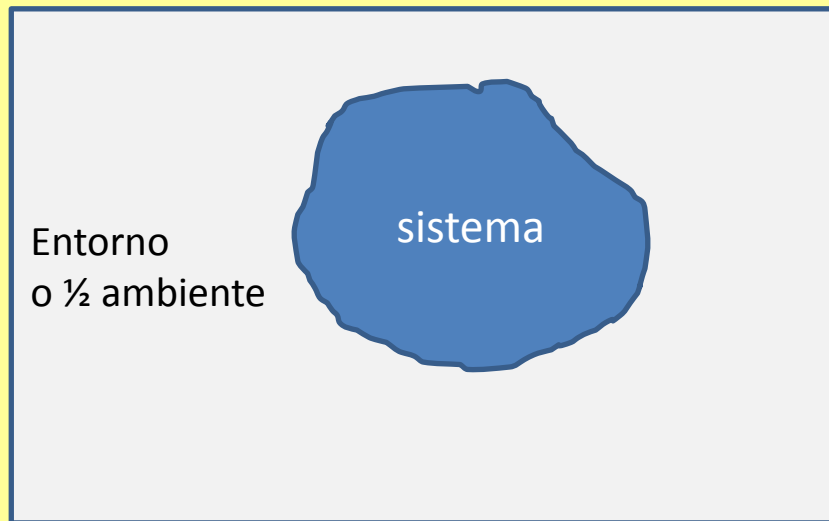


# 1º Principio de Termodinámica

- ❖ Es un principio de **conservación de la energía** aplicado a los **sistemas termodinámicos**.
- ❖ Un **sistema termodinámico** es, por definición, una parte del **universo** que aislamos para su estudio. Es muy amplia la definición de sistema.

Universo



# Clasificación de los sistemas: Los sistemas pueden ser:

❖ **Abiertos**: Permiten el intercambio de **energía** y **materia** con el entorno.

Ej: Olla con agua, destapada sobre una hornalla encendida. La hornalla ( entorno) entrega calor (energía) a la olla ( sistema), y además, el agua de la olla se evapora y escapa al entorno.

❖ **Cerrados**: Solo permiten intercambio de **energía** con el entorno.

Ej: La olla del ej. anterior, pero ahora tapada herméticamente. Solo permito el intercambio de calor (energía).

❖ **Aislados**: No hay intercambio de **energía** y **materia** con el entorno.

Ej: Todo lo que esta contenido en un recipiente cerrado, rígido y adiabático.

Los intercambios de calor solo ocurren entre los cuerpos que se encuentran en el interior del recipiente adiabático, pero **no hay intercambio de ningún tipo de energía ( calor y trabajo)** entre el **interior del recipiente ( sistema)** y el **exterior al mismo ( entorno)**.

EN EL PRESENTE CURSO SOLO VAMOS A ESTUDIAR SISTEMAS **CERRADOS** Y SISTEMAS **AISLADOS**.

**Estado de un sistema** : Esta definido por el valor de sus **variables termodinámicas**: (Presión; Volumen ; Temperatura).

**P y T** : Variables **intensivas** ( no dependen de la cantidad o tamaño del sistema).

**V**: Variable **extensiva**( claramente si, define el tamaño del sistema).

**Estado de equilibrio** : Ocorre cuando **no hay cambios** en las **variables termodinámicas**, siempre **que no se produzcan cambios** en el entorno.

Ejemplo: Una **mezcla de agua y hielo** dentro de un calorímetro. Claramente, el estado de equilibrio se consigue cuando esa mezcla se encuentra a la **T de equilibrio**.( Cuando el agua y el hielo están a **distinta temperatura no esta** en equilibrio termodinámico. )

Si permito que el sistema **intercambie calor y trabajo con el entorno** entonces, para que se encuentre en **equilibrio termodinámico** debe suceder que:

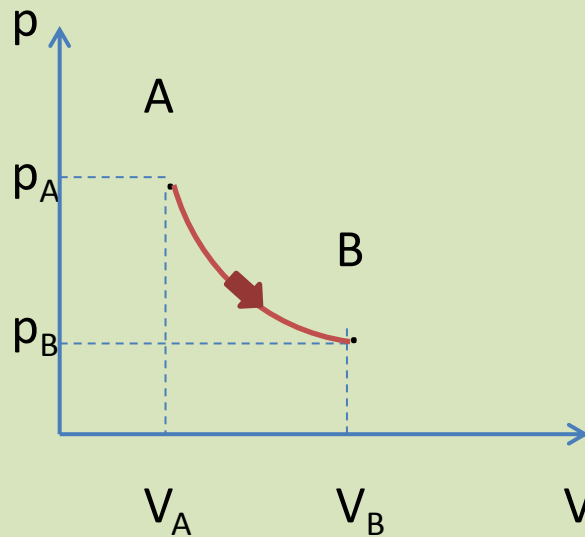
$$P_{\text{Sistema}} = P_{\text{entorno}}$$

$$T_{\text{sistema}} = T_{\text{entorno}}$$

**Proceso o transformación** : Significa un **cambio en el estado** del sistema (cambia el valor de sus **variables termodinámicas**).

Representación gráfica de un estado de equilibrio : se utiliza un par de **variables termodinámicas**, una ubicada en el **eje horizontal** y la otra en el **eje vertical**.

- El tipo de gráfico mas usual es el **P-V** ( pensemos en sistemas gaseosos).



Los **estados de equilibrio** de un sistema se representan por puntos. Aquí tenemos representados 2 estados de equilibrio ( indicados **A** y **B** ).

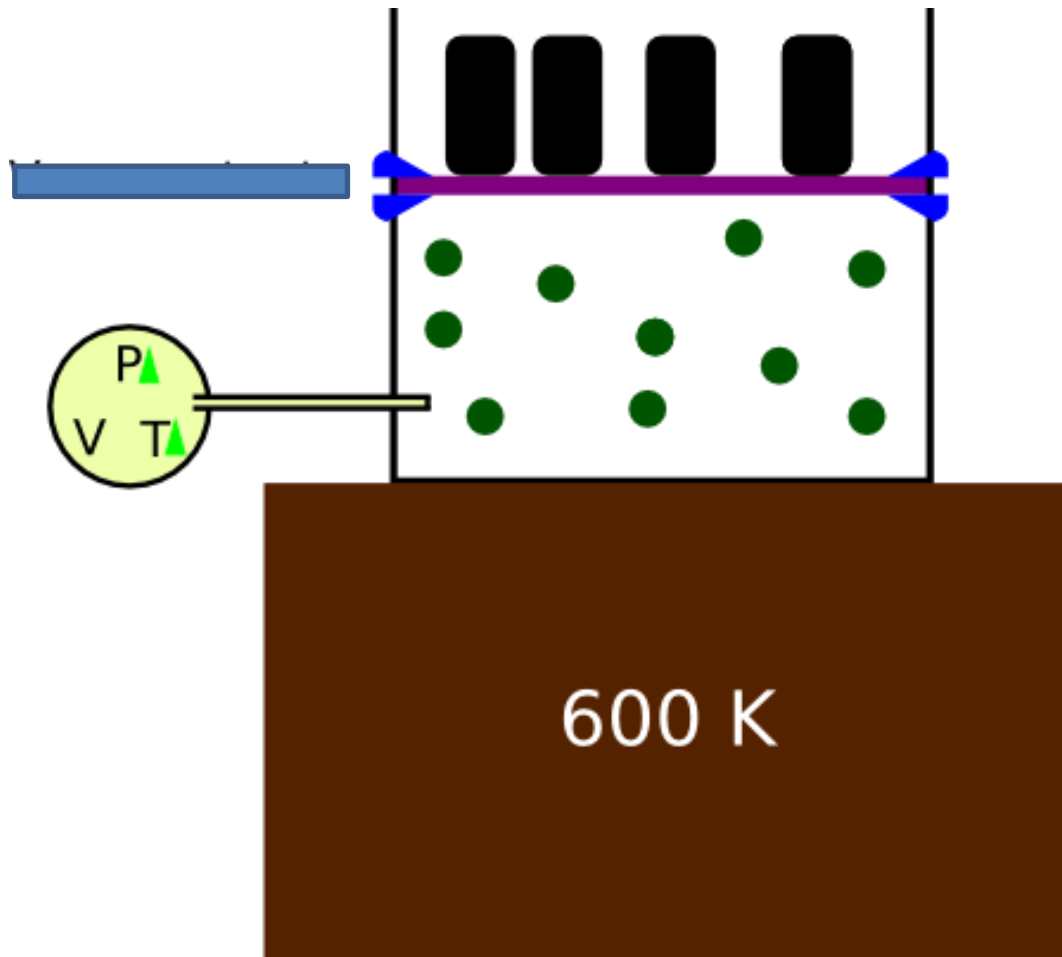
# Procesos reversibles e irreversibles:

- **Proceso reversible** : Lleva al sistema de un **estado inicial (A)** a otro **final (B)** de forma tal que **todos los estados intermedios son estados de equilibrio**.

En el ejemplo anterior, la  $p_A$  es mayor que  $p_B$ , y el volumen aumenta ( $V_B > V_A$ ). Correspondería a **un gas que se descomprime**. Para que sea reversible, debemos procurar que **inicialmente  $p_{\text{entorno}} = p_A$** , se reduce **gradualmente** la  $p_{\text{entorno}}$ , la **presión del sistema** se va **reduciendo gradualmente** de manera que en todo el proceso aseguro que  $p_{\text{entorno}} = p_{\text{sistema}}$  hasta que finalmente  $p_{\text{entorno}} = p_B$ . (Todos los estados intermedios del sistema son de equilibrio y están representados por la curva bordo del gráfico; cada punto de la curva representa un estado de equilibrio).

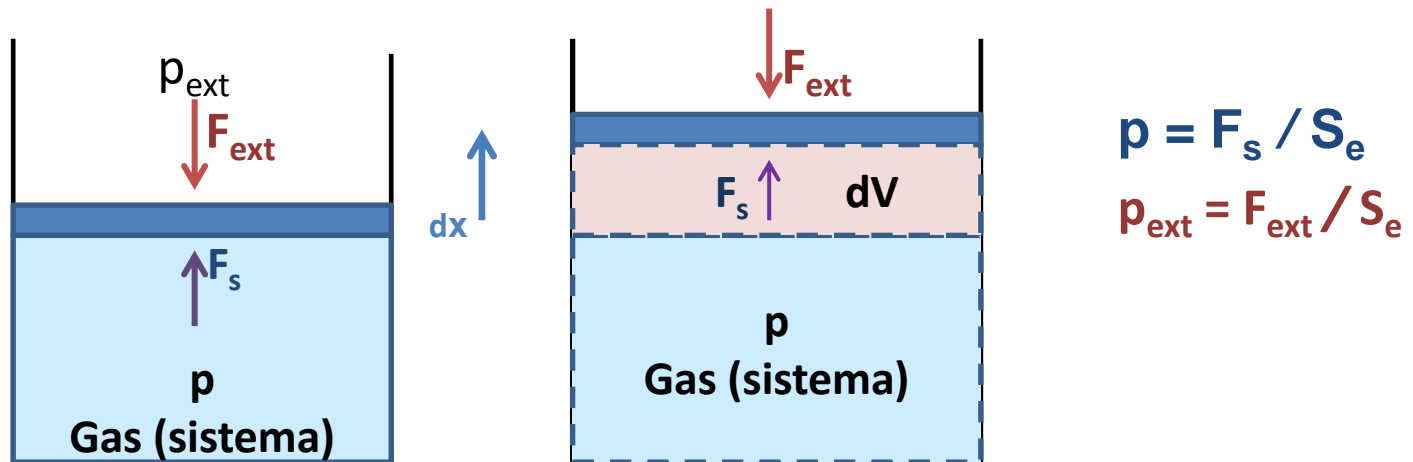
- Los procesos reversibles son ideales, **en la naturaleza todos los procesos son irreversibles**.
- **Proceso irreversible**: Son los procesos que ocurren realmente. El sistema pasa del estado inicial al final por **estados intermedios fuera del equilibrio**. (ej: el **aire comprimido** en la recámara cuando se realiza el disparo, en ese momento la **presión del aire es mucho mayor** que la **presión del entorno** ( atmosférica), el aire se **expande violentamente** y pasa por **estados** que estan **fuera del equilibrio**).
- Un proceso irreversible **no puede** representarse en un diagrama P-V. Los estados fuera del equilibrio no se pueden representar en un diagrama P-V.

La figura ejemplificaría un proceso reversible (si en el **estado A** ( inicial) tuviera muchas pesitas pequeñas encima del embolo, y fuera **retirando una a una cada pesita**, y en **cada paso el gas alcanzara un estado de equilibrio**, hasta sacar todas las pesitas, y llegar al **estado B** ( sin ninguna pesa encima del embolo).



**Trabajo termodinámico o de volumen:** Ocurre en sistemas gaseosos, cuando se comprimen o se expanden.

Consideremos como sistema un gas encerrado en un émbolo móvil (color azul) con un pistón:



Si el gas se expande ( $\Delta V > 0$ ), el sistema hace un  $L$  positivo,  $L_{F_s} > 0$  ;  $L_{F_{\text{ext}}} < 0$

Si el gas se comprime ( $\Delta V < 0$ ), el sistema hace un  $L$  negativo,  $L_{F_s} < 0$  ;  $L_{F_{\text{ext}}} > 0$

Siempre se cumple :  $L_{\text{ext}} = - L_s$  ;  $L_{\text{ext}}$  (trabajo del entorno);  
 $L_s$  (Trabajo del sistema)

## En un proceso reversible:

Si el sistema realiza una **pequeña expansión** ( $dx$  pequeño), el trabajo que realiza es:

$$dL = F_s \cdot dx > 0 ; \quad dL = p \cdot S_e \cdot dx = p \cdot S_e \cdot dx$$

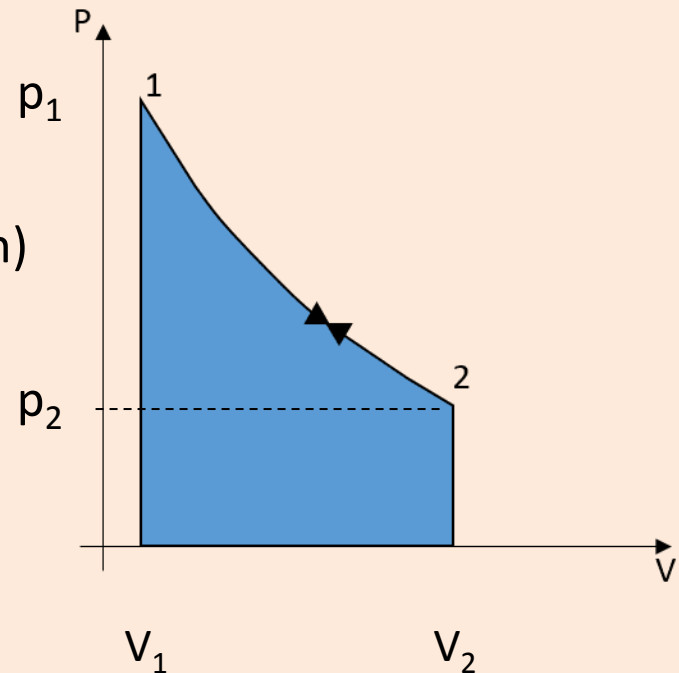
Pero  $S_e \cdot dx = dV$  ; es el aumento del volumen de gas

$$dL = p \cdot dV$$

Si el sistema (gas) evoluciona del estado "1" ( $p_1, V_1$ ) al estado "2" ( $p_2, V_2$ ):

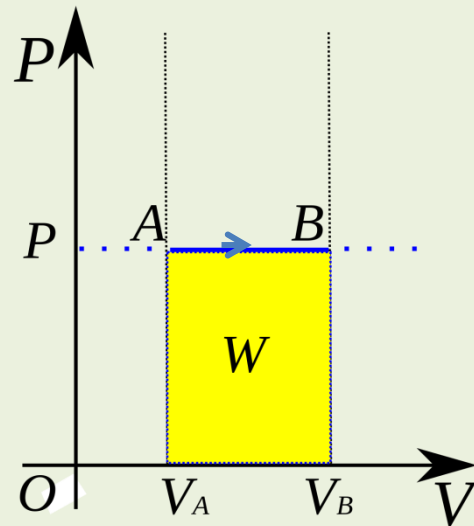
El trabajo **realizado** por el gas para evolucionar del estado "1" al "2" (expansión) es igual a:

$$L_s = \int p \cdot dV \quad (\text{Integral: Area encerrada bajo la curva, color azul})$$



# Trabajo termodinámico (gases) en distintos procesos reversibles

- 1- Proceso isobárico reversible (p=constante)



La recta azul horizontal ( de A hacia B) se llama evolución isobárica, o isobaras

Si evoluciona de A a B ( FIGURA ), el **gas se expande**, y el trabajo (W o L):

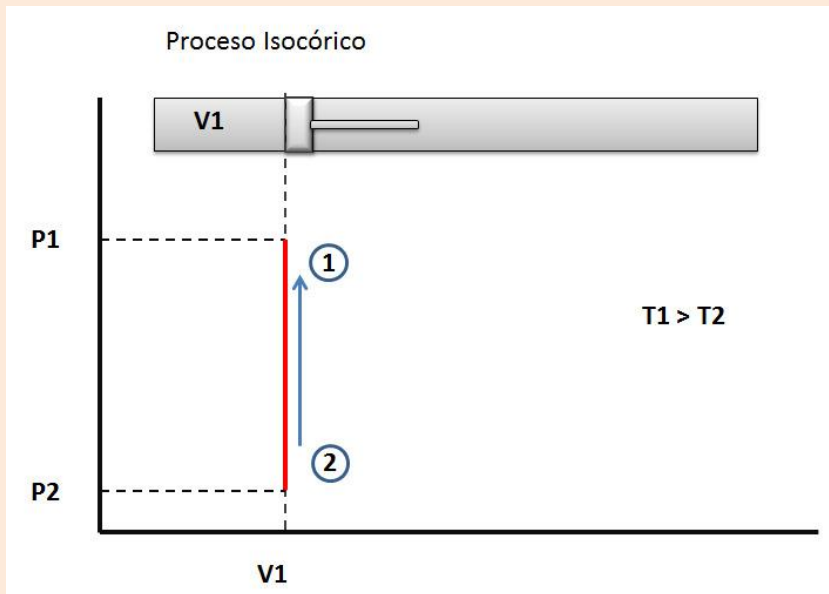
$$L = \text{area encerrada (amarillo)} = p \cdot (V_B - V_A) = \mathbf{p \cdot \Delta V} > 0 \quad ; \quad ( V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}} )$$

Si el gas se **comprimiera** (B hacia A ), el trabajo sería ahora negativo:

$$L = p \cdot (V_A - V_B) = \mathbf{p \cdot \Delta V} < 0 \quad (\text{porque la } \Delta V \text{ es negativa cuando comprimo el gas}).$$

## 2- Trabajo en un proceso isocórico reversible ( $V=\text{constante}$ )

- En la figura, el **estado inicial** que aparece es el “2”, y el **final** es el “1”.



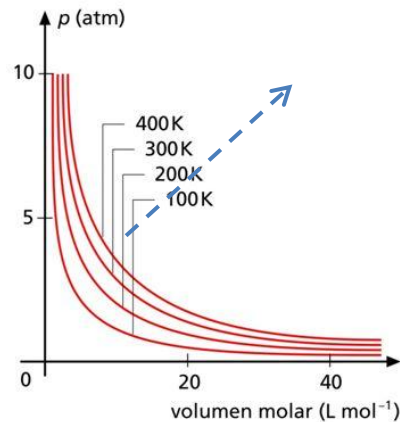
- La evolución isobárica reversible es la **recta roja vertical** ( de  $p_2$  a  $p_1$  , para  $V_1=\text{constante}$  )
- Como **no hay cambio de volumen** del gas (  $L_{\text{isocora}} = 0$  ) porque  $\Delta V = 0$ .

En particular, pasar de “2” a “1” significa aumentar la presión a  $V=\text{cte}$ . Eso lo puedo hacer calentando el gas, entonces, aumenta la temperatura (  $T_1 > T_2$  ).

### 3 - Trabajo en un proceso isotérmico reversible ( T= constante) (para un **gas ideal**)

- En un gas ideal:  $p \cdot V = nRT$  ( ecuación de estado del gas ideal).  
 $p = \frac{nRT}{V}$  ( a T=cte, la **presión** es inversamente proporcional al **V** ).

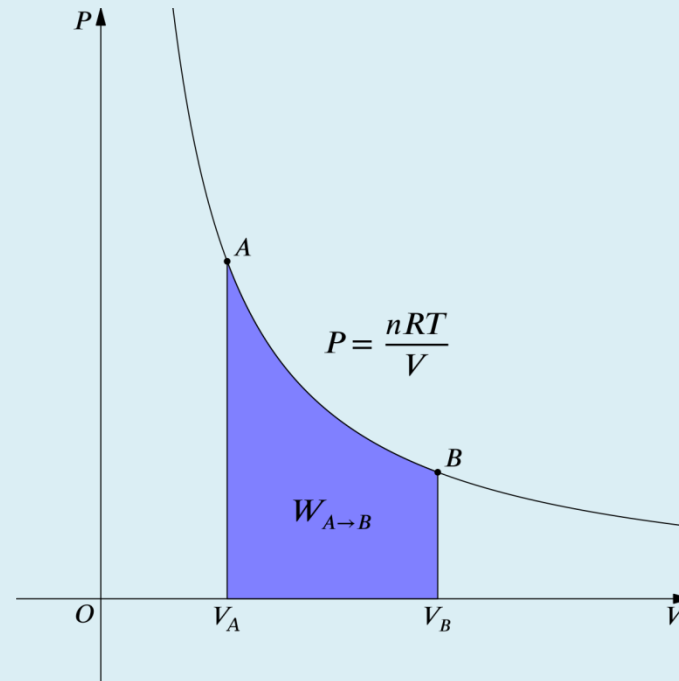
Las isothermas de un **gas ideal** hipérbolas perfectas.



La **curva** que muestra la **evolución** en una transformación a **T=CONSTANTE** se llaman **isothermas** (hipérbolas). La flecha azul punteada indica la dirección en que aumenta la temperatura. Las hipérbolas exteriores, corresponden a las isothermas de mayor temperatura.

## El trabajo en una transformación isotérmica reversible de un gas ideal.

- El trabajo esta dado por el área encerrada bajo la isoterma:
- En el gráfico, se muestra una **expansión isotérmica** del gas de A a B. El trabajo esta representado por el area azul ( $W_{A \rightarrow B} = L$ ).



$$pV = \text{cte}; \quad p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B$$

$$V_B / V_A = p_A / p_B$$

- $L = \int p \cdot dV = \int \frac{nRT}{V} \cdot dV = nRT \cdot \ln(V_B / V_A) = nRT \cdot \ln(p_A / p_B)$