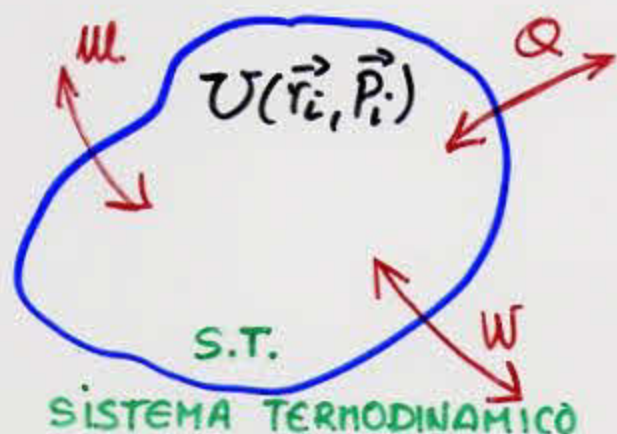


TERMODINÁMICA

1

ESTUDIA LOS INTERCAMBIOS DE CALOR Y TRABAJO ENTRE SISTEMAS FÍSICOS Y SU APROVECHAMIENTO CON FINES PRÁCTICOS (MÁQUINAS TÉRMICAS)



- AISLADO — NADA
- CERRADO — Q, W
- ABIERTO — Q, W, m

• DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA

$$S.T. \equiv \{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \}_{i=1 \dots N} \rightarrow \text{NO VIABLE}$$

• DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA

$$S.T. \equiv \{ P, V, T, \rho, m, \dots \}$$

↑
VARIABLES TERMODINÁMICAS (V.T.)

V.T. : CARACTERIZAN PROPIEDADES GLOBALES (MACROSCÓPICAS)

— EXTENSIVAS : $(V, m, \dots)$

— INTENSIVAS : $(T, \rho, P, \dots)$

ESTADO DE UN S.T

• MICROSCÓPICO $A \equiv \{ \vec{r}_i(A), \vec{p}_i(A) \}_{i=1 \dots N}$

• MACROSCÓPICO $A \equiv \{ P_A, V_A, T_A, \dots \}$

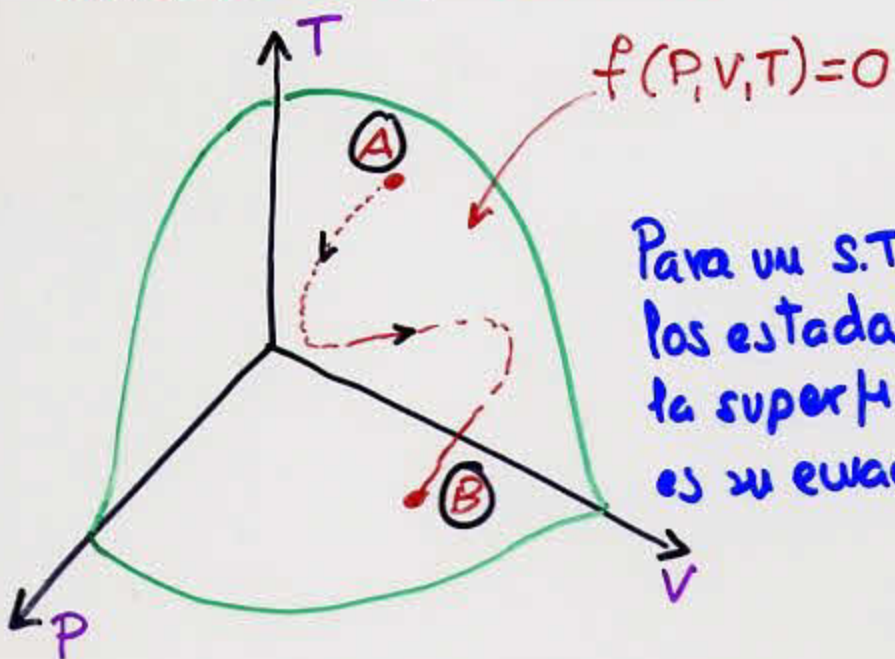
ECUACIÓN DE ESTADO

ES UNA RELACIÓN ENTRE LAS V.T. ASOCIADAS A UN S.T. Y QUE DEPENDE DE LA NATURALEZA DE DICHO SISTEMA.

$$f(P, V, T, \rho, m, \dots) = 0$$

Σ_J : GAS IDEAL $\cdot P \cdot V = nRT$

2
LA ECUACIÓN DE ESTADO LIMITA EL NÚMERO DE ESTADOS ACCESIBLES AL SISTEMA.



Para un S.T. cuyas v.T sean $\{P, V, T\}$ los estados accesibles están sobre la superficie $f(P, V, T) = 0$ si esta es su ecuación de estado.

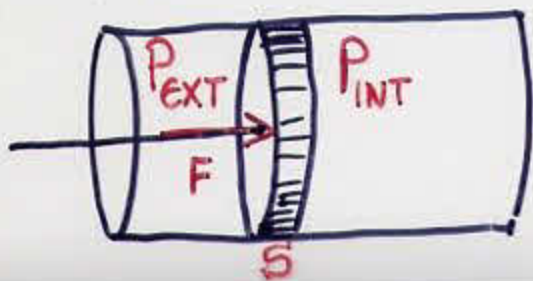
PROCESO TERMODINAMICO

SUCESIÓN DE ESTADOS ACCESIBLES A UN S.T., DESDE UN ESTADO INICIAL A A OTRO ESTADO FINAL B. ES UNA CURVA SOBRE LA SUPERFICIE $f(P, V, T, \dots) = 0$ DEFINIDA POR LA ECUACIÓN DE ESTADO.

PROCESO REVERSIBLE : SUCESIÓN DE ESTADOS ACCESIBLES DESDE UNO INICIAL A OTRO FINAL DE MODO QUE CUALQUIER ESTADO INTERMEDIO ES UN ESTADO DE EQUILIBRIO

¿QUE ES UN ESTADO DE EQUILIBRIO?

Estado de un S.T en el que permanecería por tiempo indefinido sin cambio alguno.



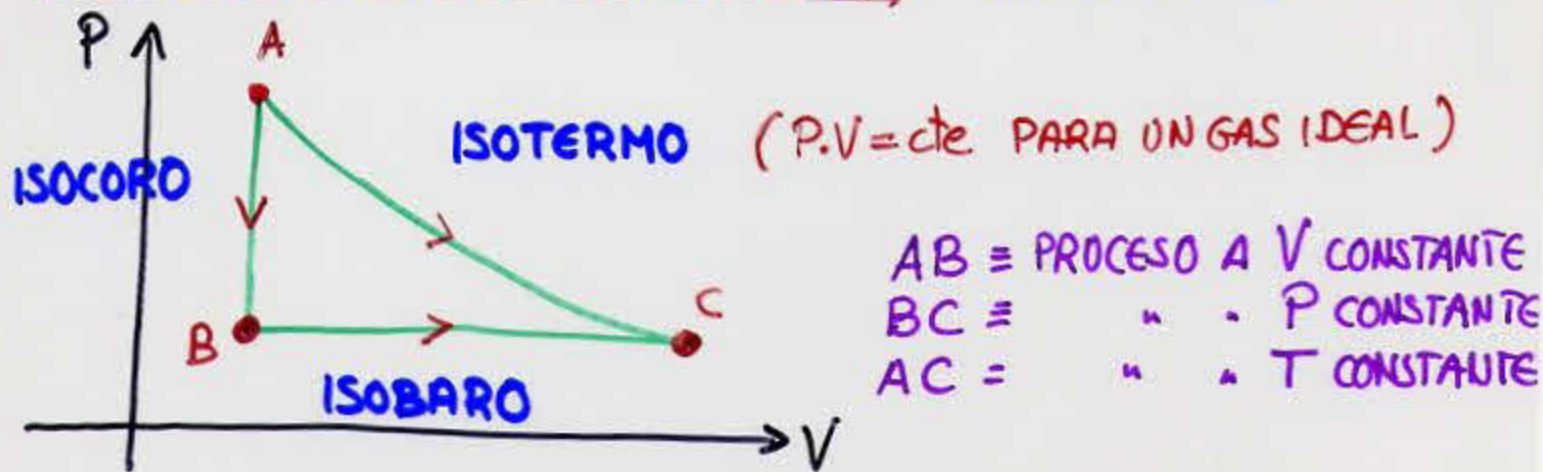
$$P_{EXT} = P_{INT} = \frac{F}{S} \text{ (EQUILIBRIO)}$$

$$\frac{F}{S} \neq P_{INT} \text{ (NO EQUILIBRIO)}$$

EVOLUCIÓN IRREVERSIBLE

UN PROCESO REVERSIBLE PUEDE IMAGINARSE SI LAS V.T. VARIAN INFINITAMENTE POCO ENTRE ESTADOS ADYACENTES (SUCEIVOS O CONTIGUOS)

REPRESENTACION DE LOS PROCESOS: DIAGRAMAS P-V



UN PROCESO SE REPRESENTA POR UNA RELACION MAS ENTRE LAS V.T.

$$g(P, V, T, \dots) = 0 \rightarrow \text{COMPATIBLE CON LA ECUACION DE ESTADO}$$

OTROS PROCESOS:

- ADIABATICO
- POLITROPICO
- ISOENTROPICO --- E.T.C.

CALOR, TRABAJO Y ENERGÍA INTERNA

4

EN MECÁNICA, PARA SISTEMAS DE PARTICULAS SOMETIDAS A INTERACCIONES INTERIORES Y EXTERIORES, SE TIENE QUE,

$$W_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B}^{\text{EXT}} + W_{A \rightarrow B}^{\text{INT}} = E_c(B) - E_c(A)$$

EN EL TÉRMINO $W_{A \rightarrow B}^{\text{EXT}}$ SE INCLUYEN INTERACCIONES CON EL EXTERIOR MEDIANTE FUERZAS, PERO TAMBIÉN SE PUEDEN INCLUIR OTRAS INTERACCIONES MENOS CONVENCIONALES QUE SE AGRUPAN BAJO EN NOMBRE DE

$$\text{CALOR} \equiv Q$$

$$W^{\text{EXT}} + Q + W^{\text{INT}} = E_c(B) - E_c(A)$$

PERO SABEMOS POR LOS TEOREMAS DE DESCOMPOSICIÓN..

$$E_c = E_{c.m} + E_{\text{REL}}$$

$$W^{\text{EXT}} + Q + V_A - V_B = E_{\text{REL}}(B) - E_{\text{REL}}(A)$$

DEFINIENDO $U = E_{\text{REL}} + V$ COMO LA ENERGÍA INTERNA (LA CUAL SE MIDE CON AYUDA DE LA TEMPERATURA)

$$W^{\text{EXT}} + Q = \Delta U$$

LLAMANDO W AL TRABAJO HECHO POR EL SISTEMA CONTRA EL EXTERIOR, $W = -W^{\text{EXT}}$ Y FINALMENTE,

Ecuación del Balance de Energía en un Proceso Termodinámico Reversible

$$Q_{AB} - W_{AB} = U(B) - U(A)$$

Esta ecuación es conocida también como PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

CALOR Y TRABAJO EN LOS PROCESOS TERMODINÁMICOS

1-CALOR

FORMA DE INTERCAMBIAR ENERGÍA CON EL EXTERIOR DE NATURALEZA DISTINTA A LA DEL TRABAJO MECÁNICO

CRITERIO DE SIGNOS : $Q > 0$ (CALOR ABSORBIDO)
 $Q < 0$ (CALOR CEDIDO AL EXT.)

CAPACIDAD CALORÍFICA

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \begin{cases} C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \\ C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v \end{cases}$$

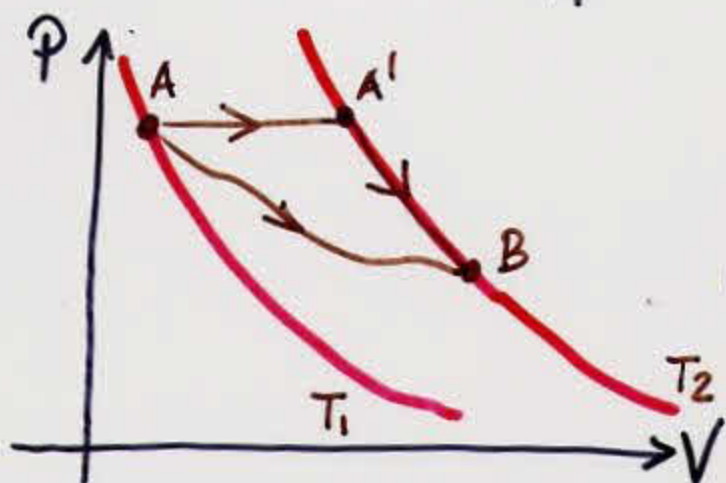
CALOR ESPECÍFICO Y CALOR MOLAR

$$C_e = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \begin{cases} C_{ep} \\ C_{ev} \end{cases}$$

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \begin{cases} C_{mp} \\ C_{mv} \end{cases}$$

EN UN PROCESO TERMODINAMICO, EL CALOR PUESTO EN JUEGO DEPENDE DEL TIPO DE PROCESO.

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C(T) \cdot dT = m \int_{T_1}^{T_2} C_e(T) \cdot dT$$



$$Q_{AB} = m C_e (T_2 - T_1)$$

$$Q_{AA'B} = m C_{ep} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{AB} \neq Q_{AA'B}$$

PARA GASES IDEALES ($P \cdot V = nRT$): $C_{mp} - C_{mv} = R$ (Mayer)

PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

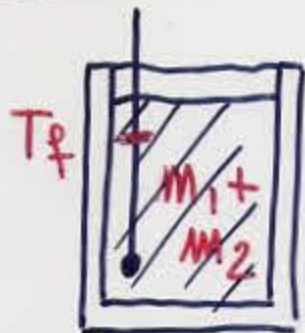
DOS SISTEMAS CON DISTINTA TEMPERATURA (DISTINTA ENERGÍA INTERNA), PUESTOS EN INTERACCIÓN, TIENDEN A ADQUIRIR UNA TEMPERATURA COMUN.

APLICACIÓN: METODO DE LAS MEZCLAS CALORIMÉTRICAS



$$\Delta Q_1 = m_1 C_{e1} (T_f - T_1) < 0$$

$$\Delta Q_2 = m_2 C_{e2} (T_f - T_2) > 0$$



$$|\Delta Q_1 + Q_{cal}| = \Delta Q_2$$

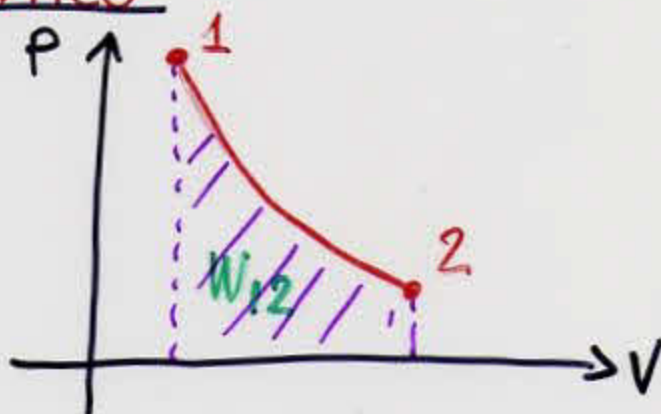
$$(m_1 + k) C_e (T_1 - T_f) = m_2 C_e (T_f - T_2)$$

EN AUSENCIA DE PERDIDAS DE ENERGIA, EL CALOR CEDIDO POR UNOS SUBSISTEMAS ES ABSORBIDO POR OTROS PARA MANTENER UN ESTADO DE EQUILIBRIO

CAMBIOS DE FASE: $Q = m \cdot L$ $\begin{cases} \text{FUSIÓN} \\ \text{VAPORIZACIÓN} \end{cases}$

2 - TRABAJO TERMODINÁMICO

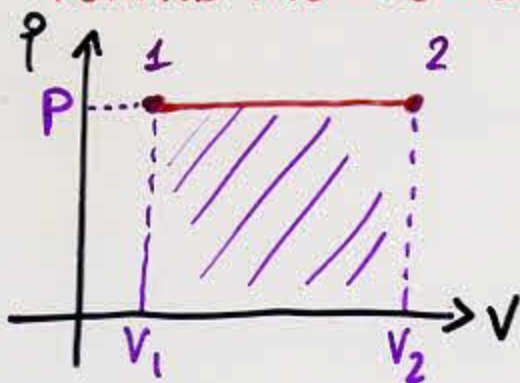
$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dv$$



PROPIEDADES:

- 1) Si $W > 0$ EL TRABAJO LO HACE EL SISTEMA
 $W < 0$ EL TRABAJO SE HACE DESDE EL EXTERIOR
- 2) DEPENDE DEL TIPO DE PROCESO
- 3) $W_{\text{ciclo}} = \oint P \cdot dv$
- 4) COMO EN W ESTAN INCLUIDAS LAS FUERZAS CONSERVATIVAS Y NO CONSERVATIVAS, EL RESULTADO GLOBAL ES NO CONSERVATIVO Y ES POR ELLO QUE W DEPENDE DEL CAMINO ENTRE EL ESTADO INICIAL Y EL FINAL.

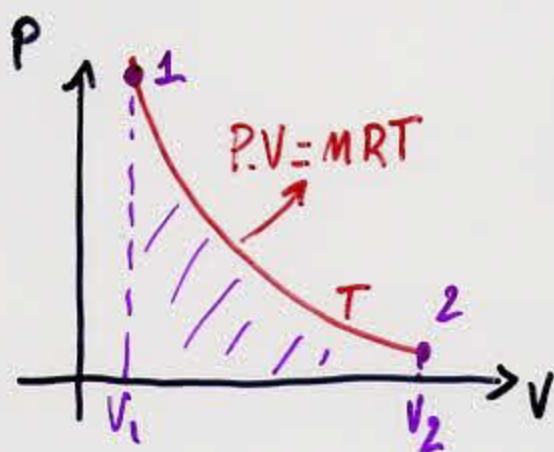
VEAMOS ALGUNOS EJEMPLOS



$$a) W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = p \cdot (V_2 - V_1)$$

TRANSF. ISOBARA

b) $W_{12} = 0$ PARA UNA TRANSF. ISOCORA



$$c) W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV =$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

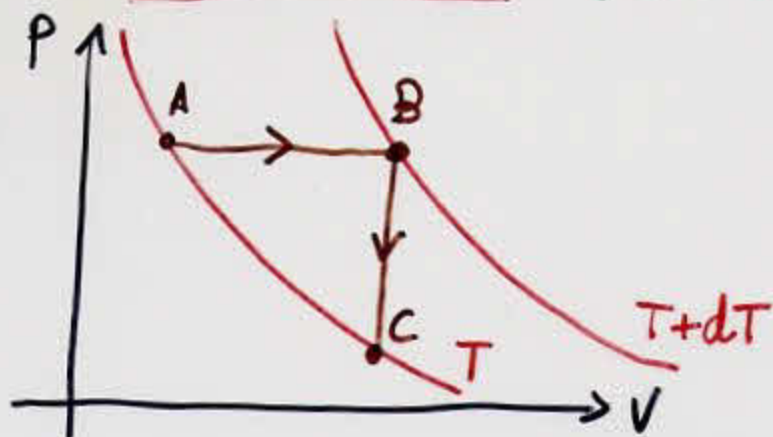
TRANSF. ISOTERMA

d) PARA UNA TRANSFORMACIÓN POLITRÓPICA γ $P \cdot V^\gamma = \text{cte}$

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{cte}}{V^\gamma} dV = P_0 V_0^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

1- LEY DE MAYER (GAS IDEAL CUYA $U = U(T)$)



$$Q - W = \Delta U$$

$$\begin{aligned} a) \quad \Delta U_{AB} &= Q_{AB} - W_{AB} = C_p \cdot dT - p \cdot dV = \\ &= C_p dT - mR dT = (C_p - mR) dT \end{aligned}$$

$$p \cdot dV = mR dT$$

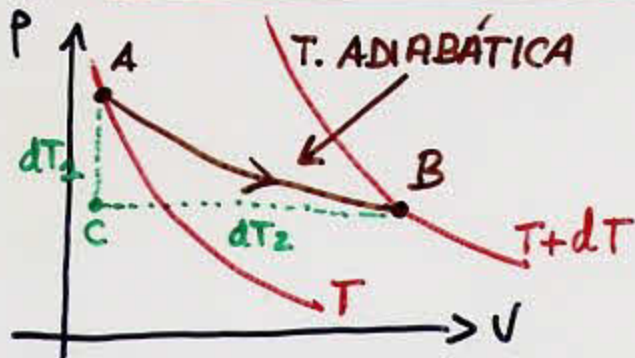
$$b) \quad \Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} = -C_v dT$$

$$c) \quad \Delta U_{AC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = (C_p - C_v - mR) dT$$

PERO $\Delta U_{AC} = 0$ YA QUE NOS MOVEMOS ISOTÉRMICAMENTE
 $T_A = T_C$

$$\left. \begin{aligned} C_p - C_v &= mR \\ \frac{C_p}{m} - \frac{C_v}{m} &= R \end{aligned} \right\} \boxed{C_{mp} - C_{mv} = R}$$

2 - TRANSFORMACIÓN ADIABÁTICA DE UN GAS IDEAL



DEF: $Q_{ADIAB} = 0$

$$-W_{ADIAB} = \Delta U$$

1) VARIACIÓN DE ENERGÍA INTERNA ΔU_{AB}

$$\Delta U_{AC} = -C_v dT_1$$

$$\Delta U_{CB} = C_p dT_2 - p dV = C_p (dT_1 + dT) - \mu R (dT_1 + dT)$$

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} = C_v dT - \underbrace{C_v (dT_1 + dT) + C_p (dT_1 + dT) - \mu R (dT_1 + dT)}_{\substack{\uparrow \\ \text{L. MAYER}}} = C_v dT$$

$$\Delta U_{ADIAB} = C_v dT$$

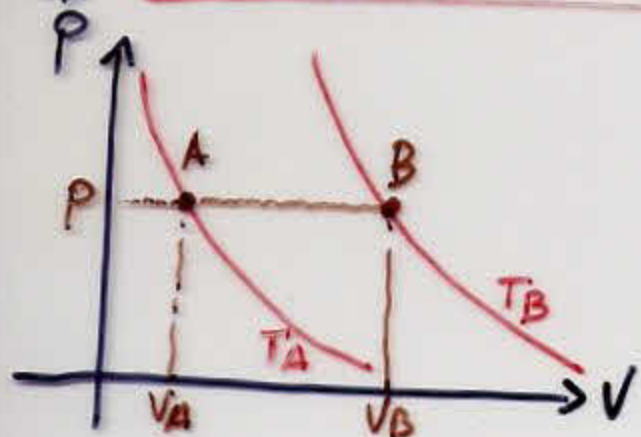
2) ECUACIÓN DE UNA T. ADIABÁTICA

$$\left. \begin{aligned} W = -\Delta U = -C_v dT &= p \cdot dV \\ p \cdot dV + v dp &= \mu R dT \end{aligned} \right\} \begin{aligned} r \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} &= 0 \\ r &= \frac{C_p}{C_v} \end{aligned}$$

INTEGRANDO QUEDA:

$$p \cdot V^r = \text{cte}$$

3) TRANSFORMACIÓN ISOBARA : ENTALPÍA



$$Q_{AB} = m C_{ep}(T_B - T_A) = Q_p$$

$$W_{AB} = p \cdot (V_B - V_A)$$

$$\Delta U_{AB} = m C_{ep}(T_B - T_A) - p(V_B - V_A)$$

DEF:

$$\boxed{H = U + p \cdot V} \quad \text{ENTALPÍA}$$

$$(U_B + pV_B) - (U_A + pV_A) = m C_{ep}(T_B - T_A) = Q_p$$

$$\boxed{H_B - H_A = Q_p}$$

LA ENTALPÍA ES FUNCIÓN DE ESTADO