

# Tema I: Conceptos fundamentales

Termodinámica

2º Curso Grado Física

Universidad de Alicante – Departamento de Física Aplicada

# Índice

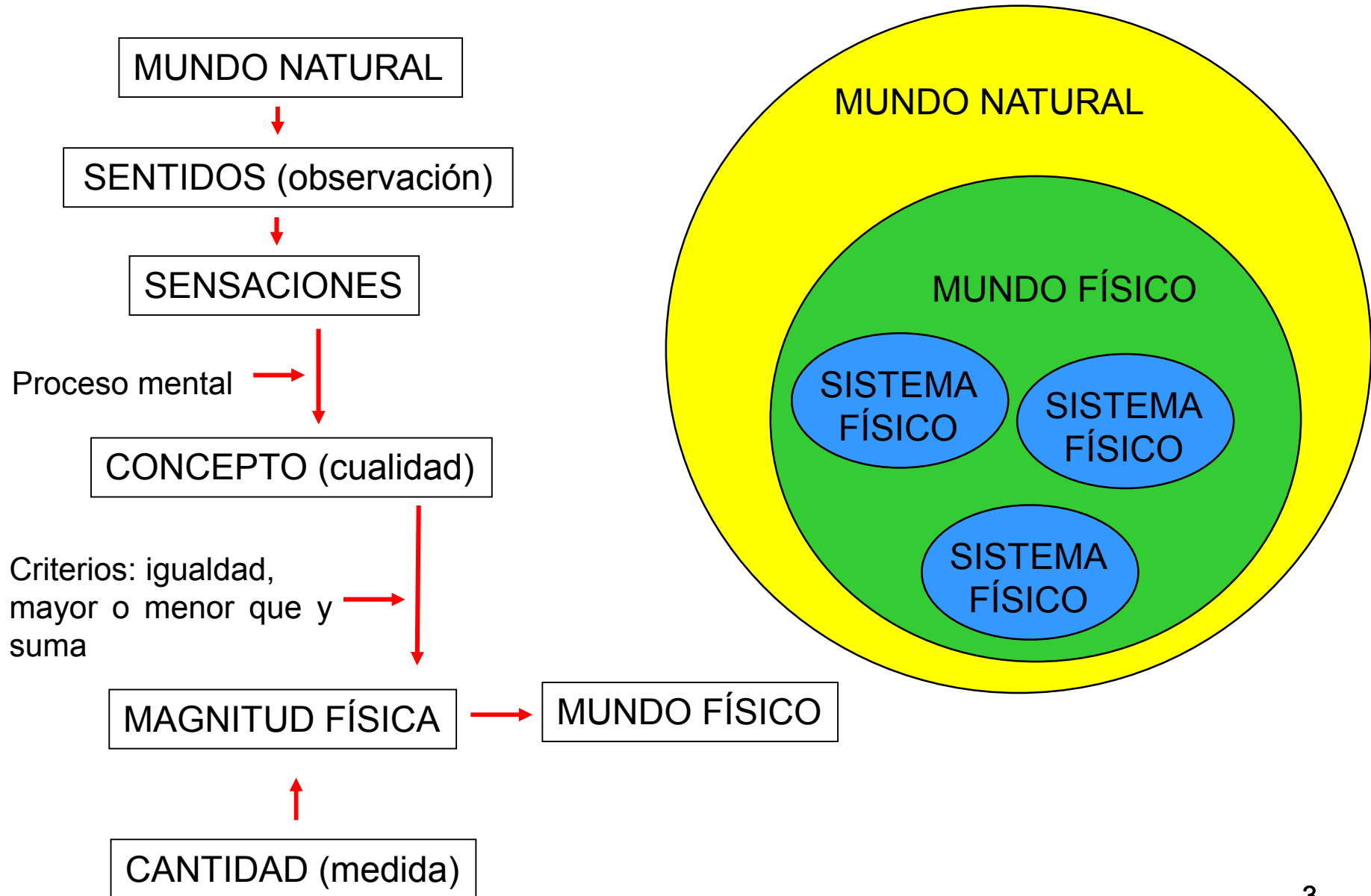
1. Sistemas físicos
2. Descripción macroscópica y microscópica de un Sistema Físico
3. Sistemas termodinámicos
4. Interacción termodinámica
5. Estados de equilibrio
6. Variables termodinámicas
7. Cambios de estado y procesos termodinámicos
8. Procesos cuasiestáticos. Procesos reversibles e irreversibles

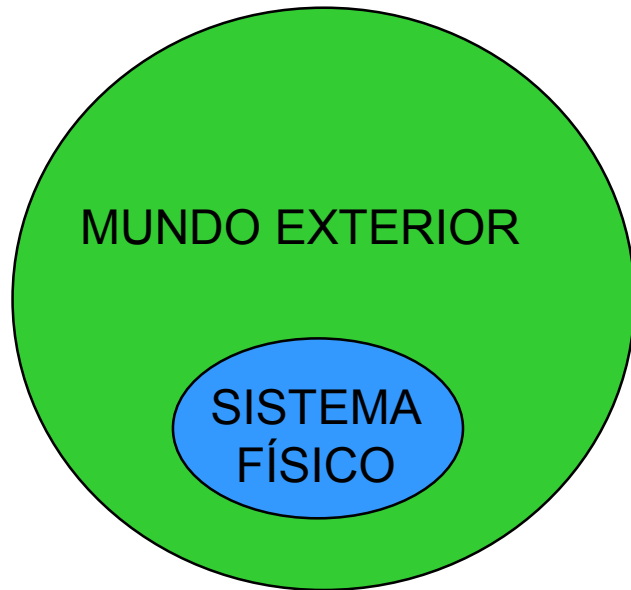
Adenda 1: Elección de variables de estado.

Adenda 2: Fenómenos de naturaleza termodinámica

Adenda 3: Comprobación de equivocaciones en las ecuaciones termodinámicas

# 1. Sistemas físicos





## ¿Cómo se estudia un Sistema Físico?

- 1.- Se **aisla** el sistema de interés con su contenido.
- 2.- Se define el sistema mediante las **magnitudes físicas que le son propias**.
- 3.- Se conoce y analiza su **comportamiento y las interacciones** mutuas dentro del sistema y/o las interacciones entre el sistema y el medio exterior.

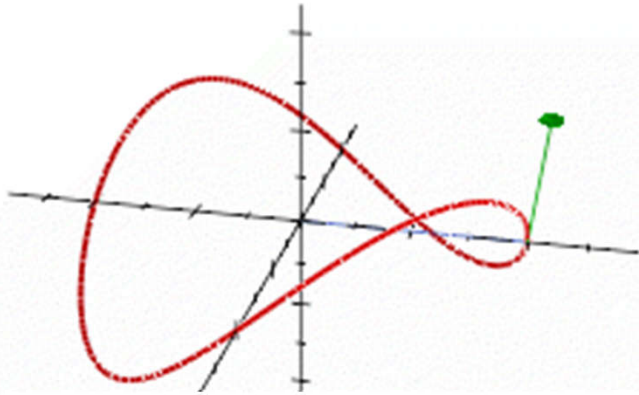
**Interacción**: lo que ocurre entre un sistema y su medio exterior cuando a un cambio observable en el sistema le corresponde inequívocamente un cambio observable en el mundo exterior (Gravitatorias, Electromagnéticas, Fuertes y Débiles).

El estado de un sistema físico está determinado por el conjunto de valores medidos de las magnitudes físicas a partir de las cuales se puede calcular o predecir cualquier otras magnitudes físicas.

¡Harían falta infinitas magnitudes! ⇒ **Remedio: se subdivide el sistema en subsistemas**

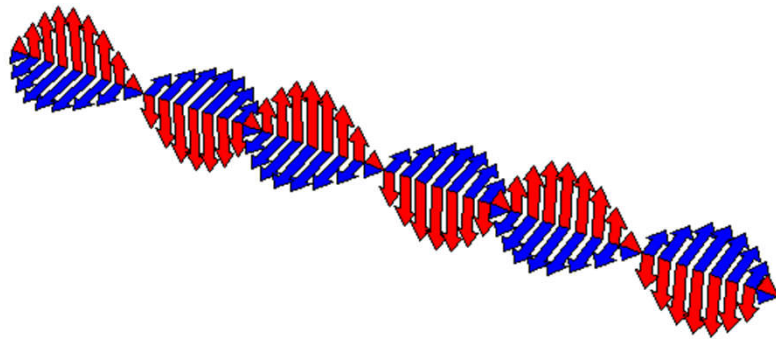
**Estado**: Condición en un momento específico

Número limitado de magnitudes físicas necesario para calcular todas las demás magnitudes del subsistema.



Mecánica Clásica:

Si conocemos  $\vec{r}$  y  $\vec{v}$  en un instante de tiempo y por las ecuaciones del movimiento se puede conocer  $\vec{r}'$  y  $\vec{v}'$  en otro instante de tiempo.



Electromagnetismo:

Si conocemos  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$  en una posición y en un instante de tiempo y con ayuda de las ecuaciones de Maxwell se puede conocer  $\vec{E}'$  y  $\vec{B}'$  en otra posición e instante de tiempo.

La experiencia demuestra que no todas las magnitudes físicas que pertenecen a un subconjunto son necesarias para especificar un estado del sistema.

**Variables de estado**: aquellas magnitudes físicas independientes de modo que el conocimiento de sus valores describe el estado de un sistema.

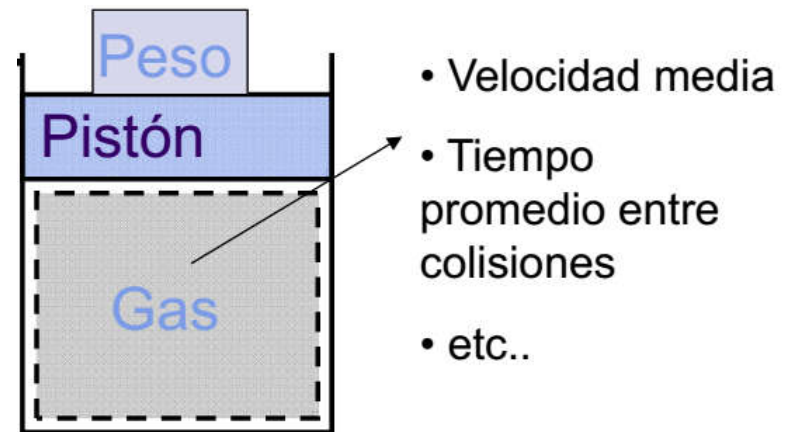
Relación biunívoca entre estado y los valores de las variables de estado

## 2. Descripción macroscópica y microscópica de un sistema físico

Para abordar el estudio de un sistema se puede abordar desde varios puntos de vista:

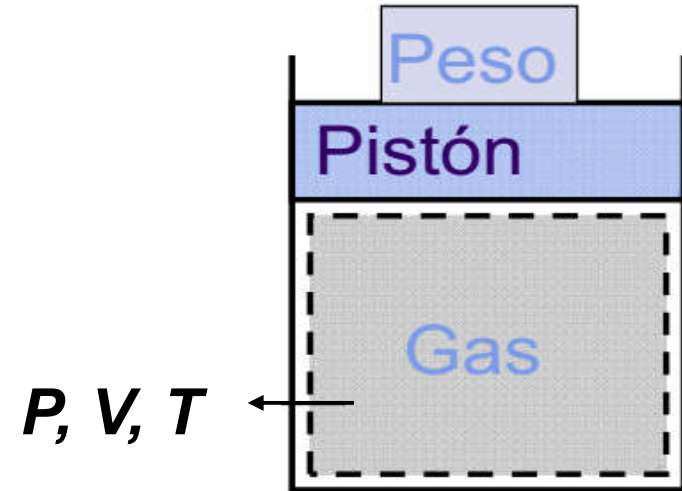
### Descripción microscópica

- Se refiere a las propiedades a pequeña escala: átomos y moléculas que lo constituyen y de los límites impuestos por la forma del sistema y del exterior.
- Hace uso de hipótesis (modelos sobre la estructura de la materia)
- Las magnitudes utilizadas se caracterizan por:
  - Número elevado
  - No son sugeridas por los sentidos
  - No se pueden medir, en general, directamente
- Es la descripción que adoptan la Teoría Cinética y la Mecánica Estadística



## Descripción macroscópica

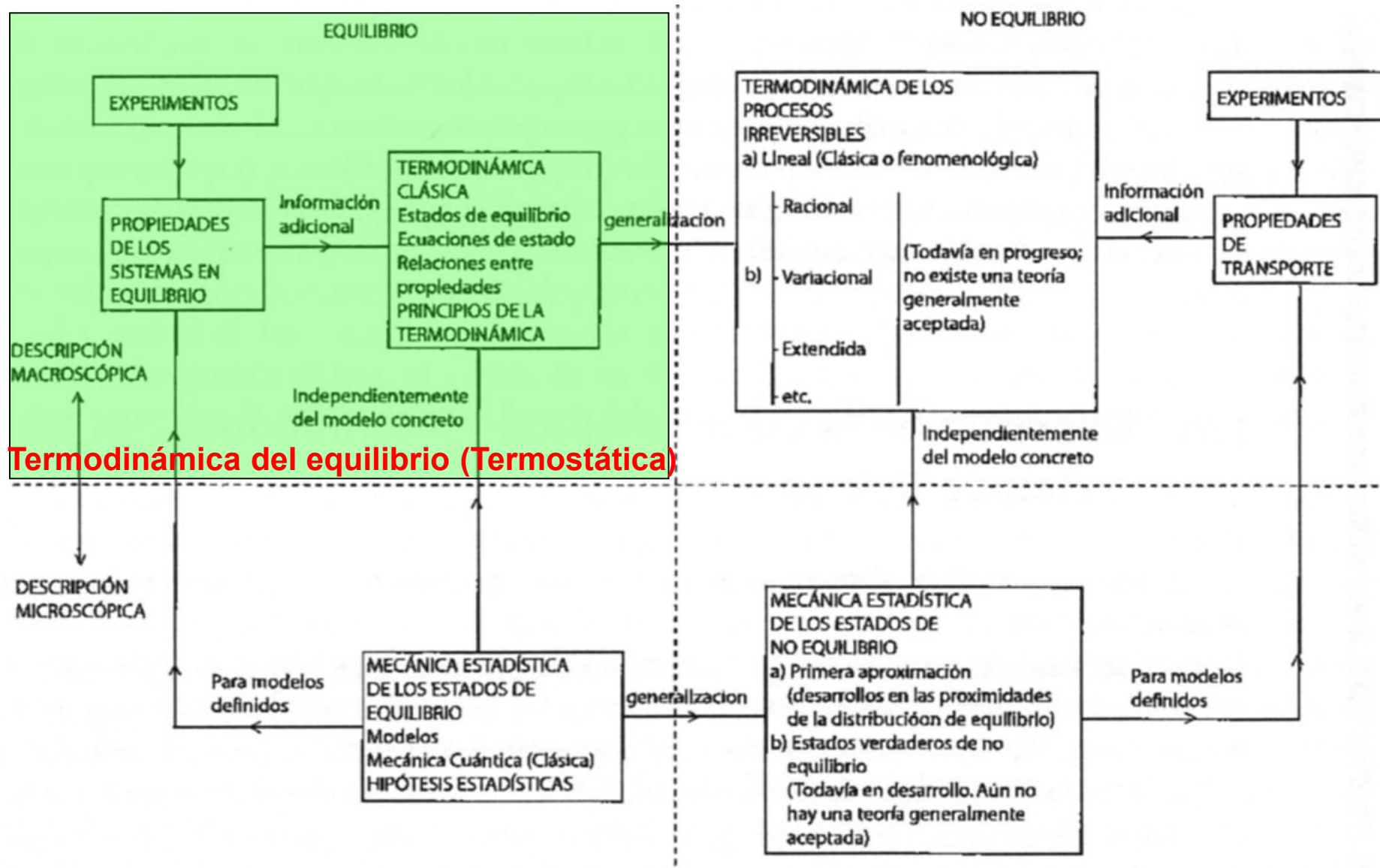
- Se refiere a las propiedades a gran escala
- No hace uso de hipótesis
- Las magnitudes utilizadas se caracterizan por:
  - Número reducido
  - Sugeridas por los sentidos
  - Pueden determinarse por medidas prácticas sencillas.
- Se utiliza en las teorías macroscópicas, como por ejemplo, la *Termodinámica*



## Descripción microscópica y macroscópica

- Sus resultados deben coincidir
- El estudio macro es una descripción contraída del micro (**del enorme número de variables micro emergen, al promediar temporalmente, unas cuantas variables macro**). Las medidas macroscópicas son valores promedio de las propiedades de las partículas.
- Los resultados macro son tan firmes como nuestros sentidos. Los resultados micro necesitan una justificación a posteriori, comparar con un resultado experimental.

# TERMOLOGÍA



Termodinámica del equilibrio (Termostática)



### 3. Sistemas termodinámicos



Mecánica clásica: aspectos externos del sistema.

Se buscan las magnitudes mecánicas que sean compatibles con las leyes de la mecánica.

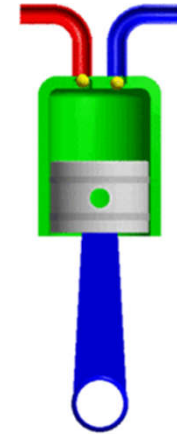
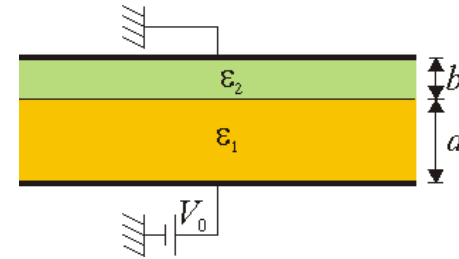
- Posición y velocidad respecto de un sistema de referencia (momento angular, momento lineal, etc) en un instante dado.
- Se define su energía cinética, potencial



**Termodinámica: aspectos internos del sistema.**

Se buscan las magnitudes macroscópicas que tengan relación con el estado interno del sistema: **magnitudes internas o termodinámicas.**

La termodinámica busca las relaciones generales entre las magnitudes termodinámicas (y sus combinaciones) que sean consistentes con las leyes de la termodinámica.



### Sistema termodinámico:

- Es una porción del espacio y su contenido separado del resto del Universo por una frontera que puede ser real o imaginaria (cuando es real se llama pared), fija o móvil. Abierta o cerrada, cambiar de tamaño, etc.
- Las dimensiones del sistema deben ser lo suficientemente grandes como para que se puedan definir en él propiedades macroscópicas.



- Cada sistema puede estar dividido en varios subsistemas.
- Los alrededores deben cumplir los mismos requisitos que se le exigen al sistema.

Según la naturaleza de la frontera los sistemas termodinámicos se clasifican en:

- **Sistema aislado:** impiden el intercambio de energía y materia con el medio exterior.
- **Sistema cerrado:** permiten el intercambio de energía y no de materia con el medio exterior. Frontera cerrada o impermeable.
- **Sistema abierto:** permiten el intercambio de energía y materia con el medio exterior. Frontera abierta o permeable.



**Sistema abierto**



**Sistema cerrado**



**Sistema aislado**

El sistema más importante en termodinámica es el aislado. Este concepto es una idealización útil, pero que no existe en la realidad. **No es posible apantallar todas las interacciones físicas.**



Los sistemas pueden ser:

- **Homogéneos o monofásicos:** si sus propiedades físicas y químicas (magnitudes) son siempre idénticas en cualquier punto del sistema.
- **Heterogéneo o multifásico:** cuando está formado por un conjunto de subsistemas homogéneos de propiedades físicas distintas. Cada una de las partes de un sistema heterogéneo con propiedades físicas constantes constituye una **fase**.



Sistema Heterogeneo  
podemos observar dos fases. el hielo y el agua



Sistema Homogeneo  
Una unica fase contenida  
dentro del vaso



Desde el punto de vista de la composición química, un sistema puede ser **monocomponente o multicomponentes** que pueden o no reaccionar entre sí.

¿Qué hemos aprendido?

- La termodinámica es una ciencia fenomenológica.
- Estudia los fenómenos que ocurren en los sistemas desde un punto de vista macroscópico en función de sus magnitudes (propiedades físicas observables y medibles).
- No realiza ninguna hipótesis sobre la constitución íntima de la materia
- Sus principios son independientes de la imagen molecular o atomística
- Sus principios y sus ecuaciones se obtienen de la experiencia del mundo macroscópico.
- Todo fenómeno físico debe cumplir hoy y siempre los principios termodinámicos.
- La termodinámica trata siempre con sistemas reales aunque se recurra matemáticamente a situaciones idealizadas para resolver un problema particular.

En tanto no se diga lo contrario nos referiremos siempre a **sistemas termodinámicos simples**:

- Sistemas macroscópicamente homogéneos,
- Isótropos, sin cargas, químicamente inertes,
- Lo suficientemente grandes para ignorar sus efectos de superficie
- No actúan sobre ellos campos electromagnéticos ni campos gravitatorios
- No serán necesarias las coordenadas espaciales.



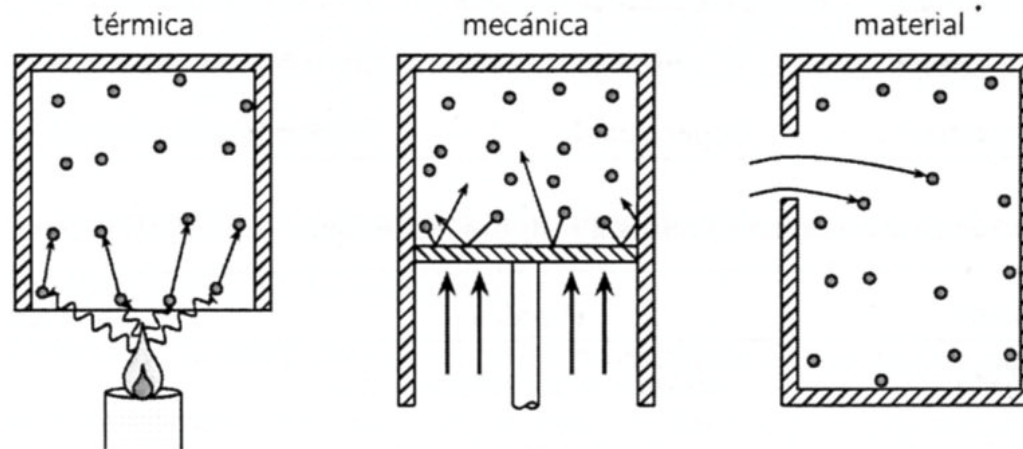
## 4. Interacción termodinámica

- Un sistema puede interaccionar con otro sistema o con su entorno.
- La interacción se constata en que si se producen cambios en magnitudes termodinámicas de uno de ellos afectan y cambian a magnitudes de los demás.
- **Las interacciones están condicionadas por la naturaleza del sistema y de la frontera que los separa.**

**Mecánica:** caracterizada por un intercambio de energía mecánica. Se puede expresar en términos de fuerza y desplazamiento de sus puntos de aplicación

**Térmica:** toda interacción que no es mecánica.

**Material o química:** caracterizada por un intercambio de materia o cambio en la composición. Siempre va acompañada de interacción mecánica y/o térmica.



Las interacciones se producen a través de las fronteras permitiendo o no la interacción.

Interacción	Pared restrictiva		Pared permisiva	
térmica	Adiabática	$\text{///}$	Diatérmica	
mecánica	Fija o Anergónica		Móvil o Diaérgónica	$\oplus$
material	Impermeable		Permeable	$\cdots$
				Semipermeable

**Ligaduras termodinámicas:** conjunto de paredes que impiden las interacciones: Externas entre sistema y alrededores e Internas entre subsistemas.

Ligadura: condiciones que restringen los posibles conjuntos de las coordenadas

Sistema	Frontera	Interacciones		
<i>aislado</i>	<i>aislante</i> = adiabática y fija	—	—	—
<i>térmicamente aislado</i>	adiabática y móvil	—	mecánica	—
con paredes diatérmicas fijas	diatérmica y fija	térmica	—	—
con paredes diatérmicas móviles	diatérmica y móvil	térmica	mecánica	—
abierto con paredes fijas	permeable y fija	térmica	—	material
abierto con paredes móviles	permeable y móvil	térmica	mecánica	material

## 5. Estados de equilibrio

Experimentalmente se constata que:

- Al poner 2 sistemas en interacción se modifican los valores de sus MT
- Todo sistema aislado evoluciona espontáneamente hasta llegar a tener fijas los valores de las MT

Dos sistemas alcanzan el **equilibrio mutuo** respecto de una interacción cuando estando separados por una pared permisiva a dicha interacción, sus MT tienen valores constantes en el tiempo.

- Equilibrio térmico (interacción térmica): No hay diferencias de temperatura
- Equilibrio mecánico (interacción mecánica): Todas las fuerzas se compensan
- Equilibrio material (interacción material): No hay difusión ni reacciones químicas

**Equilibrio interno** (entre sistemas o subsistemas, no es necesario equilibrio con el medio exterior) y **equilibrio externo** (entre sistemas y medio exterior)

### Equilibrio termodinámico

- Se cumplen simultáneamente los equilibrios mecánico, térmico y material tanto interno como externo.
- Las MT permanecen invariantes en el tiempo.
- Ausencia de interacciones energéticas y materiales.
- Si se aísla el sistema no se producen cambios en sus MT.
- El valor de las variables de estado del sistema son independientes de su historia.



Equilibrio termodinámico  $\neq$  Estado estacionario

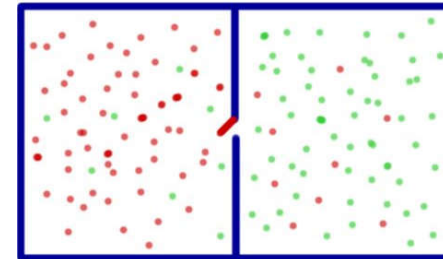
**Los equilibrios se describen en función de las MT macroscópicas constantes en el tiempo (el tiempo no es una variable termodinámica)**

Dos trozos de hierro a diferente temperatura, uno al lado del otro: equilibrio mecánico (equilibrio de fuerzas), pero no equilibrio térmico



¿Y si los trozos fueran infinitamente grandes?

Dos gases diferentes a la misma temperatura y presión separados por una pared con un agujero se encuentran en equilibrio mecánico y térmico, pero no material



¿Y si las cámaras fueran infinitamente grandes?

## Estado de equilibrio ligado

Dado un sistema **compuesto** formado por varios subsistemas donde cada uno de ellos está en equilibrio termodinámico. Este sistema se dice que está en equilibrio ligado si hay interpuestas unas ligaduras internas restrictivas que impiden que se alcance el equilibrio mutuo respecto de esas restricciones.

Si se suprime una (o varias) ligadura(s) interna(s) restrictiva(s), sustituyéndola(s) por la(s) correspondiente(s) permisiva(s), el sistema evoluciona espontáneamente hasta alcanzar un estado de equilibrio mutuo, respecto de la(s) interacción(es) que se han permitido, compatible con las ligaduras no suprimidas.

## Tipos de equilibrio

- Equilibrio estable: si al modificar ligeramente sus condiciones vuelve al estado original
- Equilibrio inestable: si al modificar ligeramente sus condiciones desaparece el equilibrio
- Equilibrio metaestable: cuando es estable a pequeñas modificaciones e inestable a grandes cambios.

## El equilibrio termodinámico estrictamente hablando no existe en la realidad

Los principios termodinámicos se pueden aplicar siempre que las variaciones temporales de las MT y de los intercambios de materia y energía sea muy pequeños comparado con el tiempo de observación.

Una pared real de separación entre dos sistemas será diatérmica o adiabática dependiendo de que el tiempo de observación sea mucho mayor o menor que el tiempo que transcurre desde que empieza la interacción hasta que se alcanza el equilibrio.

Si  $\tau_{obs} \gg \tau_{ter} \Rightarrow$  pared diatérmica

Si  $\tau_{obs} \ll \tau_{ter} \Rightarrow$  pared adiabática

Una pared real de separación entre dos sistemas será móvil o fija dependiendo de que el tiempo de observación sea mucho mayor o menor que el tiempo que transcurre desde que empieza la interacción hasta que se alcanza el equilibrio.

Si  $\tau_{obs} \gg \tau_{mec} \Rightarrow$  pared móvil

Si  $\tau_{obs} \ll \tau_{mec} \Rightarrow$  pared fija

## 6. Variables termodinámicas

Son las magnitudes termodinámicas internas asociadas a un sistema en equilibrio termodinámico. Sus valores describen las propiedades macroscópicas de este estado en equilibrio.

Según su procedencia pueden ser:

➤ Variables de composición: especifican la cantidad presente de cada uno de los componentes

$$n_k = \frac{m_k}{M_k} = \frac{N_K}{N_A} \quad n_k \text{ (moles), } m_k \text{ (masa), } M_k \text{ (masa molar)}$$

$$N_K \text{ (nº partículas), } N_A \text{ (} 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \text{ cte Avogadro)}$$

Sistema multicomponente:

$$\text{nº total moles} \quad n = \sum_{i=1}^c n_i$$

$$\text{Fracción molar de un componente} \quad x_i = \frac{n_i}{n}, \quad \sum_{i=1}^c x_i = 1$$

$n$  caracteriza el tamaño del sistema y  $x_i$  su composición

- Variables ergónicas o mecánicas: especifican la interacción mecánica no disipativa. Se suele llamar también variables de trabajo.

Ejemplo: presión, volumen, tensión superficial, intensidad del campo eléctrico, etc.

- Variables térmicas: surgen de los postulados de la termodinámica o combinación de éstas con las ergónicas.

Ejemplo: temperatura, energía interna, entropía, entalpía, etc.

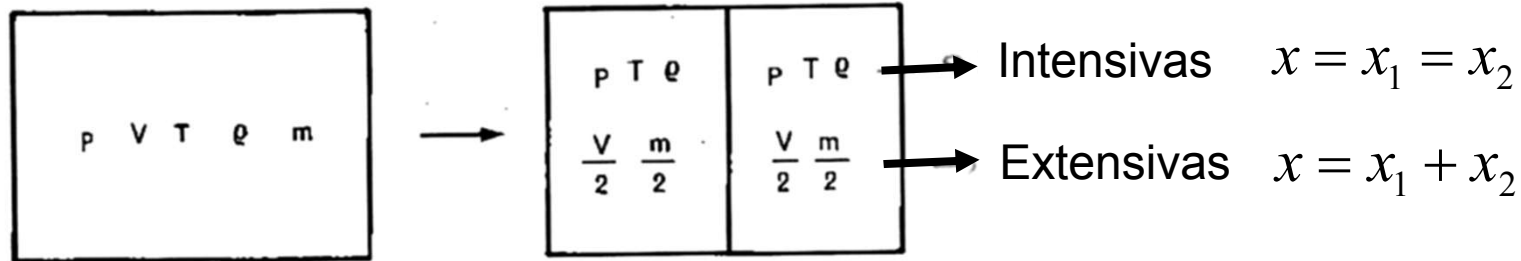
Según su naturaleza pueden ser:

- Extensiva o aditivas: su valor depende del tamaño del sistema y son proporcionales a la cantidad de sustancia considerada. Su valor se aproxima a cero cuando el sistema se reduce a un punto. Se denominan como  $X$ .

Ejemplo: masa, volumen, nº moles, energía interna, entalpía, entropía, etc.

- Intensiva: son variables locales y están definidas en cada punto del sistema y no dependen del tamaño del sistema. Tienen el mismo valor para el sistema completo que para una parte del sistema. Se denominan como  $Y$ .

Ejemplo: temperatura, presión, concentración de una disolución, densidad, etc.



El equilibrio entre dos sistemas se expresa por la igualdad de variables intensivas  
 Por ejemplo: mecánico igualdad de presiones, térmico igualdad de temperaturas, etc

- Variable específica: magnitud extensiva por unidad de masa  $x = \frac{X}{m}$

*Letra mayúscula para las extensivas y minúscula para las específicas*

*Excepciones: masa  $m$  (extensiva), nº moles  $n$  (extensiva), Temperatura  $T$  (intensiva)*

- Variable molar específica: magnitud extensiva por unidad de numero de moles  $\bar{X} = \frac{X}{n}$

Las variables específicas se comportan en algún aspecto como magnitudes intensivas, pero su igualdad no da el equilibrio. Así, en una mezcla de hielo y agua aislada del exterior y en equilibrio, la temperatura y la presión son las mismas en ambas fases, pero no los volúmenes específicos

➤ Variable conjugada: Dos variables, una intensiva,  $Y$ , y la otra extensiva,  $X$ , son conjugadas si el producto  $YdX$  puede interpretarse como una variación infinitesimal de energía.

Por ejemplo:

Variables conjugadas mecánicas  $PdV$

Variables conjugadas termodinámicas  $TdS, \mu dn$

## Observaciones

- Las variables termodinámicas solo tienen un significado macroscópico y por tanto, carecen de sentido si se intentan aplicar a un número reducido de partículas (una masa puntual carece de  $T$  o  $P$ ).
- Las variables termodinámicas se utilizan a veces con un “diferencial”. En estos casos no representa un cambio infinitesimal frente a la variable, sino un cambio muy pequeño frente a la variable, pero suficientemente grande si se compara con un enfoque microscópico.

## Variables (parámetros, propiedades, coordenadas) termodinámicas de estado

No todas las variables termodinámicas son independientes entre sí. Al conjunto de variables termodinámicas independientes en términos de las cuales se pueden especificar el resto de variables se llama **variables de estado**.

- Un estado de equilibrio termodinámico queda especificado por el conjunto de valores dados de todas las variables termodinámicas de estado.
- Dos estados de un sistema serán diferentes si el valor de alguna variable de estado es diferente y solo en ese caso.

## Sistema simple

Sistema cerrado que necesita únicamente dos variables como variables de estado

El sistema simple más usual se conoce como **hidrostático**: tiene la masa constante (cerrado), su presión es uniforme y generalmente se toman  $V$  y  $P$  como variables de estado o ergónicas.



## Ecuaciones de estado

Relacionan las diferentes variables de un sistema (dependientes e independientes).

Por ejemplo, la ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT$$

## Funciones de estado

- Variables de estado que tienen un valor único en cada estado de equilibrio.
- La variación experimentada por una función de estado durante un proceso es independiente del mismo y queda definida conociendo el valor de la función de estado en los estados inicial y final.

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1$$

## Variables de proceso

- Se definen en un proceso, no en un estado
- La variación experimentada por una variable de proceso durante un proceso depende del camino seguido

$$\int_1^2 dZ$$

## Procedimiento para abordar un estudio termodinámico

Primero: se define el sistema

Segundo: se definen las variables termodinámicas independientes para describir su estado

➤ Un gas a bajas presiones puede considerarse como un gas ideal que sigue la ley experimental

$$PV = nRT$$

$$T = \frac{PV}{nR}$$

Puesto de esta forma,  $P$  y  $V$  son variables de estado y  $T = T(P, V, n)$  es una función de estado.

Si se escribe

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$P$  y  $T$  son variables de estado y  $V = V(P, T, n)$  es una función de estado.

Habitualmente la elección de variables de estado o funciones de estado es una mera cuestión de conveniencia, pero ...

➤ La ecuación térmica de estado para el volumen específico del agua líquida a temperaturas cercanas a la ambiente es

$$v = v_0 \left[ 1 + a(T - T_0 + bP)^2 - cP \right]$$

A una presión de 101,3 kPa el volumen específico disminuye entre 0 y 3,98 °C y posteriormente aumenta con la temperatura. En este caso para un valor dado de  $v$  y  $P$  hay dos valores de  $T$  que cumplen la ecuación térmica de estado. Por tanto, las variables conjugadas  $(P, v)$  no son adecuadas como variables de estado. Mejor elegir otros pares como  $(P, T)$  o  $(v, T)$

En general, no deben elegirse variables conjugadas como variables de estado

➤ La ecuación térmica de estado para un gas de van der Waals es

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

o puesto en función del volumen molar  $\bar{V} = V / n$

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P}\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0$$

Para un mismo par  $(P, T)$  puede haber tres valores diferentes de volumen molar, lo que implica que las variables de estado  $(P, T)$  no sería adecuado.

En general, no deben elegirse solo variables intensivas como variables de estado.



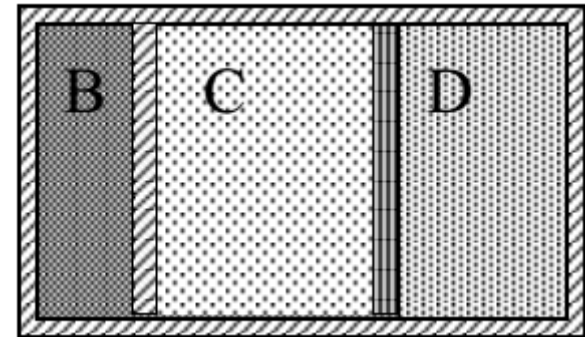
## Relación entre ligaduras, equilibrio y variables

Un sistema termodinámico en el que existen diversas ligaduras evoluciona hasta un estado de equilibrio caracterizado por sus variables de estado.

Las variables que determinan el estado de equilibrio del sistema y las ligaduras impuestas están en correspondencia directa.

Se tiene un sistema aislado dividido en 3 subsistemas. Estos están limitados por paredes adiabáticas y fijas. Sus variables de estado pueden ser  $(T_B, P_B)$ ,  $(T_C, P_C)$  y  $(T_D, P_D)$ . Cada sistema tiene 2 grados de libertad. El número total de variables para definirlos será de 6.

Si las paredes se hacen diatermas (se eliminan dos ligaduras). Los sistemas evolucionan hasta el equilibrio térmico caracterizado por la igualdad de temperatura. Hacen falta ahora solo 4 variables independientes para definir el nuevo estado de equilibrio.



¿Y si las paredes se hacen móviles?

➤ La eliminación (adicción) de una ligadura interna implica la disminución (aumento) en una unidad del número de variables de estado.

## 7. Cambios de estado y procesos termodinámicos

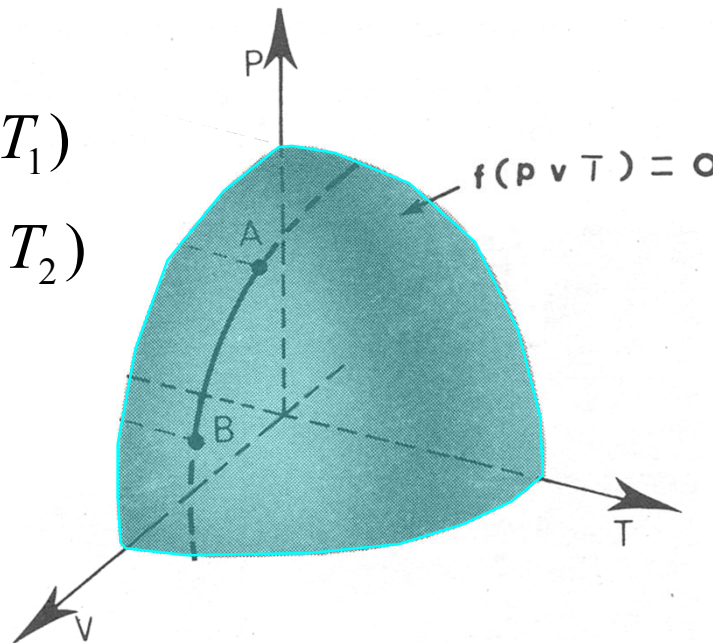
**Diagrama o espacio de estados o termodinámico:** espacio definido por los ejes de coordenadas ortogonales entre sí, correspondientes a cada una de las variables o funciones de estado. Cada punto de este espacio representa estados de equilibrio termodinámico.

Ecuación de estado de un sistema hidrostático monocomponente simple:

$$f(P, V, T) = 0$$

Punto A:  $(P_1, V_1, T_1)$

Punto B:  $(P_2, V_2, T_2)$

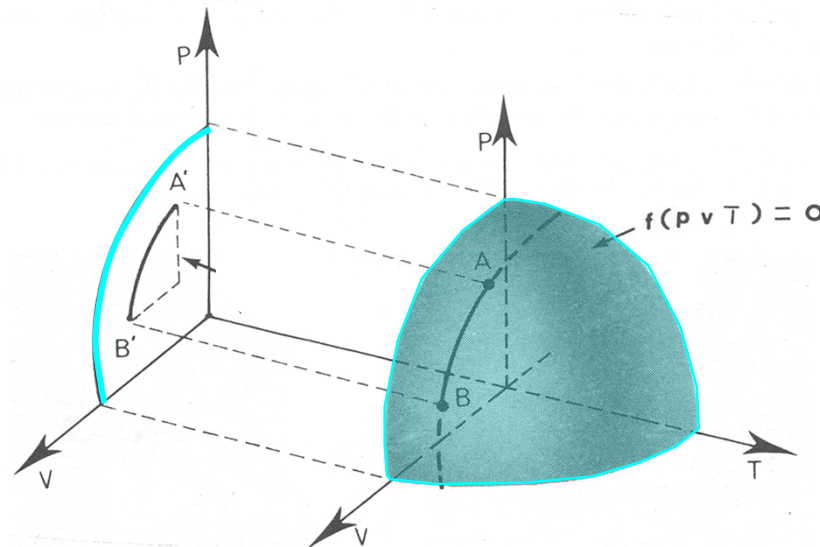


Ejes  $PVT$ , la ecuación de estados es una superficie

**Cambio de estado:** cuando se pasa de un punto a otro en el espacio de estados. Para ello al menos una variable de estado debe cambiar su valor (por ejemplo, modificando una ligadura).

El cambio de estado implica un cambio de coordenada en el espacio de estados<sub>30</sub>

Con frecuencia en vez de espacios 3D se utilizan espacios 2D que son la proyección en planos  $PV$ ,  $PT$  ó  $VT$  (un espacio  $PV$  se llama **diagrama de Clapeyron**)



Punto A:  $(P_1, V_1, T_1)$

Punto B:  $(P_2, V_2, T_2)$

**Proceso termodinámico:** es el camino que conecta dos puntos de equilibrio del espacio de estados.

Para especificar un proceso hace falta conocer:

- Los estados inicial y final. Si los estados inicial y final de un proceso coinciden se dice que el proceso es cíclico.
- La sucesión de estados por los que pasa el sistema
- Las interacciones entre las diferentes partes del sistema y entre éste y el medio

Dado un cambio de estado hay muchos procesos que llevan del punto inicial al punto final. Dado un proceso, solo le corresponde un cambio de estado.

## Tipos de procesos

Si, a lo largo de un proceso,  $P$ ,  $V$  o  $T$  permanecen constantes en el sistema, el proceso se denomina:

- **Isobaro**: cuando  $P$  permanece constante.
- **Isostero o isocoro**: cuando  $V$  permanece constante.
- **Isotermo**: cuando  $T$  permanece constante.
- **Adiabático**: cuando el proceso se realiza sin intercambio de calor. Esto puede producirse bien por un perfecto aislamiento o bien porque la  $T$  del medio se hace variar para que en todo momento coincida con la del sistema. Así, se puede tener procesos adiabáticos con paredes no adiabáticas.

Se dice que un proceso es **elemental o infinitesimal** cuando las variables termodinámicas que intervienen experimentan variaciones muy pequeñas frente al valor de la variable. En el límite, estas variaciones serían infinitesimales.

Un **ciclo** es un proceso en el cual el estado final del sistema coincide con el estado inicial.

Las magnitudes como  $P$ ,  $V$  y  $T$  son magnitudes que caracterizan un estado. Sus variaciones durante una evolución dependen sólo de los estados inicial y final, pero no de las características concretas de la transformación.



## 8. Procesos cuasiestáticos.

### Procesos reversibles e irreversibles.

#### Proceso cuasiestático

- Los estados intermedios se desvían del equilibrio interno solamente en cantidades infinitesimales a lo largo de todo el proceso. El proceso pasa por una sucesión continua de estados de equilibrio.
- En cada estado de equilibrio del proceso se pueden definir las variables termodinámicas.
- La ecuación de estado sigue siendo válida en los estados intermedios de equilibrio
- Los parámetros que caracterizan al sistema varía de modo infinitesimalmente lento. Llevan asociado un tiempo de realización infinito.
- Se pueden dibujar en el diagrama de estados por líneas continuas.

#### Proceso no estático

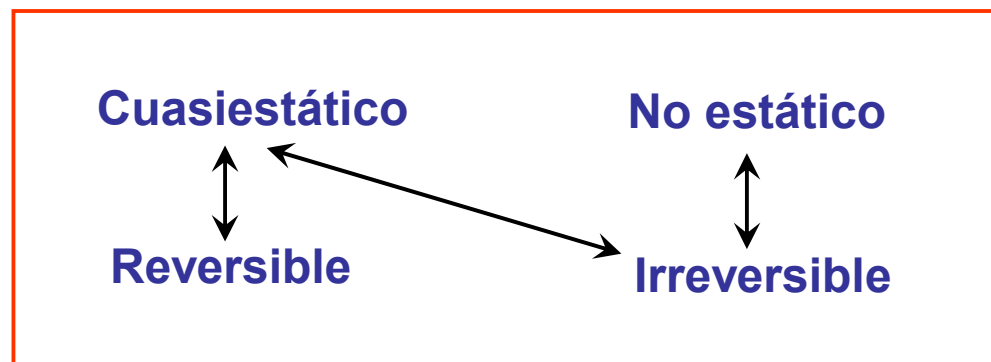
- Los estados intermedios no son de equilibrio interno.
- En los estados intermedios no tiene sentido hablar de ecuación de estado.
- Tienen velocidad finita (llevan asociado un tiempo de realización).
- No se pueden dibujar en el diagrama de estados por líneas continuas.  
Se suelen representar por líneas discontinuas, pero éstas no llevan asociadas valores determinados de  $P$ ,  $V$  ó  $T$ .

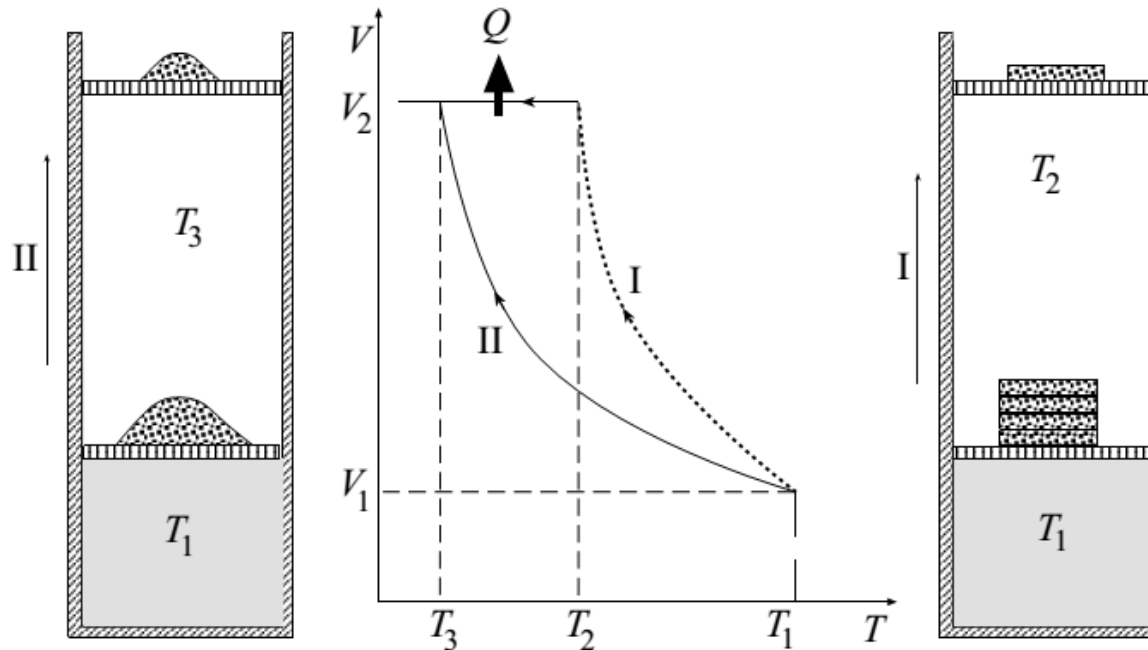
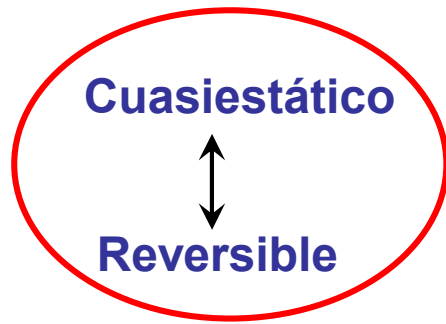
## Proceso reversible

- Es posible volver exactamente al estado inicial desde el estado final por el mismo proceso restaurando las cantidades energéticas transferidas sin modificar el medio exterior.
- Basta modificar infinitamente poco las condiciones del problema para que la evolución cambie de sentido.
- Es infinitamente lento
- No existencia de efectos disipativos

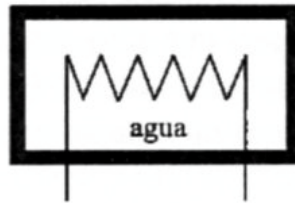
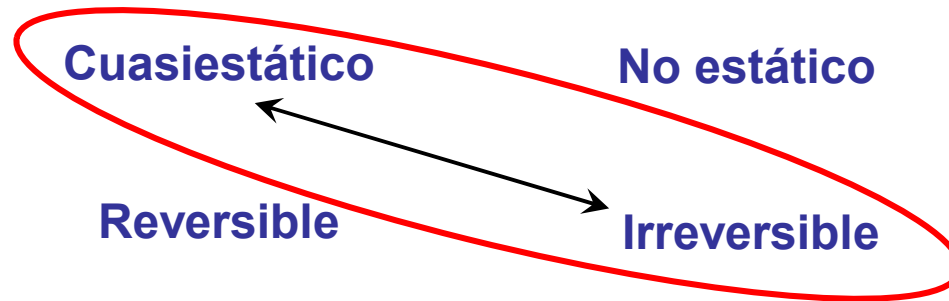
## Proceso Irreversible

- No es posible volver al estado inicial por el mismo proceso sin provocar variaciones en el medio exterior al sistema. Al alcanzar de nuevo el estado inicial el medio exterior al sistema experimenta cambios permanentes.

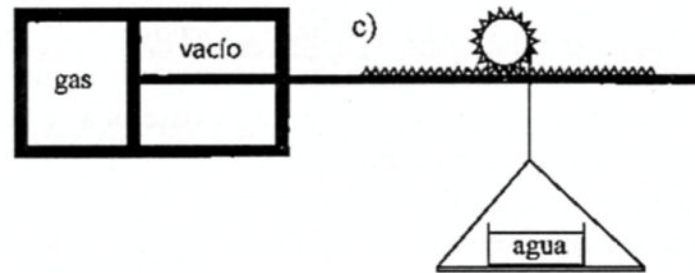




Disminución de la presión. Proceso reversible cuasiestático (II) y proceso irreversible no cuasiestático (I). El proceso reversible se ha representado como un desplazamiento con un montón de arena sobre el émbolo, de modo que la presión sobre el gas puede variar de forma infinitesimal. El proceso irreversible se ha representado mediante un desplazamiento con pesos que se quitan de forma brusca, y en línea a trazos, dando lugar a saltos bruscos en la presión.



Calentamiento muy lento y uniforme (se tiende a cero la  $I$  en la  $R$ ) de un sistema hidrostático. Efectos disipativos por efecto Joule



El agua se evapora. Efectos disipativos en el rozamiento del pistón con las paredes

El gas es calentado o expande lentamente utilizando una pequeña resistencia eléctrica o una masa de agua que se evapora. El gas se va expandiendo lentamente (el proceso es cuasiestático). El sistema va pasando por estados de equilibrio, pero el proceso es irreversible, pues no se puede lograr que el gas se enfríe con el mismo tipo de manipulación.

Los procesos se pueden clasificar por su presencia o ausencia en la naturaleza

### Procesos reales, naturales o irreversible

- Son los procesos que se observan en la naturaleza.
- Los estados intermedios por los que pasa el sistema no son de equilibrio
- Tienen una velocidad finita y, por tanto, un tiempo de realización.

### Procesos ideales

- Son procesos que no se observan en la naturaleza
- Los estados intermedios por los que pasa el sistema son de equilibrio
- Tienen lugar en una forma infinitamente lenta y, por tanto, tienen un tiempo infinito de realización.
- Se pueden clasificar en:

#### **Procesos cuasiestáticos disipativos**

- Al haber efectos disipativos es imposible que tanto el sistema como su medio exterior regresen a sus estados iniciales sin que se ocasionen cambios en el medio exterior.
- En estos procesos se realiza trabajo disipativo

#### **Procesos cuasiestáticos no disipativos o reversibles**

- Procesos que se pueden invertir completamente y tanto el sistema como su medio exterior regresan a sus estados iniciales sin producir cambios en el medio exterior.

## Consideraciones

- Los procesos reversibles y cuasiestáticos son solo entelequias teóricas que no pueden ocurrir realmente porque se consideran constituidos por una sucesión de situaciones de equilibrio que por definición son estáticas. Todos los procesos que ocurren en la naturaleza son no cuasiestáticos e irreversibles y por eso tienen lugar, señalando la diferencia entre el pasado y el futuro.

Aunque **los procesos reversibles** y cuasiestáticos sean idealizaciones que no pueden suceder en la realidad, son idealizaciones claramente útiles ya que nos **permiten reconocer, evaluar y reducir las irreversibilidades** en los procesos reales.

¿Por qué y para qué?

Los procesos cuasiestáticos y reversibles definen los límites y el comportamiento del sistema para identificar las áreas en las cuales existen las ineficiencias y permiten dar criterios en el diseño de dispositivos.

Por ejemplo, una característica importante de un proceso reversible es que, dependiendo del proceso, este representa el trabajo máximo que se puede extraer al ir de un estado a otro, o bien el trabajo mínimo que es necesario para crear un cambio de estado.

- Es importante saber si un proceso es reversible, irreversible, cuasiestático o no cuasiestático, ya que solo los estados de equilibrio interno se pueden caracterizar por medio de variables termodinámicas de estado.
- La elección de un sistema y sus alrededores puede ser cualquiera, pero **se acepta el convenio de elegir los alrededores de tal modo que los procesos que ocurran en su interior sean siempre cuasiestáticos**. Los alrededores, a pesar de su interacción con el sistema, siempre se hayan en estado de equilibrio interno que se puede caracterizar por medio de variables de estado.

**La TERMODINÁMICA del equilibrio estudia los estados de equilibrio, las transiciones continuas de estados de equilibrio y las relaciones entre estados de equilibrio. El tiempo en termodinámica no aparece como variable al ser los estados independientes entre sí.**