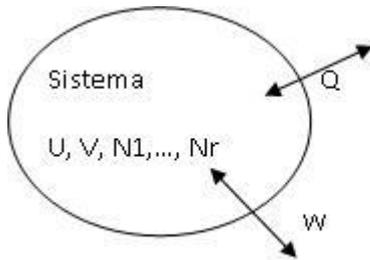


Repaso de la clase anterior:



Variables ocultas: calor (Q)

Tanto Q como W son intercambios de energía, cambia la U y podemos controlarlo con el uso de paredes y ligaduras.

Paredes limitan, restringen.

Ejemplo: gas en recipiente rígido no puede intercambiar volumen con el universo.

	W mecánico	Q
Pared restrictiva	Pared rígida	Pared adiabática
Pared no restrictiva	pistón	Pared diatérmica

¿Cómo se mide U de nuestro sistema?

$$\Delta U = W_{\text{ext}} + Q$$

$W_{\text{ext}}$  y Q son positivas cuando  $\Delta U$  aumenta.

Conservación de la energía (1er principio de la termodinámica).

¿Cómo mido Q? Se trata de lo que no vemos...

El  $W_{\text{ext}}$  ya aprendimos a medirlo.

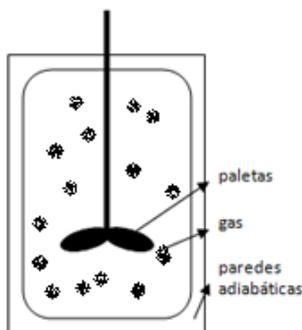


Si vamos del estado A al estado B en un sistema adiabático podemos medir  $W_{\text{ext}}$ , que será igual a  $\Delta U$  ( $Q=0$ ).

Es posible medir la diferencia de energía entre dos estados si uno puede alcanzarse a partir del otro por algún proceso mecánico (puedo medir  $W_{\text{ext}}$ ), mientras el sistema este confinado por paredes adiabáticas.

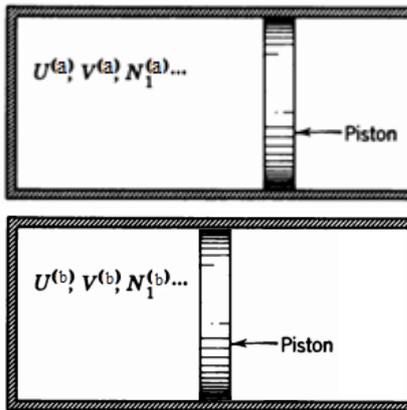
$$U_b - U_a = W_{\text{ext}}^{\text{adiabático}}$$

Tenemos un calorímetro:



Hacemos girar las paletas, están enchufadas a un motor, pagamos la luz y ahí sabemos cuánto trabajo tuvimos que hacer.

Estamos dando energía cinética a las partículas.



Tenemos un recipiente adiabático con un pistón. Realizamos una fuerza para empujar el pistón, estamos ejerciendo una presión (presión es fuerza por unidad de área).

Cambió el volumen, y también la energía interna.

$$N_1 = N_2$$

$$V_2 < V_1$$

$$U_2 > U_1$$

Aumenta la energía cinética debido a los choques entre la pared en movimiento con cada partícula en movimiento, esto provoca que las partículas salgan con mas movimiento. Hicimos trabajo externo y aumentamos la energía interna.

$$U_b - U_a = W_{\text{ext}}^{\text{adiabático}}$$

La cantidad de movimiento (p) total no cambia en un choque elástico.

$$p_i^{\text{partícula}} + p_i^{\text{pared}} = \text{cte}$$

$$- p_f^{\text{partícula}} + p_f^{\text{pared}} = \text{cte}$$

---


$$\Delta p^{\text{partícula}} + \Delta p^{\text{pared}} = 0$$

Por lo tanto:  $\Delta p^{\text{partícula}} = -\Delta p^{\text{pared}}$

p = masa x velocidad

$$\Delta p^{\text{partícula}} = m^{\text{partícula}} \times \Delta v^{\text{partícula}} = -m^{\text{pared}} \times \Delta v^{\text{pared}}$$

O sea que:

$$\Delta v^{\text{pared}} = -m^{\text{partícula}} \times \Delta v^{\text{partícula}} / m^{\text{pared}}$$

La masa de la pared es muy grande con respecto a la masa de la partícula, por lo tanto la velocidad de la pared no es apreciable. Esto sucede si tengo una sola partícula, pero si tengo  $10^{24}$  (gas) empiezo a ver movimiento. Para evitarlo aplicamos fuerza.

Presión (P) de un gas tiene que ver con los choques de las partículas contra las paredes.

$$P_{\text{gas}} = \frac{\Delta p_{\text{gas}}}{\Delta t \ A}$$

("A" es el área de la pared)

Si aumentamos la fuerza, corremos pistón hacia adentro.

$$W_{\text{ext}} = -\frac{F_{\text{ext}}}{A} \Delta x \cdot A = -P\Delta V$$

El "-" tal que si inyectamos trabajo (energía) al sistema me quede positivo. En este ejemplo  $\Delta V$  da negativo por lo tanto  $W_{\text{ext}}$  es positivo.

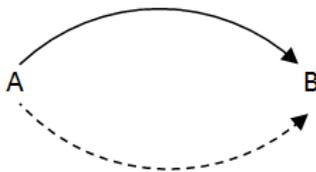
$W_{\text{ext}} = -P \Delta V$  son cambios macroscópicos del sistema.

$$U_b - U_a = W_{\text{ext}}^{\text{adiabático}}$$

Al poder medir  $W_{\text{ext}}$  puedo ver qué tan diferentes están los estados A y B.

Definición cuantitativa de calor.

¿Cómo se mide?



Flecha llena: caso general de A a B sin paredes adiabáticas.

Flecha punteada: Supongamos caso sin intercambio de calor. Elegimos una trayectoria adiabática.

$$\Delta U = W_{\text{ext}} + Q$$

Por lo tanto:

$$Q = \Delta U - W_{\text{ext}} = W_{\text{ext}}^{\text{adiabático}} - W_{\text{ext}}$$

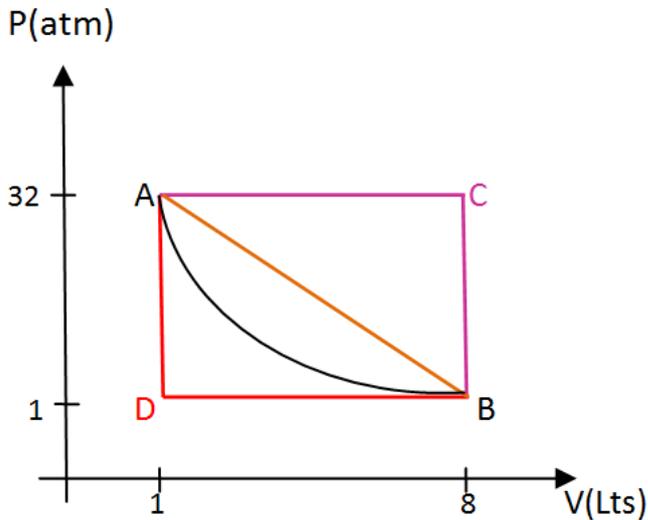
$$\delta W = -P \delta V \quad (\text{con } W \text{ mecánico})$$

Esta expresión es válida para procesos cuasiestáticos (suuuuper lentos,  $t \rightarrow \infty$ ) estamos asumiendo que estamos en estado de equilibrio en todo momento. Si lo hacemos rápido no tenemos una  $P$  definida, tenemos que dar tiempo para llegar al equilibrio.

Serie lenta de transformaciones que permiten estado de equilibrio en todo momento, todo homogéneo, y así  $P$  bien definida.

Convenio de signos:  $W$  positivo cuando inyectamos energía al sistema.

Ejemplo: Este sistema es tal que ante un cambio adiabático (cambio en el sistema en condiciones adiabáticas) se cumple:  $P = c/V^{5/3}$  ( $c = \text{cte}$ )



Línea continua en el gráfico muestra que es un proceso cuasiestático.

Vamos del estado A al estado B. Encontramos tres procesos posibles para ir de A a B (camino *rosa*, *rojo* y *naranja*). La curva negra es el caso de camino adiabático.

Queremos calcular el W y Q para cada proceso (camino) posible.

Camino rosa.

- \*) De A a C: aumentamos el volumen, pero la presión es constante, entonces sí o sí necesitamos que entre calor, así partículas se mueven y chocan para conservar la P cte.
- \*) De C a B: mismo volumen, baja la P, entonces estamos sacando calor de nuestro sistema.

Cálculo para caso *rosa* (estamos en condiciones cuasiestáticas):

$$W_{AC} = -\int_A^C P_{(v)} dV = -P\Delta V_{AC} = -224 \text{ atm Lts} \quad P_{(v)} = P, \text{ es constante.}$$

$$W_{CB} = 0$$

$$W_{AB}^{\text{total}} = W_{AC} = -224 \text{ atm Lts}$$

Negativo porque el pistón se movió, salió energía, el sistema hizo trabajo sobre el universo.

$$U_B - U_A = W_{AB} + Q$$

$$W_{AB}^{\text{adiabático}} = -\int_A^B P dV = -\int_A^B \frac{c}{V^{5/3}} dV = \frac{5}{3}c \left[ \frac{1}{V_b^{5/3}} + \frac{1}{V_b^{5/3}} \right]$$

$$W_{AB}^{\text{adiabático}} = -40 \text{ atm Lts}$$

$$Q = \Delta U - W_{AB} = -40 \text{ atm Lts} - (-224 \text{ atm Lts})$$

$$Q = 184 \text{ atm Lts}$$

Recordatorio integral

$$\int_A^B x^{-5/3} dx = -\frac{5}{3} x^{-2/3} \Big|_A^B$$

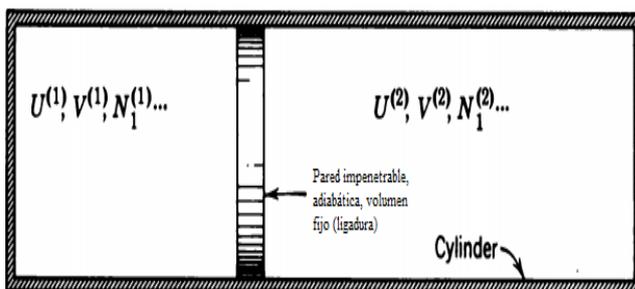
Si resuelvo por camino rojo da igual.

$\Delta U = \Delta U$  (no depende del camino).

$W_{AB} < W_{AB}$  (expansión a presión más alta y es negativa (en modulo es mayor), realizado por el gas, es W que sale del sistema)

$Q_{AB} > Q_{AB}$

El problema básico de la termodinámica:



Subsistemas 1 y 2.

Estado de equilibrio.

¿Qué pasa si libero una ligadura?

¿Cuál será el nuevo estado de equilibrio?

¿A dónde convergen los valores de las propiedades extensivas?

¿Cuál es el estado final de equilibrio alcanzado después de eliminar ligaduras en el sistema compuesto?

Cosas que podrían ocurrir por primeros principios, pero no ocurren: Ejemplo, dejamos caer una tiza, choca en la mesa, vibra y escuchamos sonido, ondas sonoras que viajaron por el aire hasta nuestros oídos. Queremos hacer camino inverso, que ondas del aire confluyan y al interactuar con la superficie de la mesa termine provocando la elevación de la tiza.

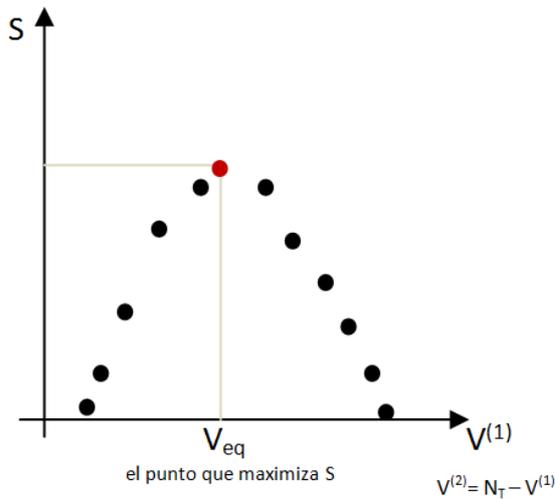
Aparentemente se podría en teoría pero esto no sucede.

Lo mismo pasa si por ejemplo moléculas de aire del aula buscan agruparse en una esquina, y nosotros morimos. No sucede.

Postulado 2. (Cuestión de fe)

**Existe una función de estado (entropía) que depende de los parámetros extensivos de mi sistema compuesto, definido para estados de equilibrio, que cumple que:**

**Los valores que toman los parámetros extensivos de los subsistemas son aquellos que la maximizan (respecto al conjunto de estados de equilibrio ligados) (dicho por Callen, elegimos crearle).**



Ejemplo: relajo ligadura de volumen fijo.  
 El volumen llegado al equilibrio corresponde al valor máximo de entropía.

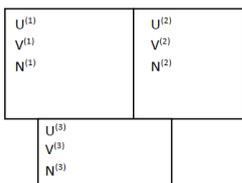
**Postulado 3.**

Nos dice qué tiene que cumplir S.

La entropía de un sistema compuesto debe:

- 1) Ser **aditiva** respecto de la S de los subsistemas.
- 2) Ser **continua y diferenciable**.
- 3) Ser función monótonamente **creciente con la energía**.

1) Relajo una ligadura.



$$S = S^{(1)} + S^{(2)} + S^{(3)}$$

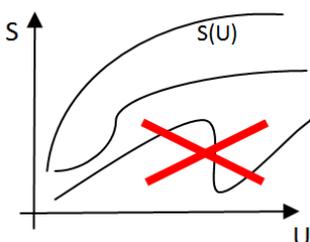
$$S^{(a)} = S^{(a)}(U^{(a)}, V^{(a)}, N_1^{(a)}, \dots, N_r^{(a)})$$

cómo depende S de las variables extensivas.

Esta es la **ecuación fundamental de la termodinámica** (ojo no es ecuación de estado).

2 y 3)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} > 0 \quad V \text{ y } N \text{ constantes.}$$



La entropía siempre va en aumento con respecto a la energía  
 Por lo tanto es invertible, podemos hacer U(S).  
 Conocer S(U,V,N) equivale a conocer U(S,V,N).  
 S es función de variables extensivas.