

Termodinámica - Clase 2

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV
graeme.candlish@ifa.uv.cl

Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

Nuevas variables termodinámicas

Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

- **Procesos termodinámicos**, los distintos tipos que hay y su representación gráfica.
- Trabajo y como calcularlo para procesos con fluidos.
- Diferenciales exactas e inexactas:
 - Variables de estado tienen diferenciales *exactas*.
 - Trabajo tiene una diferencial *inexacta*, así que no es una variable de estado.
- El uso de derivadas parciales para definir nuevas variables termodinámicas.

Contenido

Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

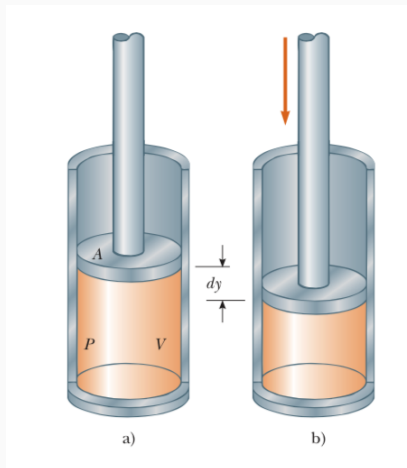
Nuevas variables termodinámicas

Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

Procesos en la termodinámica

- Estado de equilibrio: estado macroscópico del sistema definido por ciertos valores de sus variables termodinámicas.
- Proceso: evolución temporal entre dos estados de equilibrio.



Tipos de proceso: cuasiestático

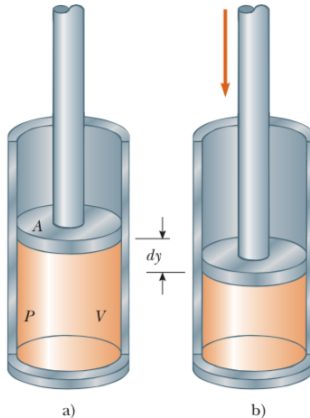
Proceso cuasiestático: en cada instante del proceso, el sistema difiere sólo infinitesimalmente de un estado de equilibrio (una sucesión de estados de equilibrio).

- Es un proceso **idealizado**: no es posible en la realidad.

Tipos de proceso: cuasiestático

Proceso cuasiestático: en cada instante del proceso, el sistema difiere sólo infinitesimalmente de un estado de equilibrio (una sucesión de estados de equilibrio).

- Es un proceso **idealizado**: no es posible en la realidad.

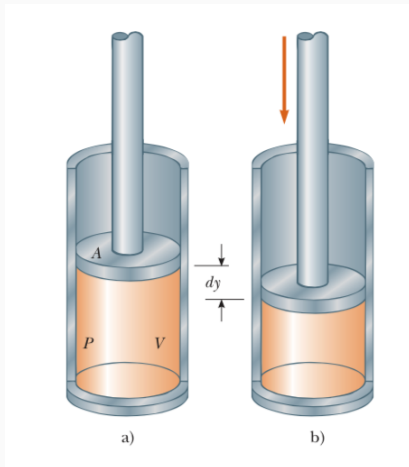


Tipos de proceso: no cuasiestático

Proceso no cuasiestático: en cada momento del proceso hay una diferencia finita entre el estado del sistema y cualquier estado de equilibrio.

Tipos de proceso: no cuasiestático

Proceso no cuasiestático: en cada momento del proceso hay una diferencia finita entre el estado del sistema y cualquier estado de equilibrio.



Tipos de proceso: reversible

Proceso reversible: un proceso (idealizado) que se puede revertir, devolviendo el sistema *y su entorno* a sus estados de equilibrio originales.

- Requiere la ausencia de **fuerza disipativas** (e.g. rozamiento).
- Requiere que en cada instante del proceso el sistema esté en un estado de equilibrio.

$$\begin{array}{lll} \text{Proceso reversible} & \implies & \text{Proceso cuasiestático} \\ \text{Proceso cuasiestático} & \not\Rightarrow & \text{Proceso reversible} \end{array} \quad (1)$$

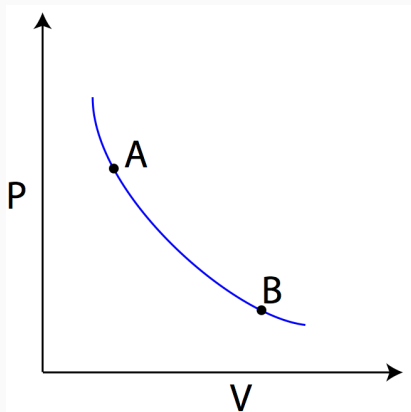
Tipos de proceso: irreversible

Proceso irreversible: un proceso no reversible!

- Cualquier proceso termodinámico en la realidad es un proceso irreversible.
- Veremos más tarde otra definición de reversible/irreversible más fundamental que usa la idea de **entropía**.

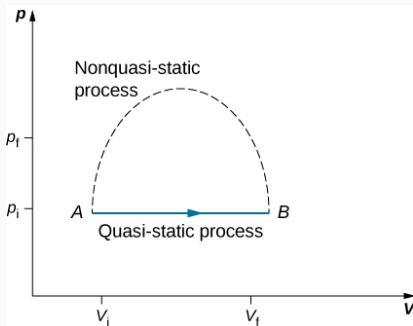
Procesos cuasiestáticos en un diagrama PV

- Un proceso cuasiestático se puede representar por una línea continua entre los dos estados.
- Esta línea NO es necesariamente una isotérma!



Procesos NO cuasiestáticos en un diagrama PV

- Para un proceso no cuasiestático, el sistema está fuera de equilibrio durante el proceso.
- Así que no se puede definir su estado como un punto en el diagrama PVT (ni sus proyecciones).



Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

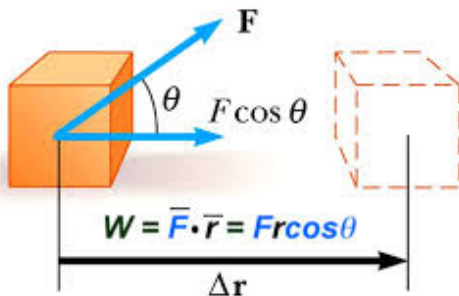
Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

Nuevas variables termodinámicas

Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

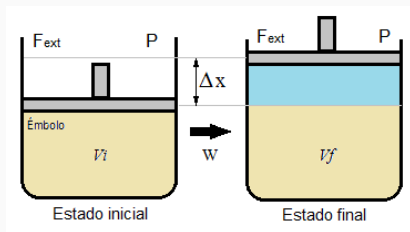
Work = Force x Displacement



Trabajo termodinámico

- Ejemplo: proceso **reversible** donde el volumen de un fluido cambia.
- $F = PA$
- Trabajo hecho reversiblemente **en** el sistema **por** su entorno es $PA dy = PdV$.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

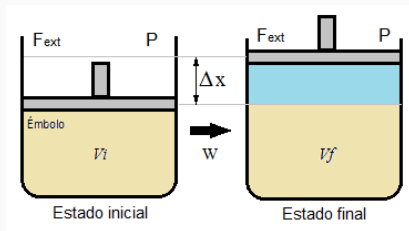


Trabajo termodinámico

- Trabajo hecho en el sistema:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

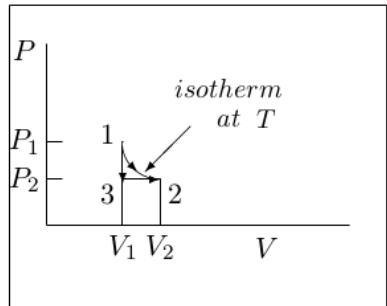
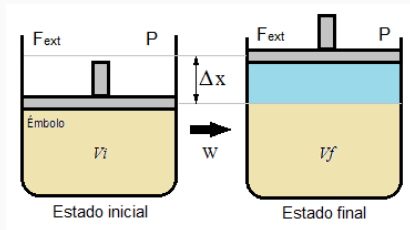
- El signo menos es una convención: trabajo hecho en el sistema por el entorno es *positivo*.
- Para otros sistemas con otras variables termodinámicas la definición del trabajo cambia.
- De la definición tenemos $\delta W = -PdV$.



- El sistema tiene menos capacidad para hacer trabajo útil después de un proceso disipativo.
- Ejemplos: rozamiento, agitación de un fluido, etc.
- No podemos determinar el trabajo hecho en tal proceso en terminos de las variables termodinámicas.
- Ahora sabemos porque definimos el trabajo hecho con un proceso *reversible*... ¿Por qué?

Trabajo como área debajo de la curva en el diagrama PV

Ejemplo: expansión de un gas ideal (trabajo hecho *en* el entorno).



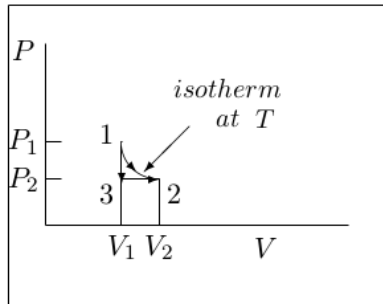
Trabajo como área debajo de la curva en el diagrama PV

Proceso isotérmico:

$$W = -nRT \ln(V_2/V_1) \quad (2)$$

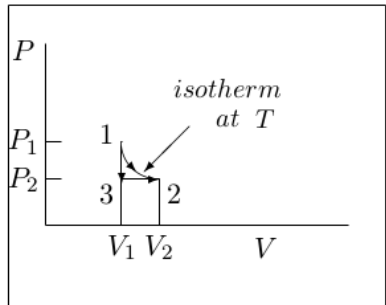
Proceso 1 – 3 – 2 (isocórico,
isobárico):

$$W = -P_2(V_2 - V_1) \quad (3)$$



Trabajo depende del camino

El trabajo hecho **depende del camino en el espacio PV** (depende del proceso).



Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

Nuevas variables termodinámicas

Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

Diferencial de una función de una variable

Una función de una variable:

$$f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, \quad x \mapsto f(x) \quad (4)$$

Su **diferencial** o **infinitesimal** es:

$$df = \frac{df}{dx} dx \quad (5)$$

Diferencial de una función de dos variables

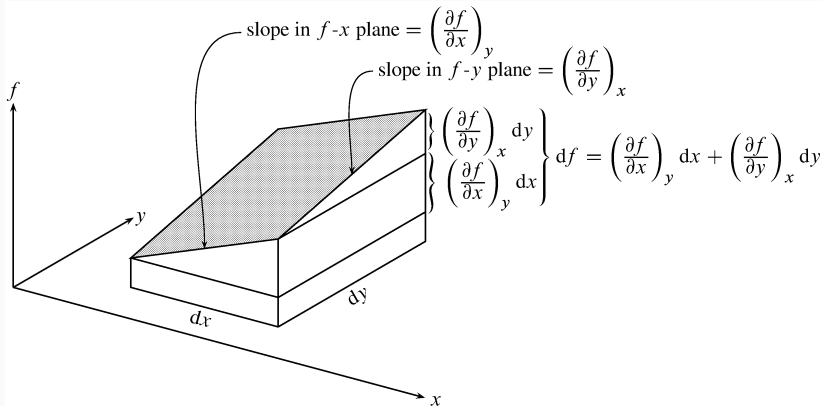
Una función de dos variables:

$$f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}, \quad (x, y) \mapsto f(x, y) \quad (6)$$

Su **diferencial** o **infinitesimal** es:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (7)$$

Diferencial de una función de dos variables



$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (8)$$

Esta diferencial se llama una diferencial **exacta**.

Condición por ser una diferencial exacta

Para cualquier función $f(x, y)$ de dos variables:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (9)$$

Entonces, una diferencial *arbitraria*

$$d\phi = A(x, y)dx + B(x, y)dy \quad (10)$$

es **exacta** si y sólo si

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \quad (11)$$

Si no es exacta, es una diferencial *inexacta*.

La integral de una diferencial exacta

Si integramos una diferencial exacta:

$$\Delta\phi = \int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} d\phi = \phi(x_2, y_2) - \phi(x_1, y_1) \quad (12)$$

- Es decir, $\Delta\phi$ solamente depende de los valores en los límites de la integral: no depende del camino (puntos entremedio).
- NO es así para una diferencial *inexacta*.

Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

Nuevas variables termodinámicas

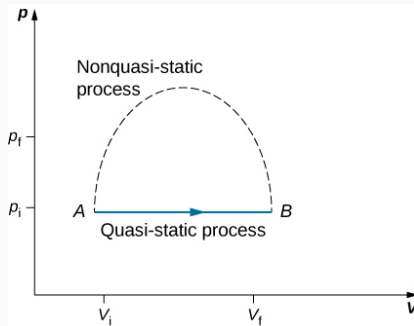
Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

Variables de estado (variables termodinámicas)

Las variables termodinámicas (variables de estado) tienen diferenciales **exactas**.

⇒ si queremos calcular el cambio de una variable de estado en algún proceso, podemos elegir *cualquier proceso* entre los mismos estados inicial y final.



El trabajo W depende del camino (proceso) \Rightarrow tiene una diferencial **inexacta**, dW .

\Rightarrow el trabajo NO es una variable de estado (variable termodinámica).

[Demostración con $dW = -PdV$]

Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

Nuevas variables termodinámicas

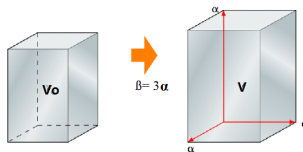
Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

Dilatación cúbica

El coeficiente de dilatación cúbica β expresa como cambia el volumen de una sustancia con un cambio en su temperatura (a presión constante):

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$



"Dilatación Volumétrica"

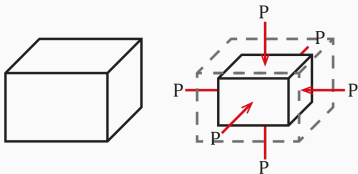
Compresibilidad isotérmica

El coeficiente de compresibilidad isotérmica κ expresa como cambia el volúmen de una sustancia con un cambio en la presión (a temperatura constante):

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

El módulo de compresibilidad es el recíproco:

$$K = \frac{1}{\kappa} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$



Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

Nuevas variables termodinámicas

Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

Problema termodinámico

El estado de un fluido compresible está cambiado reversiblemente y infinitesimalmente de (P, T) a $(P + \Delta P, T + \Delta T)$. ¿Cuánto cambia el volumen?

[Solución]

Conceptos en esta clase

Procesos

Trabajo

Diferenciales exactas e inexactas

Diferenciales exactas, inexactes y variables termodinámicas

Nuevas variables termodinámicas

Ejemplo de un cálculo termodinámico

Resumen

- Un proceso es cualquier cambio de un estado a otro.
- Hay procesos **cuasiestáticos**, **no cuasiestáticos**, **reversibles**, **irreversibles**.
- Un proceso **reversible** es también **cuasiestático**, pero hay procesos **cuasiestáticos** que NO son **reversibles**.
- Se puede representar un proceso (cuasiestático) como una línea en el diagrama *PVT*.
- El trabajo hecho es el área debajo de la línea en el diagrama *PV*.
- Las variables termodinámicas (variables de estado) tienen **diferenciales exactas**.
- Trabajo tiene una **diferencial inexacta**.
- Se puede definir nuevas variables termodinámicas con derivadas (parciales) de variables termodinámicas.