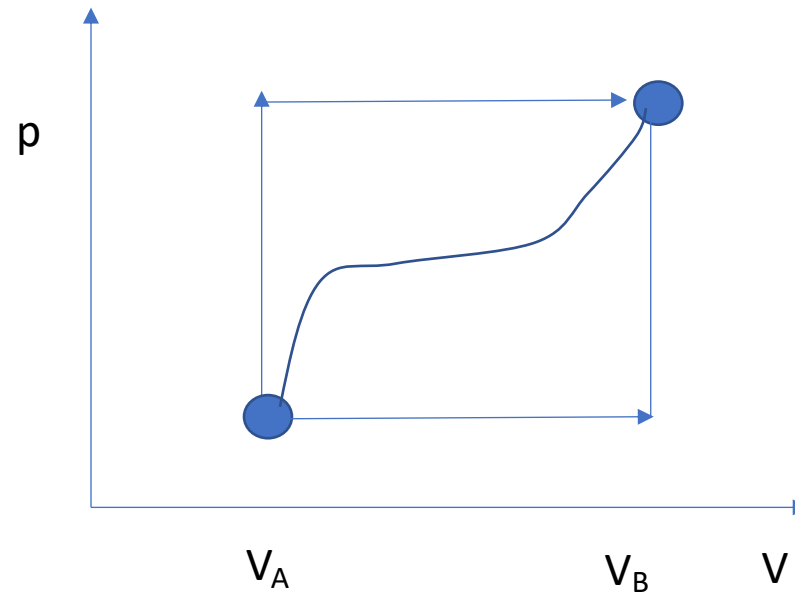
Trabajo en un proceso isotermico:

$$W = \int_A^B p dV = \int_A^B nRT/V dV = RTn \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Gas ideal

# Trabajo termodinámico

El Trabajo depende del camino:



El Trabajo no es una diferencial exacta: la integral de una diferencial exacta es una función de los límites de integración y no del camino.

# Buen momento para un poco de matematica

Diferenciales exactas e inexactas

$$dF = f(x)dx$$

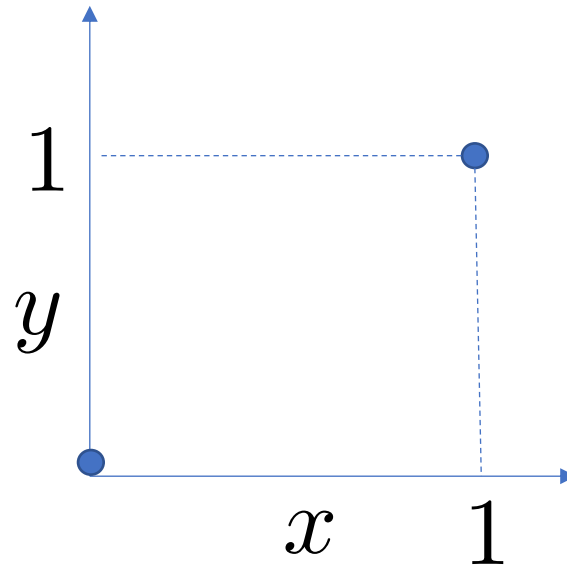
Siempre se puede integrar y obtener  $F(x)$  a menos de una constante

$$dF = f(x, y)dx + g(x, y)dy$$

Siempre se puede integrar pero va a depender del camino, en ese caso  $F(x,y)$  no es única! En ese caso se dice que es una diferencial inexacta.

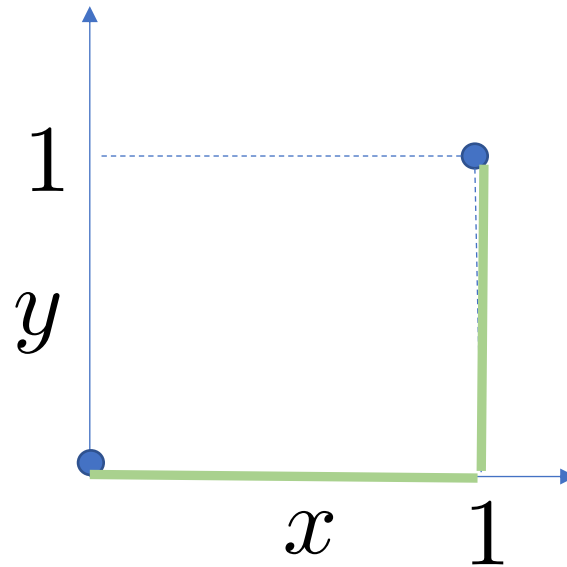
Ejemplo de diferencial inexacta:

$$dF = xdx + xdy$$



Ejemplo de diferencial inexacta:

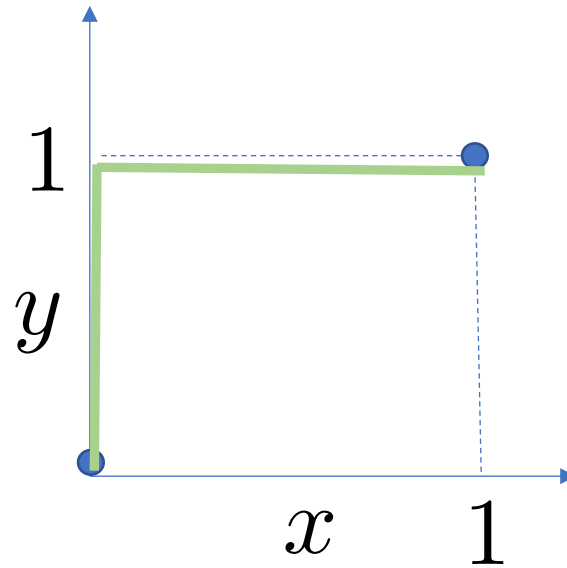
$$dF = xdx + xdy$$



$$\int_0^x x' dx' \Big|_{y'=0} + \int_0^y x' dy' \Big|_{x'=x} = \frac{1}{2}x^2 + xy$$

Ejemplo de diferencial inexacta:

$$dF = xdx + xdy$$



$$\int_0^y x' dy' \Big|_{x'=0} + \int_0^x x' dx' \Big|_{y'=y} = 0 + \frac{1}{2}x^2 = \frac{1}{2}x^2$$

Condiciones para que una diferencial sea exacta:

Si  $F(x,y)$  existe: 
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy$$

$$dF = f(x, y)dx + g(x, y)dy$$

$$f(x, y) = \frac{\partial F}{\partial x}$$

$$g(x, y) = \frac{\partial F}{\partial y}$$

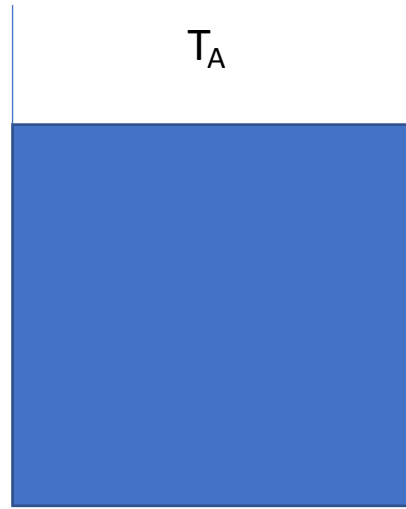
$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial g}{\partial x}$$

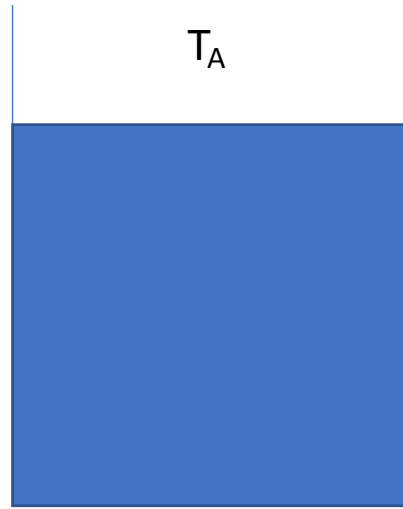
# Clase 4

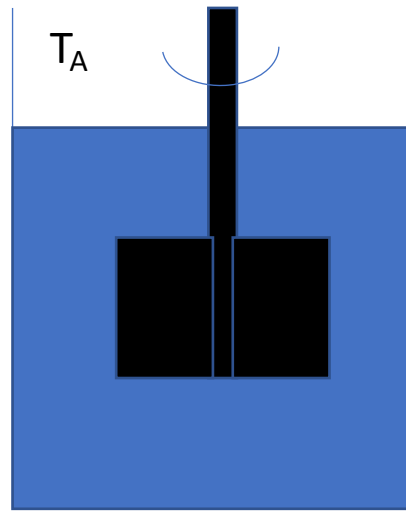
2022

Calor

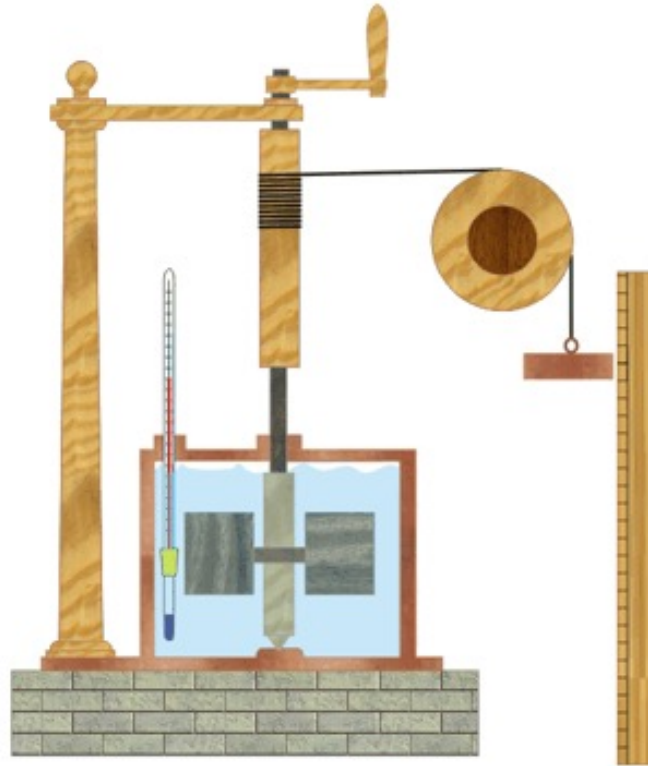
Trabajo







# Equivalente mecánico del calor (Joule)



# Equivalente mecánico del calor

Una caloría es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua destilada desde 14.5°C a 15.5°C.

$$1\text{Cal} = 4.18\text{J}$$

# Primera Ley

$$\Delta U = Q - W$$

$$\delta U = \delta Q - \delta W$$

# Primera Ley

Transformación cíclica

$$Q = W$$

Aplicación Primera Ley a sistemas que pueden representarse en diag. p vs. V

$$U = U(T, V)$$

$$\delta U = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V$$

# Primera Ley

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p) \delta V$$

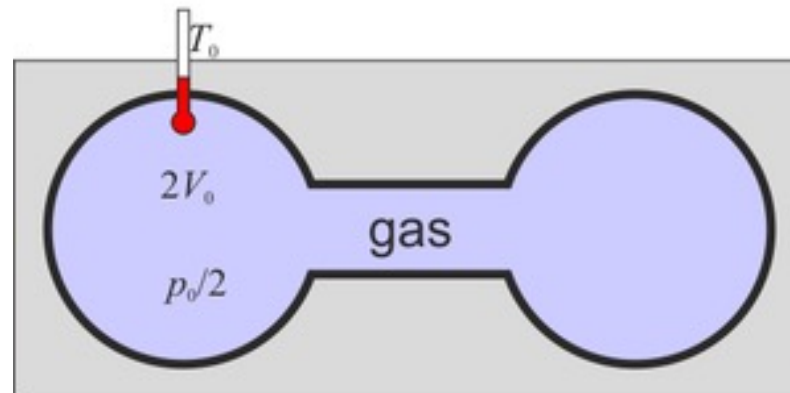
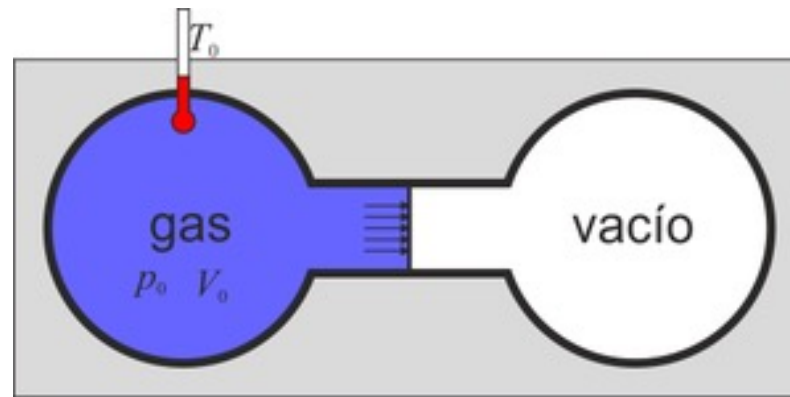
$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Idem si T y p variables indep.

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

# Primera Ley

Gases ideales, veamos que:  $U = U(T)$



# Primera Ley

Gases ideales, veamos que:

$$U = U(T)$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U + W = 0$$

$$\rightarrow \Delta U = 0$$

entonces  $U = U(T)$



# Primera Ley



Gases ideales, veamos que:  $U = U(T)$

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

$$U = C_V T + A$$

Constante de integración

# Primera Ley

$$U = C_V T + A$$

$$pV = nRT$$

$$pdV + Vdp = nRdT$$

$$dQ = C_V dT + pdV$$

$$dQ = (C_V + Rn)dT - Vdp$$



# Primera Ley

$$dQ = (C_V + Rn)dT - V dp$$

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = C_V + nR$$

$$\rightarrow C_p = C_V + Rn$$

# Primera Ley



$$c_p = c_V + R$$

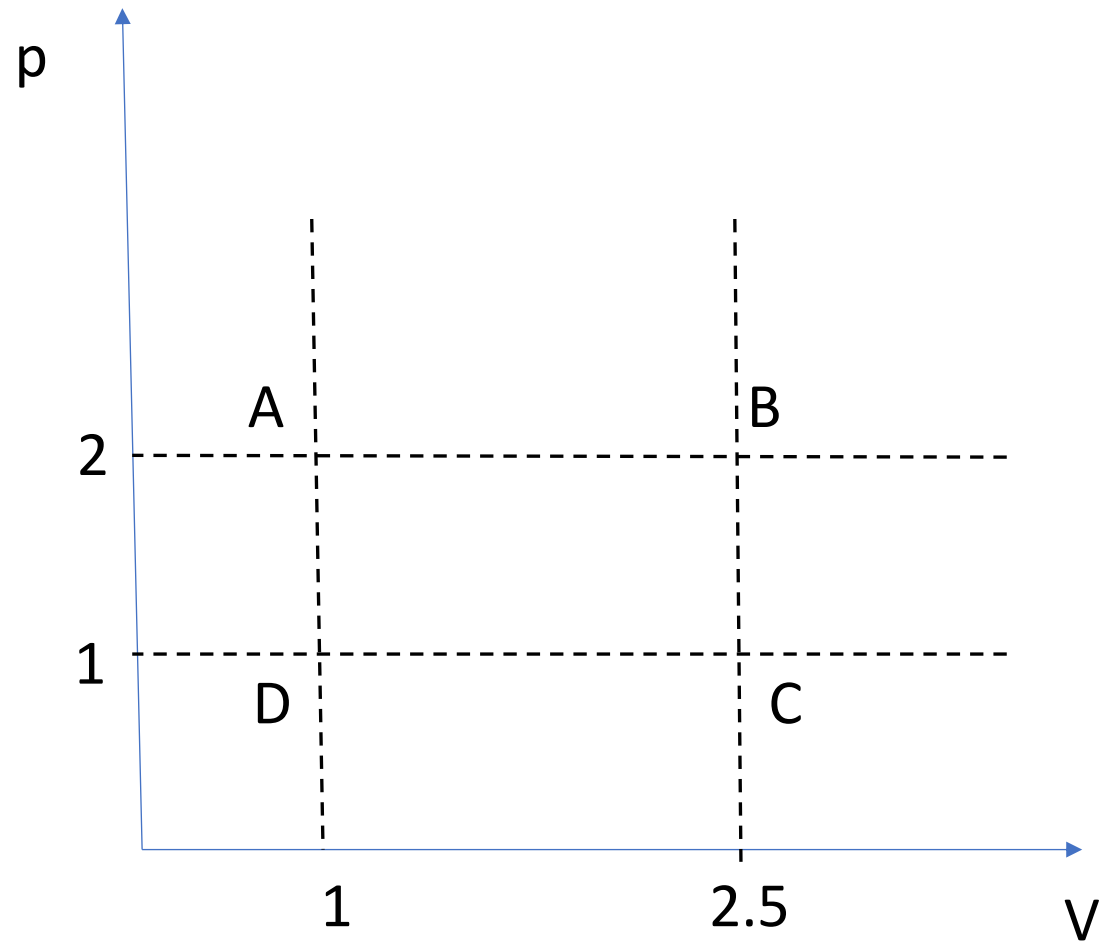
Capacidad calórica molar

¿Podemos ir mas alla? Teoría cinética

$$c_V = \frac{3}{2}R \quad c_p = \frac{5}{2}R \quad \text{Gas monoatómico}$$

$$c_V = \frac{5}{2}R \quad c_p = \frac{7}{2}R \quad \text{Gas diatómico}$$

**Veamos un ejemplo:** Un gas ideal experimenta un proceso cíclico como se muestra en la figura. El gas inicialmente tiene un volumen de un litro a 2 atmosferas de presión y se expande a presión constante hasta un volumen de 2.5 litros. Después se enfría a volumen constante hasta una presión de 1 atm. Luego se comprime a presión constante hasta que el volumen es de 1 lts. Finalmente se calienta a volumen constante hasta el volumen del estado inicial. ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas y el calor añadido durante el ciclo?



$$L_{AB} = \int_A^B p dV = 2 \text{ atm} (2.5 \text{ l} - 1 \text{ l}) = 3 \text{ l atm} = 304 \text{ J}$$

$$1 \text{ l atm} = (10^{-3} \text{ m}^3) (101.3 \times 10^3 \text{ N/m}^2) = 101.3 \text{ J}$$

$$1 \text{ l atm} = 101.3 \text{ J}$$

$$L_{BC} = L_{DA} = 0$$

→ Calcularlo!

$$L_{CD} = -152 \text{ J}$$

$$L_{Total} = 152 \text{ J}$$

$$L_{Total} = Q \rightarrow \text{¿Por qué?}$$