

# Clase 5

# Procesos y Cambios de Estado

- Un **sistema aislado** siempre tiende a un estado de **equilibrio**. Cualquier proceso que lleve un sistema aislado desde un estado de no equilibrio hacia un estado de equilibrio es un **proceso irreversible**.

- Si libero el humo en una pieza se reparte por todo el volumen. En una pieza nunca se juntan todas las partículas de humo en una esquina.

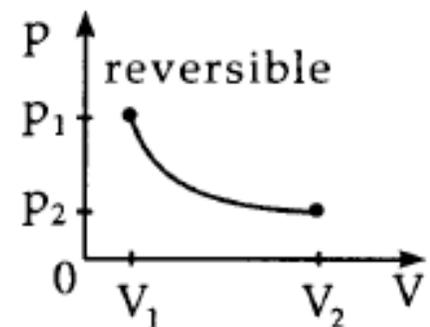
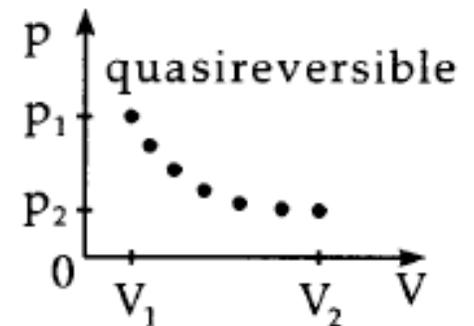
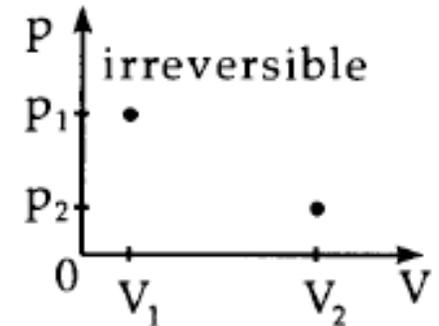
- Un péndulo que sufre fricción contra el aire eventualmente se detiene mientras que el aire a su alrededor se calienta. Nunca se observa que un péndulo detenido comience a oscilar espontáneamente y que el aire a su alrededor se enfríe.

- Si un proceso hace que un sistema pase por un **estado de no equilibrio**, entonces es necesariamente **irreversible**.



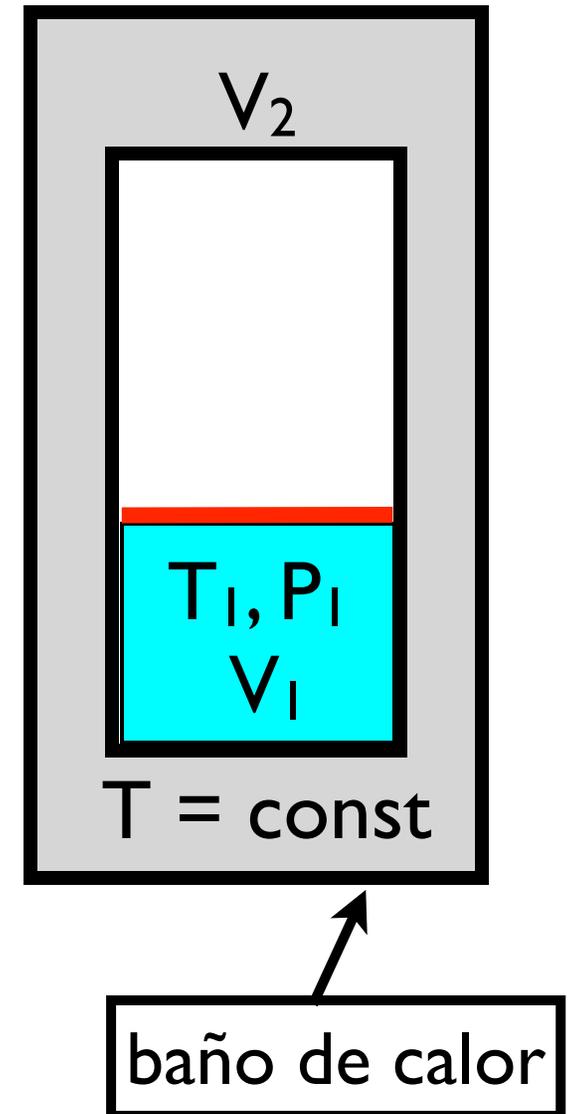
# Procesos y Cambios de Estado

- Un **proceso reversible** se define como un proceso durante el cual **el sistema siempre se encuentra en equilibrio**. Es una idealización que **no existe en la realidad**. Si un sistema ya está en equilibrio y lo perturbamos, necesariamente se pasa por un estado de no equilibrio.
- Un proceso puede ser aproximadamente reversible o **quasi reversible** si el cambio en las variables de estado es lento, y el tiempo que toma el cambio es mucho mayor que el tiempo que demora el sistema en adaptarse a sus nuevas condiciones (**tiempo de relajación**). Si se cumple esta condición ( $t_{\text{proceso}} \gg t_{\text{relajación}}$ ) hablamos de un proceso reversible.
- Las **variables de estado** en termodinámica solo están definidas en equilibrio. Por lo tanto **durante un proceso reversible están definidas en todo momento y podemos integrarlas en función del tiempo**. Esto no es posible durante un proceso irreversible.



# Ejemplo: Expansión Isotermal de un Gas Ideal

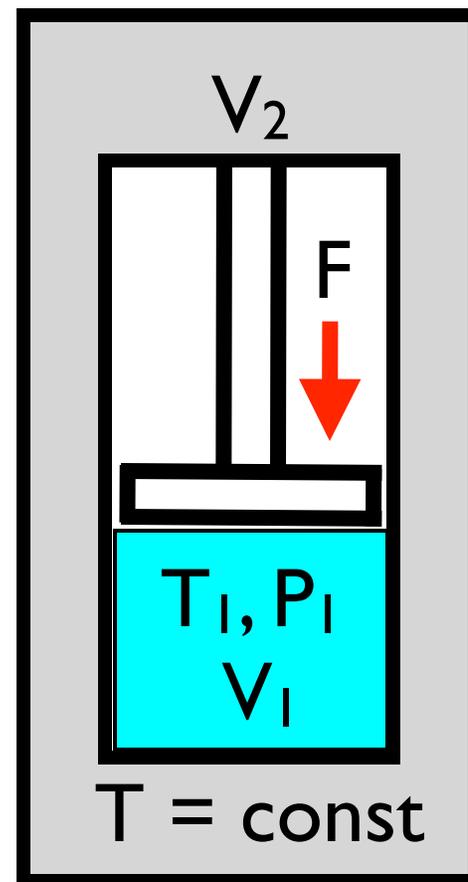
- Si repentinamente eliminamos la pared roja el gas se expandirá desde un volumen  $V_1$  a un volumen  $V_2 > V_1$ .
- Durante el tiempo que toma la expansión se genera turbulencia en el gas y diferencias locales de presión y temperatura. Las variables de estado no están bien definidas hasta que el sistema alcance un nuevo estado de equilibrio.
- Durante la expansión no podemos por ejemplo usar la ecuación de estado ( $PV=NkT$ ) ni podemos integrar el trabajo  $\delta W = -PdV$ .
- Es un proceso irreversible. El tiempo que se demora en alcanzar el equilibrio es el “**tiempo de relajación**”.
- En este caso  $W=0$  porque no hay ninguna fuerza que se oponga a la expansión del gas durante la expansión. No se puede hacer trabajo contra nada.



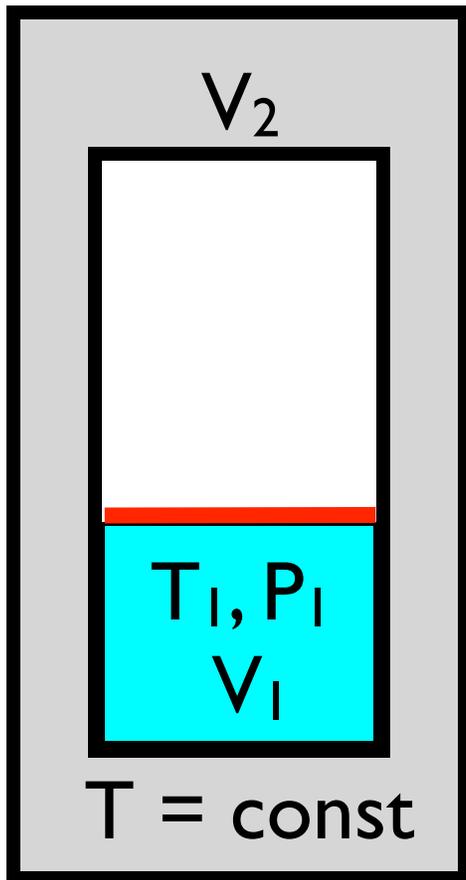
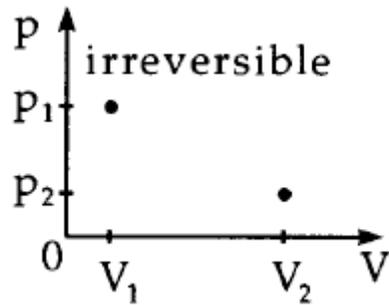
# Ejemplo: Expansión Isotermal de un Gas Ideal

- Podemos hacer que el proceso sea **reversible** si en vez de eliminar la pared, la remplazamos con un pistón y disminuimos la fuerza **F** **lentamente en pasos infinitesimales**, espaciados por un tiempo mayor al tiempo de relajación. Osea, dejando que el sistema este en equilibrio en todo momento durante la expansión.
- En este caso las variables de estado **T, P, V** están definidas en todo momento y podemos por ejemplo aplicar la ecuación de estado o integrar sobre estas variables.
- En este caso el gas hace trabajo contra de la fuerza **F**. Durante un proceso reversible un sistema hace la mayor cantidad de trabajo que puede extraerse de el:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

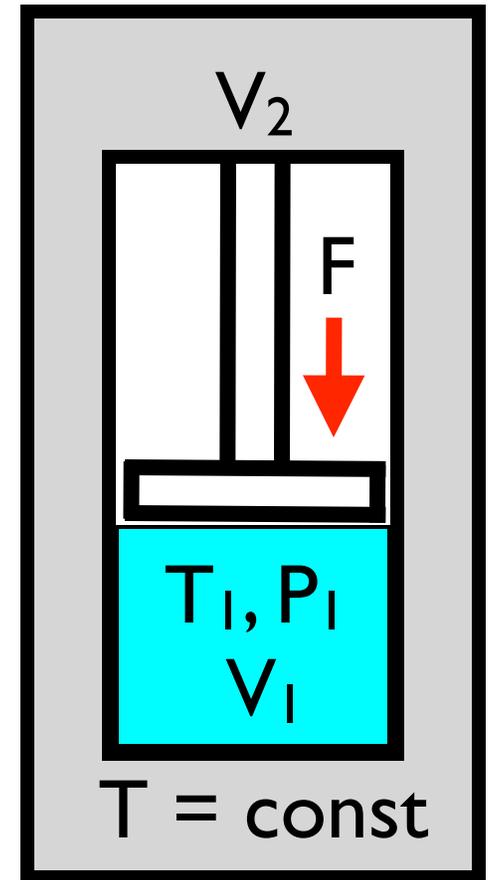
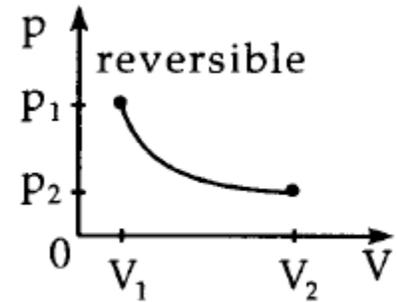


# Ejemplo: Expansión Isotermal de un Gas Ideal



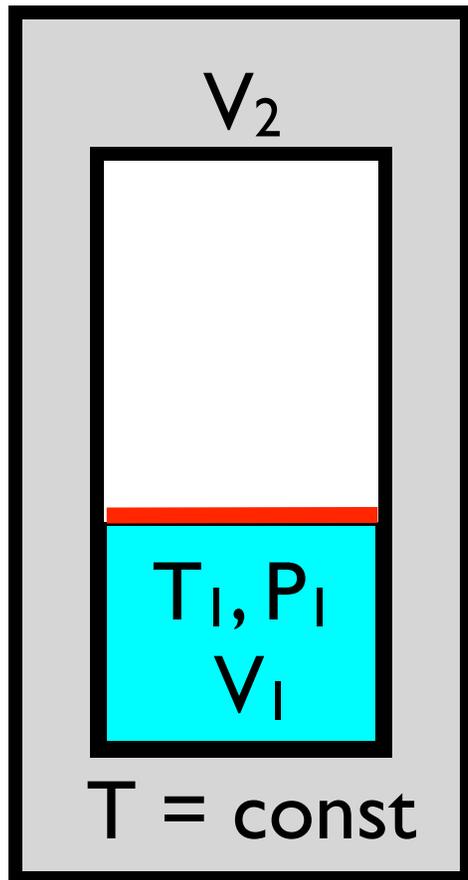
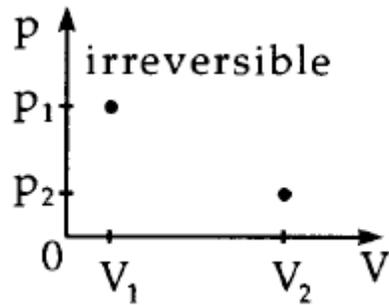
$$W = 0$$

- Una expansión perfectamente reversible no existe. Sería infinitamente lenta.
- En una expansión real el trabajo que se extrae de un sistema tiene un valor intermedio entre estos dos casos. Mientras más cercana a una expansión reversible más trabajo se puede extraer.
- En el caso de una compresión solo cambia el signo. Una compresión infinitamente rápida requiere  $W = \infty$ . Una compresión reversible requiere:
 
$$W = -NkT \ln(V_1/V_2)$$
 que es la cantidad mínima de trabajo que se puede hacer para comprimir el gas.



$$W = -NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# Ejemplo: Expansión Isotermal de un Gas Ideal



$$W = 0$$

- En ambos casos el trabajo  $W$  que hace el gas es distinto, pero el estado final del gas es el mismo. Por lo tanto **el trabajo no es una “variable de estado”** que pueda describir el estado de un sistema.

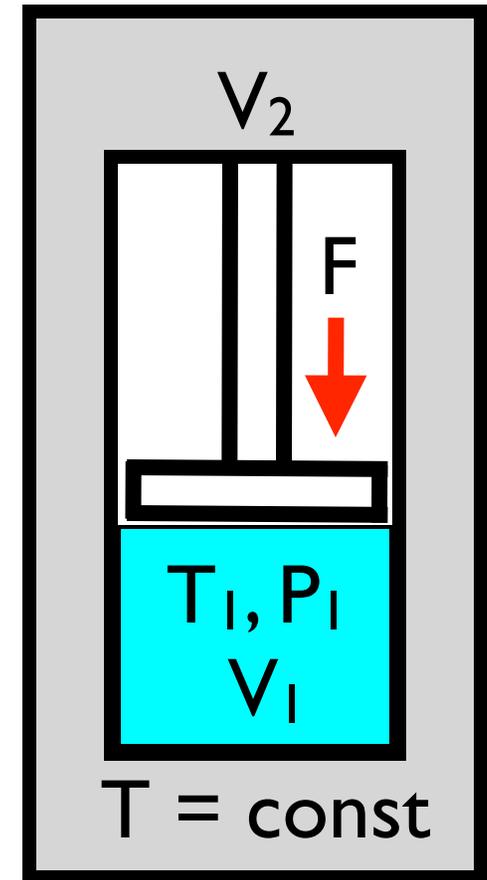
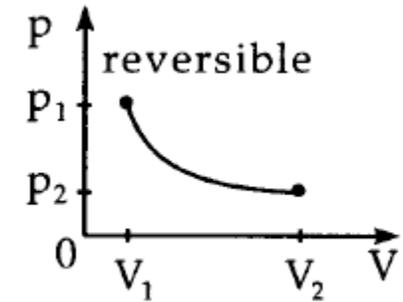
- En ambos casos la energía total final del sistema no cambia:

$$E = (3/2)NkT_1$$

- ¿Como explicamos este desbalance de energía?

- La cantidad de calor  $Q$  transferida del baño de calor al sistema es distinta en ambos casos. **El calor**

**tampoco es una “variable de estado”.**



$$W = -NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# Diferenciales Exactos e Inexactos

- La cantidad de **trabajo** ( $\mathbf{W}$ ) y **calor** ( $\mathbf{Q}$ ) que se transfiere entre un **sistema** y su **entorno** durante un **proceso** dependen de la forma exacta en la que se lleva a cabo el proceso.  $\mathbf{W}$  y  $\mathbf{Q}$  no dependen solamente de las condiciones iniciales y las condiciones finales.
- Por lo tanto  $\mathbf{W}$  y  $\mathbf{Q}$  no son variables que puedan describir el estado macroscópico de un sistema de forma única. **NO SON VARIABLES DE ESTADO!!!**
- Decimos que el calor y el trabajo son funciones con “**diferenciales inexactos**”, o sea que dependen de la trayectoria que siguen las variables de estado y no solo de las condiciones finales e iniciales. Por eso usamos la nomenclatura  $\delta\mathbf{Q}$  y  $\delta\mathbf{W}$  para referirnos a cantidades infinitesimales de calor y trabajo, a diferencia de otras funciones con “**diferenciales exactos**” como  $d\mathbf{V}$  o  $d\mathbf{T}$ .
- Un requisito para que una cantidad sea una **variable de estado** es que posea un **diferencial exacto**.