Ésta página en el - INDICE

# Resumen de Termodinámica

## Construyendo ecuaciones desde conceptos
## Volumen A

Versión 0.9999 – 1 de octubre de 2020

Diego Saravia
diego.saravia@gmail.com
Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas.
Universidad Nacional de Salta (UNSa).

Figura 1: ¡En esta casa obedecemos las leyes de la termodinámica!: Homero a Lisa.

Ésta página en el - INDICE

# 2.- Lista de páginas

Ésta página en el - INDICE

23 .- Sección 1: ELRESUMEN:RI sobre El Resumen
24 .- Nota 1a: el Resumen de termodinámica
25 .- Nota 1b: el Resumen de termodinámica
26 .- Nota 2a: notas generales sobre el texto.
27 .- Nota 2b: notas generales sobre el texto.
28 .- Nota 3: distribución
29 .- Nota 4: participaciones
30 .- CAPÍTULO 1: resumen: variables y leyes
31 .- Sección 1: RINTRO:RI introducción
32 .- Nota 1: Einstein y la termodinámica
33 .- Nota 2a: de 5 postulados a 3 leyes
34 .- Nota 2b: de 5 postulados a 3 leyes
35 .- Sección 2: RDEFI:RI definiciones iniciales
36 .- Definición 1a DeSM: sistema material
37 .- Definición 1b: sistema material
38 .- Definición 2a DeCE: cambio, diferencia y estado
39 .- Definición 2b: cambio, diferencia y estado
40 .- Definición 3a DeSA: sistema aislado, interacción, entorno

Ésta página en el - INDICE

41 .- Definición 4a DeCRI: cambio reversible, irreversible, acción
42 .- Definición 4b: cambio reversible, irreversible, acción
43 .- Definición 4b: cambio reversible, irreversible, acción
44 .- Definición 4c: cambio reversible, irreversible, acción
45 .- Definición 5a DePRE: predictibilidad
46 .- Definición 6a DeV: variable, magnitud
47 .- Definición 6b: variable, magnitud
48 .- Definición 6c: variable, magnitud
49 .- Definición 7a DeMa: masa $M$, mol $N$
50 .- Definición 8a DeVo: volumen $V$, superficie $A$, densidad
51 .- Definición 9a DeSMVS: sistema material volumétrico o superficial
52 .- Definición 9b: sistema material volumétrico o superficial
53 .- Definición 10a DeFR: función, real
54 .- Definición 10b: función, real
55 .- Definición 10c: función, real
56 .- Definición 11 DeCC: cóncavo, convexo
57 .- Definición 12a DeDELTA: delta, $\Delta$, diferencial $d, \delta$
58 .- Definición 13a DePENDE: pendiente

Ésta página en el - INDICE

59 .- Definición 13b: pendiente
60 .- Definición 14 DeMME: máximos y mínimos, extremos
61 .- Definición 15a DeFA: fases
62 .- Definición 15b: fases
63 .- Definición 15c: fases
64 .- Definición 16a DePR: presión $p$
65 .- Definición 17a DeCCC: camino, continuo, ciclo, conexo
66 .- Definición 17b: camino, continuo, ciclo, conexo
67 .- Definición 18 DeSH: sistema homogéneo
68 .- Definición 19a DeVA: variable aditiva
69 .- Definición 20a DeVIE: variables intensivas y extensivas
70 .- Definición 20b: variables intensivas y extensivas
71 .- Definición 21a DeVCDG: variable de cantidad, despl. en general, localidad
72 .- Definición 22a DeB: balances en sistemas cerrados
73 .- Definición 22b: balances en sistemas cerrados
74 .- Definición 22c: balances en sistemas cerrados
75 .- Definición 22d: balances en sistemas cerrados
76 .- Definición 22e: balances en sistemas cerrados

Ésta página en el - INDICE

77 .- Definición 23 DeVB: variable balanceable
78 .- Definición 24 DeVC: variable conservativa
79 .- Definición 25a DeF: flujo
80 .- Definición 26a DeE: equilibrio, sistema dinámico, estático
81 .- Definición 26b: equilibrio, sistema dinámico, estático
82 .- Definición 26c: equilibrio, sistema dinámico, estático
83 .- Definición 26d: equilibrio, sistema dinámico, estático
84 .- Definición 26e: equilibrio, sistema dinámico, estático
85 .- Definición 27 DeEE: estado de equilibrio, espacio
86 .- Definición 28 DeVE: variable de estado de equilibrio
87 .- Definición 29a DeSCMD: mecanismo, sistema mecánico
88 .- Definición 30a DeIDP: interfaz, dispositivo, pared
89 .- Definición 30b: interfaz, dispositivo, pared
90 .- Definición 30c: interfaz, dispositivo, pared
91 .- Definición 31a DePI: pistón
92 .- Definición 31b: pistón
93 .- Definición 31c: pistón
94 .- Definición 31d: pistón

Ésta página en el - INDICE

95 .- Definición 32a DePA: paletita
96 .- Definición 33a DeSCSE: sistema: compuesto, simple o sustancia, elemental
97 .- Definición 33b: sistema: compuesto, simple o sustancia, elemental
98 .- Definición 34 DeEPMM: equilibrio pleno o mutuo, estado muerto
99 .- Definición 35a DeDOM: dominio
100 .- Definición 36a DeDP: desplazamiento de pared
101 .- Definición 37a DePTC: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de
102 .- Definición 37b: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de
103 .- Definición 37c: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de
104 .- Definición 37d: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de
105 .- Definición 37e: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de
106 .- Definición 37f: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de
107 .- Definición 37g: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de
108 .- Definición 38a DeII: integral de línea
109 .- Definición 38b: integral de línea
110 .- Definición 38c: integral de línea
111 .- Definición 38d: integral de línea
112 .- Definición 39a DeDW: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita

Ésta página en el - INDICE

113.- Definición 39b: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita
114.- Definición 39c: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita
115.- Definición 39d: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita
116.- Definición 39e: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita
117.- Definición 39f: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita
118.- Definición 40a DeDTA: dominios térmico y adiabático
119.- Definición 40b: dominios térmico y adiabático
120.- Definición 41a DePG: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$
121.- Definición 41b: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$
122.- Definición 41c: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$
123.- Definición 41d: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$
124.- Definición 42a DePAI: pared aislante, impermeable, rígida, sis. cerrado
125.- Definición 42b: pared aislante, impermeable, rígida, sis. cerrado
126.- Definición 43 DePARM: pared adiabática o no, rígida, móvil
127.- Definición 44a DeEPPA: equilibrio parcial, pared
128.- Definición 44b: equilibrio parcial, pared
129.- Definición 44c: equilibrio parcial, pared
130.- Definición 45a DeDE: despl. de pared de equilibrio $\Delta D$, desplÍ.

Ésta página en el - INDICE

131.- Definición 45b: despl. de pared de equilibrio $\Delta D$, desplí.
132.- Definición 45c: despl. de pared de equilibrio $\Delta D$, desplí.
133.- Definición 46 DeILR: indiferencia, liberación, resistencia
134.- Definición 47a DePEQ: prueba del equilibrio parcial, pared
135.- Definición 48a DeET: equilibrio adiabático y térmico
136.- Definición 49a DePAMD: paredes de equilibrio: adiabática movil y diaterma
137.- Definición 50a DeEVEP: esfuerzo $e$, o variable de equilibrio de pared
138.- Definición 50b: esfuerzo $e$, o variable de equilibrio de pared
139.- Definición 51a DePRR: patinaje, resistencia, restricción
140.- Definición 51b: patinaje, resistencia, restricción
141.- Definición 51c: patinaje, resistencia, restricción
142.- Definición 51d: patinaje, resistencia, restricción
143.- Definición 51e: patinaje, resistencia, restricción
144.- Definición 52 DePER: perturbación
145.- Definición 53a DeESTA: estabilidad
146.- Definición 53b: estabilidad
147.- Definición 53c: estabilidad
148.- Definición 54a DeRFFS: reservorio, foco, fuente o sumidero

Ésta página en el - INDICE
149.- Definición 54b: reservorio, foco, fuente o sumidero
150.- Definición 54c: reservorio, foco, fuente o sumidero
151.- Definición 55 DeESSTA: estado estacionario
152.- Definición 56a DeMI: mecanismo indiferente
153.- Definición 56b: mecanismo indiferente
**154.- Sección 3:** RPOSTU:RI postulados
155.- Nota 3: aclaraciones
156.- Nota 4: hipótesis generales
157.- Postulado a: RPA existen las paredes aislantes y de equilibrio móvil
158.- Postulado b: RPB existe un estado de equilibrio estable único
159.- Postulado c1: RPC igual trabajo $\Delta W$ adiabático, reversibilidad
160.- Postulado c2: igual trabajo $\Delta W$ adiabático, reversibilidad
161.- Postulado c3: igual trabajo $\Delta W$ adiabático, reversibilidad
162.- Postulado d: RPD existen las paredes diatermas de equilibrio
163.- Postulado e: RPE la temperatura $T$ es 0 cuando la entropía $S$ es 0
**164.- Sección 4:** RENERGIA:RI energía interna y energía
165.- Teorema 1a PL: existencia de la energía interna
166.- Teorema 1b: existencia de la energía interna

Ésta página en el - INDICE

167.- Teorema 1c: existencia de la energía interna
168.- Definición 57a DeU: energía interna $U$
169.- Nota 5: energía interna de sistemas compuestos
170.- Nota 6: pared no adiabática rígida, intercambio de $U$
171.- Definición 58a DeQ: calor $\Delta Q$
172.- Definición 58b: calor $\Delta Q$
173.- Experimento 1: de Joule.
174.- Nota 7a: ¿qué es la energía $E$ en la física?
175.- Nota 7b: ¿qué es la energía $E$ en la física?
176.- Nota 7c: ¿qué es la energía $E$ en la física?
177.- Nota 7d: ¿qué es la energía $E$ en la física?
178.- Definición 59 DeEN: energía $E$
179.- Nota 8a: conservación general de la energía $E$
180.- Nota 8b: conservación general de la energía $E$
181.- Definición 60a DeSCMD: sistema conservativo, disipativo
**182.- Sección 5:** RENTROPIA:RI entropía $S$ y temperatura $T$
183.- Nota 9: temperatura $T$ y calor $\Delta Q$
184.- Nota 10a: entropía $S$ y calor $\Delta Q$

Ésta página en el - INDICE

185.- Nota 10b: entropía $S$ y calor $\Delta Q$
186.- Definición 61a DePS: entropía $S$
187.- Nota 11a: preparando la construcción de la entropía $S$
188.- Nota 11b: preparando la construcción de la entropía $S$
189.- Teorema 2a PLA: de Planck
190.- Teorema 2b: de Planck
191.- Teorema 2c: de Planck
192.- Teorema 2d: de Planck
193.- Teorema 2e: de Planck
194.- Teorema 3a A: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas
195.- Teorema 3b: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas
196.- Teorema 3c: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas
197.- Teorema 3d: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas
198.- Teorema 3e: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas
199.- Definición 62a DePS: pro–entropía $S$
200.- Definición 62b: pro–entropía $S$
201.- Nota 12: identificando los folios
202.- Nota 13a: calor reversible $\Delta Q$

Ésta página en el - INDICE

203.- Nota 13b: calor reversible $\Delta Q$
204.- Nota 13c: calor reversible $\Delta Q$
205.- Nota 13d: calor reversible $\Delta Q$
206.- Nota 13e: calor reversible $\Delta Q$
207.- Nota 13f: calor reversible $\Delta Q$
208.- Definición 63 DePT: pro–temperatura $T$, isotermas
209.- Teorema 4a SL: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$
210.- Teorema 4b: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$
211.- Teorema 4c: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$
212.- Teorema 4d: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$
213.- Teorema 4e: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$
214.- Nota 14: expresión matemática de $S$ y $T$
215.- Definición 64 DeRTS: referencias de la entropía $S$ y temperatura $T$
216.- Teorema 5a CS: existencia de la entropía $S$
217.- Teorema 5b: existencia de la entropía $S$
218.- Nota 15a: cálculo de la entropía $S$ y la temperatura $T$
219.- Nota 15b: existencia de la entropía $S$
220.- Teorema 6a CT: cálculo de la temperatura, $T > 0$

Ésta página en el - INDICE

221.- Teorema 6b: cálculo de la temperatura, $T > 0$
222.- Teorema 7 C: de Carnot
223.- Teorema 8a P: de la presión $p$
224.- Teorema 8b: de la presión $p$
225.- Nota 16: dos nuevos mapas: $S$ y $T$, condiciones
226.- Teorema 9a CC: del cambio combinado
227.- Teorema 9b: del cambio combinado
228.- Definición 65 DeRF: relación fundamental en el equilibrio
229.- Definición 66 MT: máquina térmica
230.- Definición 67 MC: máquinas de Carnot
**231.- Sección 6:** RIRRE:RI procesos irreversibles
232.- Teorema 10a DCC: de la desigualdad de Clausius, ciclo
233.- Teorema 10b: de la desigualdad de Clausius, ciclo
234.- Teorema 10c: de la desigualdad de Clausius, ciclo
235.- Teorema 10d: de la desigualdad de Clausius, ciclo
236.- Teorema 11a DCA: de la desigualdad de Clausius, abierto
237.- Teorema 11b: de la desigualdad de Clausius, abierto
238.- Teorema 12a TPI: del trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles

Ésta página en el - INDICE

239.- Teorema 12b: del trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles
240.- Nota 17: del trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles
241.- Definición 68 GE: generación de entropía, $\Delta S_g$
242.- Teorema 13 GS: de la generación de entropía $\Delta S_g \geq 0$
**243.- Sección 7:** RCONCA:RI la forma de la función entropía
244.- Nota 18: concavidad de $S_{UV}()$ y estabilidad
245.- Teorema 14 SC: $S_U()$, crece
246.- Nota 19: sis. ele. con dos subsis. virtuales o compuesto con una pared
247.- Teorema 15a CSU: concavidad de $S_U()$, sis. elemental
248.- Teorema 15b: concavidad de $S_U()$, sis. elemental
249.- Teorema 15c: concavidad de $S_U()$, sis. elemental
250.- Teorema 15d: concavidad de $S_U()$, sis. elemental
251.- Teorema 15e: concavidad de $S_U()$, sis. elemental
252.- Teorema 15f: concavidad de $S_U()$, sis. elemental
253.- Teorema 16a SF: $S_U()$ con fases
254.- Teorema 16b: $S_U()$ con fases
255.- Teorema 16c: $S_U()$ con fases
256.- Teorema 16d: $S_U()$ con fases

Ésta página en el - INDICE

257.- Teorema 17a CSUV: concavidad de $S_{UV}()$, sis. elemental
258.- Teorema 17b: concavidad de $S_{UV}()$, sis. elemental
259.- Teorema 17c: concavidad de $S_{UV}()$, sis. elemental
260.- Nota 20a: $S()$ en sis. ais. compuestos
261.- Nota 20b: $S()$ en sis. ais. compuestos
262.- Nota 20c: $S()$ en sis. ais. compuestos
263.- Nota 20e: $S()$ en sis. ais. compuestos
264.- Teorema 18a TUV: $T_{UV}()$ es creciente en $U$ a $V$ constante.
265.- Teorema 18b: $T_{UV}()$ es creciente en $U$ a $V$ constante.
266.- Teorema 18c: $T_{UV}()$ es creciente en $U$ a $V$ constante.
267.- Teorema 19a PVS: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.
268.- Teorema 19b: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.
269.- Teorema 19c: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.
270.- Teorema 19d: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.
271.- Nota 21a: Principio de Le Chatelier
**272.- Sección 8:** RISF:RI esfuerzos, equilibrio y entropía
273.- Nota 22a: teorema cero de la termodinámica
274.- Nota 22b: teorema cero de la termodinámica

Ésta página en el - INDICE

275.- Teorema 20a CTE: teorema cero de la termodinámica
276.- Teorema 20b: teorema cero de la termodinámica
277.- Teorema 20c: teorema cero de la termodinámica
278.- Teorema 21a SGIUV: $S_g$ en intercambio de $V$ y $U$
279.- Teorema 21b: $S_g$ en intercambio de $V$ y $U$
280.- Teorema 21c: $S_g$ en intercambio de $V$ y $U$
281.- Teorema 22a PSC: cuando pueda, la entropía crecerá
282.- Teorema 22b: cuando pueda, la entropía crecerá
283.- Teorema 22c: cuando pueda, la entropía crecerá
284.- Teorema 22d: cuando pueda, la entropía crecerá
285.- Teorema 22e: cuando pueda, la entropía crecerá
286.- Teorema 22f: cuando pueda, la entropía crecerá
287.- Teorema 22h: cuando pueda, la entropía crecerá
288.- Teorema 22i: cuando pueda, la entropía crecerá
289.- Teorema 22j: cuando pueda, la entropía crecerá
290.- Teorema 22j: cuando pueda, la entropía crecerá
291.- Teorema 23a FE: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius
292.- Teorema 23b: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius

Ésta página en el - INDICE

293.- Teorema 23c: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius
294.- Teorema 23d: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius
295.- Teorema 23e: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius
296.- Teorema 23f: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius
297.- Nota 23a: Principio de Le Chatelier, re–explicado
**298.- Sección 9:** RLEYES:RI leyes y balances
299.- Nota 24: 3 leyes
300.- Nota 25: ley 1
301.- Nota 26a: ley 2
302.- Nota 26b: ley 2
303.- Nota 26c: ley 2
304.- Nota 27: ley 3
305.- Nota 28a: balances en sistemas cerrados
306.- Nota 28b: balances en sistemas cerrados
307.- Nota 28c: balances en sistemas cerrados
308.- Nota 28d: balances en sistemas cerrados
**309.- CAPÍTULO 2:** índice alfabético

Ésta página en el - INDICE

# 20.- Lista de figuras

2.- Albert Einstein.
3.- Rosas del desierto.
4.- Sistema atmosférico cambiando.
5.- Cambio reversible e irreversible, estados A y B. Sistema Accionante.
6.- Un cambio irreversible.
7.- a) Diagrama psicrométrico b) Velocidades y Rapideces
8.- Funciones.
9.- Convexa y Cóncava.
10.- Diferenciales.
11.- Máximos y mínimos.
12.- Fases.
13.- a) y b) simplemente conexas; c) no conexas; y d) multiplemente conexa.
14.- Convención de signos, dos ejemplos.
15.- Equilibrio.
16.- Subsistemas interactuando en un sistema aislado.
17.- Gas en pistón.

Ésta página en el - INDICE

18.- Paletita
19.- Procesos termodinámicos: a) cuasiestático y b) no cuasiestático.
20.- Aproximaciones sucesivas a la integral de una curva.
21.- Área bajo la curva.
22.- Trabajo en ciclos, ambos sentidos
23.- Desplazamientos de pared, $\Delta U$, $\Delta W$ y $\Delta Q$, serán definidos después.
24.- Esfuerzos
25.- Expansión libre
26.- Analogía mecánica de la estabilidad de estados de equilibrio
27.- Eq. indiferente en un pistón, parte de un sis. compuesto.
28.- a) Sistema aislado. b) Pared adiabática móvil de eq.
29.- Pistón y paletita.
30.- Caminos adiabáticos.
31.- Experimento de Joule. Equivalente mecánico del calor.
32.- Vertical y adiabáticas que la cortan.
33.- Superficie adiabática, función de las $V_i$
34.- Esquema para intercambiar calor reversiblemente.
35.- Ciclos, calor.

Ésta página en el - INDICE

36.- Punto triple del agua.

37.- Cálculo de la entropía $S$ y la temperatura $T$.

38.- Máquina térmica reversible de Carnot, en éste caso un motor o generador.

39.- Desigualdad de Clausius.

40.- Desigualdad de Clausius. Dividiendo un ciclo en dos partes.

41.- Subsistemas virtuales.

42.- $S_U()$ a) Curva con zona convexa, imposible en sis. elementales. b) Curva cón

43.- a) Espacio de estados de una sustancia en sus fases y combinaciones. b) Diag

44.- $S_V(V_i)$ máxima en sistemas compuestos aislados.

45.- $S_U()$ a un volumen cualquiera.

46.- Teorema cero de la termodinámica.

47.- Resistencia térmica.

48.- Entropía 0, temperatura 0.

49.- Sistema cerrado en análisis, con pared diaterma y turbina.

Ésta página en el - INDICE

# 22.- Lista de cuadros

1.- Variables de estado y de proceso.

# 23 .- Sección 1: ELRESUMEN:RI sobre El Resumen

Críticas, correcciones, comentarios, y aportes, bienvenidos.
Dirigirlos a Diego.Saravia@gmail.com

Ésta página en el - INDICE

# 24 .- Nota 1a: el Resumen de termodinámica

Éste Resumen:

↪ Pretende servir de mini curso elemental para quienes estudian o han estudiado los niveles secundario, o terciario de educación. También para una primera ronda en el curso de grado de Termodinámica en la universidad.

↪ Presenta definiciones redactadas en forma simple.

↪ Hay versiones de éste material con figuras en colores y otras en blanco y negro. Se ha intentado que la simbología gráfica contenga la misma información en los dos casos.

Ésta página en el - INDICE

# 25 .- Nota 1b: el Resumen de termodinámica

↪ Para comprender el Resumen es suficiente conocer un poco de mecánica. Para aplicar las ideas contenidas a otros dominios no térmicos: electricidad, magnetismo, química, etc., es necesario conocerlos a un nivel elemental. El Resumen no trata dominios no térmicos en particular. Sus conceptos son generales para todos los dominios ellos.

↪ Se ha reducido el uso de matemática a un mínimo que puede ser aprendido en unos días. Lo necesario esta incluido en las definiciones en el propio Resumen.

↪ No demuestra todo lo que dice. Define conceptos, explica ideas, y como se originan.

↪ No ofrece bibliografía. En el material que resume sí están las fuentes bibliográficas y material de estudio adicional. Material del curso en el repositorio: `http://termo.red`.

↪ Provee un índice, al final del cada volumen, que ordena alfabéticamente conceptos e indica donde se encuentra cada uno.

Ésta página en el - INDICE

# 26 .- Nota 2a: notas generales sobre el texto.

↪ Símbolos, se usa para:

↪ listar ideas diferenciadas en las láminas.

- items en una lista.

Ésta página en el - INDICE

# 27 .- Nota 2b: notas generales sobre el texto.

↪ El Resumen está organizado en laminas de diferentes tipos: Capítulo; Sección; Definición; Demostración; Postulado; Experimento; Nota;

↪ Las láminas del tipo sección o capítulo son sólo para organizar el resto de las láminas, pueden no tener contenido.

↪ Los códigos en mayúsculas antes de los títulos de las secciones, definiciones y demostraciones (teoremas) son para identificarlas en un esquema de información correlativa.

↪ Las láminas con el mismo título y letra, numeradas secuencialmente, son una unidad conceptual, Se dividen en láminas, porque el contenido es mayor al que cabe en una lámina en ésta edición.

Ésta página en el - INDICE

# 28 .- Nota 3: distribución

↪ EL material, realizado principalmente durante mi internación en Córdoba por tratamiento de leucemia, se distribuye bajo la FDL, sin partes invariantes. Se agradece informar de su uso. En el sitio web `http://termo.net`, las fuentes.

Ésta página en el - INDICE

# 29 .- Nota 4: participaciones

↪ Las gráficas fueron parcialmente realizadas por Neira Perez bajo contrato.

↪ Agradezco a la Lic. Camila Binda la realización de las tapas y correcciones varias. A mis padres, el Dr Luis Saravia y la Mg. Dolores Alía por sus correcciones. A la ayudante adscripta de la materia de Termodinámica del Departamento de Física de la Facultad de Exactas, Ana Gonzalez por sus correcciones. A la Ing. Anabel Apcarian por una lectura detallada y sus correcciones.

Ésta página en el - INDICE

# 30 .- CAPÍTULO 1: resumen: variables y leyes

Ésta página en el - INDICE

# 31 .- Sección 1: RINTRO:RI introducción

Ésta página en el - INDICE

# 32 .- Nota 1: Einstein y la termodinámica

*Una teoría es tanto más notable cuanto mayor es la sencillez de sus premisas, cuanto más variadas son las materias que relaciona, y cuanto más extenso es su campo de aplicación. Por esto la Termodinámica clásica me produjo una profunda impresión. Es la única teoría física de contenido universal de la que estoy convencido que, dentro del conjunto de aplicación de sus leyes básicas, jamás será derrocada.*

Figura 2: Albert Einstein.

Ésta página en el - INDICE

# 33 .- Nota 2a: de 5 postulados a 3 leyes

Éste volumen, el **vol. a** , del Resumen, que va de 5 postulados a 3 leyes, tiene como eje construir las variables numéricas clásicas de la termodinámica, y las leyes que éstas siguen a partir de los conceptos contenidos en los postulados. En él:

- Definimos conceptos.
- Identificamos 5 postulados conceptuales.
- Tomamos de la hidráulica las variables de estado de equilibrio presión $p$ y volumen $V$, y cómo cambian con el tiempo $t$.
  El tiempo sólo aparece como telón de fondo. Casi siempre estudiamos un estado de equilibrio inicial y otro final. No solemos saber cuanto tiempo pasa. Sí, que uno es previo a otro.
- Estudiamos el trabajo $\Delta W$.

Ésta página en el - INDICE

# 34 .- Nota 2b: de 5 postulados a 3 leyes

- Estudiamos o construimos el concepto de variable de estado de equilibrio en general, y en particular la energía interna $U$. Definimos el calor $\Delta Q$. Luego planteamos la conservación de la energía $E$, entre estados de equilibrio.
- Diseñamos y construimos la variable y la función entropía $S$, para estudiar la reversibilidad como concepto; y la temperatura $T$, como variable de equilibrio de las paredes diatermas.
- Finalizamos con las 3 leyes, la variable generación de entropía $\Delta S_g$, el concepto de balance y los balances de $U$ y $S$ en sistemas cerrados.

# 35 .- Sección 2: RDEFI:RI definiciones iniciales

↪ Preparadas para comprender los postulados y algunas más requeridas para el resto del Resumen.

↪ Cubren temáticas como sistemas, cambio y estado, reversibilidad, variables, fases, tipos de variables, equilibrio, paredes, desplazamiento, procesos, trabajo, equilibrio parcial, y estabilidad.

↪ No todos los conceptos pueden definirse en términos de otros conceptos conocidos, o ya definidos. Los postulados ayudan a definir los "conceptos primitivos" que aquí se presentan. En algunas definiciones los comentarios citan conceptos que se definen unas líneas después.

↪ Más que para buscar cada definición en una lista ordenada, están pensadas para ser leídas secuencialmente.

↪ El texto de las definiciones va en letra itálica, con las palabras a definir en negrita. Los comentarios en letra normal.

Ésta página en el - INDICE

# 36 .- Definición 1a DeSM: sistema material

- *Los* ***sistemas materiales o físicos*** *son sistemas que comprenden partes del universo en el cual vivimos.*

Figura 3: Rosas del desierto.

Ésta página en el - INDICE

# 37 .- Definición 1b: sistema material

Los sistemas materiales:

↪ Son el objeto de estudio de la termodinámica.

↪ En el **exterior** de su frontera se encuentra su **ambiente** . Sistema más frontera más ambiente igual a **universo** .

↪ Pueden considerarse conformados por diferentes **subsistemas** o **partes.**

↪ En éste Resumen, nos ocupamos de sistemas grandes, no de nanopartículas o de sistemas cuánticos.
Hablamos de propiedades **macroscópicas** para los primeros y de **microscópicas** para los otros, cuando es necesario aclarar.

# 38 .- Definición 2a DeCE: cambio, diferencia y estado

- *El* ***cambio,*** *o la* ***diferencia*** *y el* ***estado*** *se definen experimentalmente para cada sistema. Deben poder observarse, detectarse y medirse.*

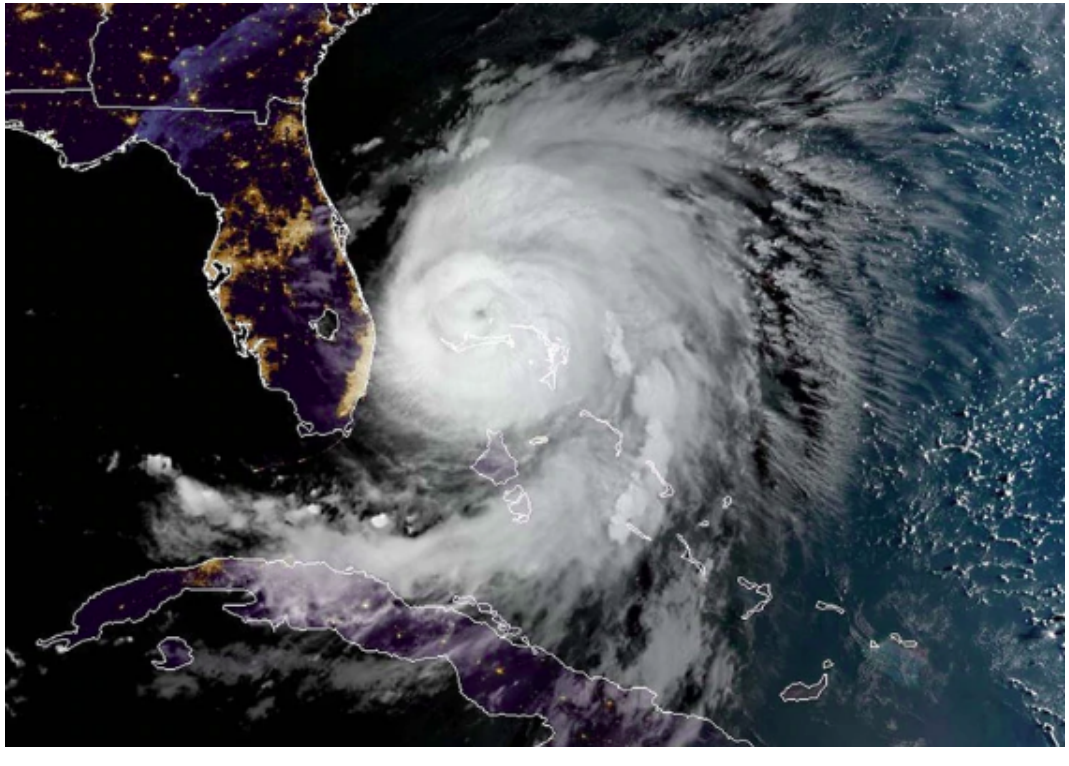


Figura 4: Sistema atmosférico cambiando.

Ésta página en el - INDICE

# 39 .- Definición 2b: cambio, diferencia y estado

↪ Si se percibe el tiempo a saltos, como es común en la termodinámica, podremos ver que si un sistema se modifica, habrá diferencias entre los estados de dos momentos diferentes.

↪ O si se percibe al tiempo como continuo, en un sólo momento estará en un estado con movimiento. Habrá cambios en cada instante.

↪ En todo caso debemos poder definir experimentalmente el estado o situación de un sistema, lo que puede incluir movimientos y velocidades.

↪ Si se puede pensar el espacio de estados como geométrico, se pueden pensar los cambios como segmentos, donde los extremos del segmento son el estado inicial y el final del cambio. No necesariamente todos los puntos intermedios de un segmento son estados.

Ésta página en el - INDICE

# 40 .- Definición 3a DeSA: sistema aislado, interacción, entorno

- *Un* ***sistema aislado*** *es un sistema en el cual sus cambios no provocan cambios en otros sistemas, y los cambios en otros sistemas no los provocan sobre el sistema.*
- *Dos sistemas* ***interactúan*** *cuando no estan aislados entre sí.*
- ***Entorno*** *, parte del ambiente, es el conjunto de sistemas con los que interactúa un sistema y recursivamente con todos los sistemas que se van incluyendo en el entorno. Dicho conjunto está por definición aislado.*

Ésta página en el - INDICE

# 41 .- Definición 4a DeCRI: cambio reversible, irreversible, acción

- *Un cambio se revierte cuando un sistema vuelve a cambiar hacia un estado previo al cambio original. El* ***cambio es reversible*** *cuando luego del cambio todo el universo, o una porción aislada, vuelve al estado anterior.*
- *El* ***cambio es irreversible*** *cuando no es reversible.*
- *No hay en realidad cambios reversibles, salvo quizas en la cuántica, aunque sostener las condiciones para tales procesos es altamente irreversible. Se puede aproximar mucho un conjunto de cambios, a un cambio reversible en el límite. La reversibilidad es una construcción teórica.*
- *Muchas veces se habla de sistema reversible o irreversible. Esto se hace cuando los cambios disponibles en un sistema son del mencionado tipo.*

# 42 .- Definición 4b: cambio reversible, irreversible, acción

- *Se habla de* ***acción*** *cuando un sistema interactúa con otro. Muchas veces tenemos dos sistemas aislados del universo pero interactuando entre ellos. A veces tiene sentido pensar el problema como que un sistema acciona y el otro responde.*
  - *Uno es el accionante, generalmente un sistema directamente* ***controlable*** *o modificable por el experimentador: computadora o persona.*
  - *Otro, el sistema con el que queremos experimentar o al que accionamos. En general a éste último lo llamamos el sistema.*

  *La acción se relaciona con la causalidad, la determinación y el flujo de información.*

# 43 .- Definición 4b: cambio reversible, irreversible, acción

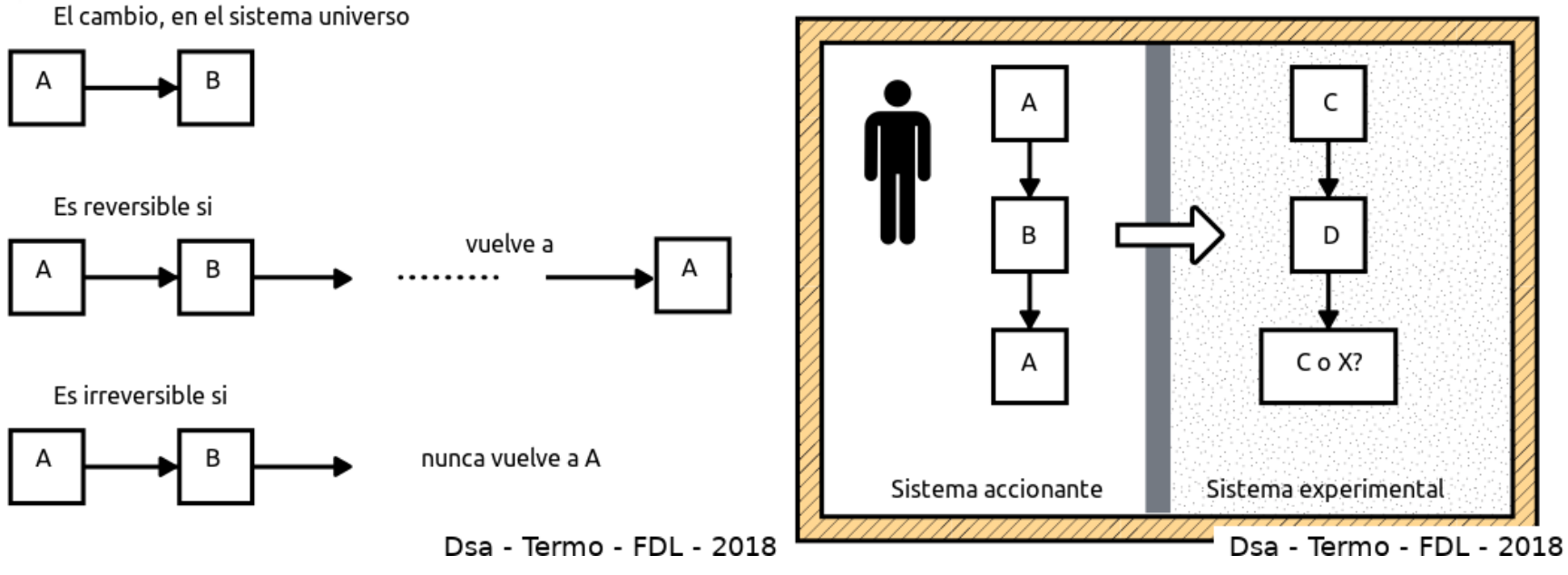



Figura 5: Cambio reversible e irreversible, estados A y B. Sistema Accionante.

↪ El sistema que acciona cambia y con ello provoca un cambio al sistema experimental, luego el sistema que acciona retorna. Si el sistema experimental:

- vuelve a su estado original hablamos de cambios reversibles,
- en caso contrario de irreversibles.

Ésta página en el - INDICE

# 44 .- Definición 4c: cambio reversible, irreversible, acción

Figura 6: Un cambio irreversible.

# 45 .- Definición 5a DePRE: predictibilidad

- Como nuestro objetivo (el de la ciencia en general) es predecir el futuro, si el sistema es determinista, podremos (o pensamos que podemos) predecir como evolucionará.
  Necesitamos para ello considerar toda la información pertinente que nos reproduzca como será la misma información en el futuro y paso a paso.
- Existen sistemas no deterministas (no predecibles), por ejemplo en la mecánica cuántica.

  **Ejemplo:** una placa generadora de caos:

  `https://www.idquantique.com/random-number-generation/overview/`

  Estos sistemas quedan fuera de nuestro análisis en éste Resumen, nuestra termodinámica será totalmente predecible.

# 46 .- Definición 6a DeV: variable, magnitud

- *Una* ***variable*** *o* ***magnitud física*** *representa una propiedad. Casi siempre las variables son numéricas. Describen, al menos en parte, el estado de un sistema, o un cambio del mismo. Pueden requerirse muchas variables para describir completamente el estado de un sistema, o los cambios que transcurren en el mismo.*

↪ En un sistema material, una variable puede ser medible o calculable a partir de otras variables medibles.

↪ Sabemos que hay un cambio en una variable porque podemos, medir, percibir, sentir, ver, los cambios.

# 47 .- Definición 6b: variable, magnitud

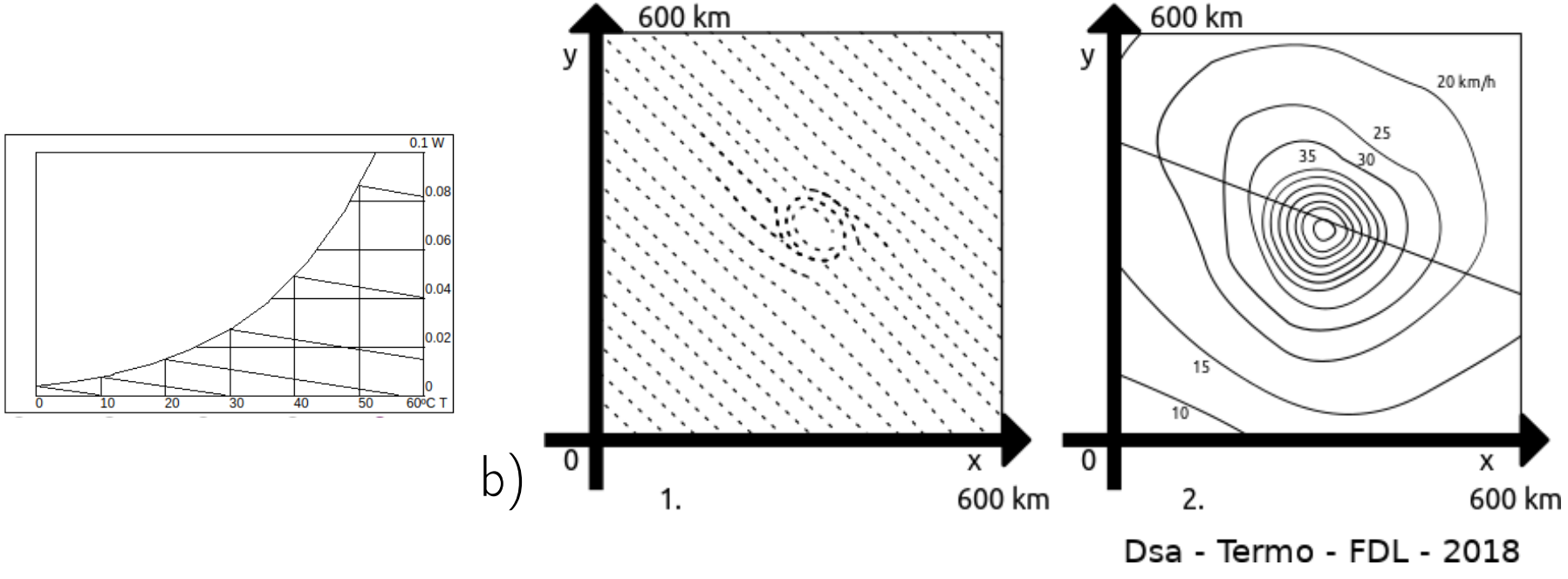



Figura 7: a) Diagrama psicrométrico b) Velocidades y Rapideces

En las figuras:

a) Un diagrama psicrométrico, realizado con el programa Psicro, `http://www.psicro.org`. Representa distintas variables del aire húmedo.

b) Las gráficas muestran: 1. velocidades en derredor del ojo de un huracán, 2. Rapideces contorneadas, también centradas en el ojo.

# 48 .- Definición 6c: variable, magnitud

↪ Muchas veces usamos indistintamente la palabra coordenada en reemplazo de la palabra variable. Ello porque se suelen representar los estados de los sistemas en un espacio geométrico con coordenadas constituidas por variables. Se denomina "punto" al estado, debido a que, en muchos casos, los estados pueden corresponderse uno a uno con los puntos de un espacio geométrico.

**Ejemplo:** A veces usamos espacios geométricos cartesianos, con ejes. Podemos pensar en 2 dimensiones, un eje horizontal con el volumen, y uno vertical con la presión. Cada punto del espacio geométrico representa un valor en cada eje.
El estado de una sustancia o sistema queda determinado, en ciertas condiciones, por su presión y su volumen, y puede representarse en éstos ejes mediante gráficas.

Ésta página en el - INDICE

# 49 .- Definición 7a DeMa: masa $M$, mol $N$

*La* ***masa M*** *es una variable que se relaciona con la cantidad de materia existente en un sistema.*

↪ En el sistema internacional su unidad es el kilogramo.

↪ Muchas veces se habla de la cantidad de materia en términos de la cantidad de moléculas o átomos, habitualmente dados en **moles.** Sabiendo los tipos de moléculas y la masa de cada tipo, ambos conceptos se relacionan directamente.

↪ El **mol** es conceptualmente como una docena, solo que no son doce elementos, sino exactamente $6,02214076\ 10^{23}$ moléculas. En el 2019 se adopto ésta definición.

# 50 .- Definición 8a DeVo: volumen $V$, superficie $A$, densidad

- *El* ***volumen V*** *es una variable que indica el tamaño geométrico de un espacio (3 dimensiones).*
- *La* ***densidad*** *es la masa dividida por el volumen.*
- *La* ***superficie, o área A*** *es una variable que indica el tamaño geométrico de una superficie, (2 dimensiones).*

↪ En el sistema internacional de unidades (SI), la unidad de volumen es el metro cúbico, la de superficie el metro cuadrado.

Ésta página en el - INDICE

# 51 .- Definición 9a DeSMVS: sistema material volumétrico o superficial

- *Hay dos tipos de sistemas materiales o físicos, un tipo denominado* ***volumétrico,*** *que comprende partes del universo de tres dimensiones en el cual vivimos, y otro tipo denominado* ***superficial*** *de dos dimensiones.*
- *Una* ***frontera*** *es una superficie que separa dos sistemas volumetricos.*

Ésta página en el - INDICE

# 52 .- Definición 9b: sistema material volumétrico o superficial

↪ Podemos considerar sistemas asociados a una masa o volumen (de control) dados, o podemos considerar sistemas en una superficie, asociados a un área. Generalmente tenemos relaciones muy claras entre sistemas volumétricos y una o varias superficies, fronteras, que los rodean por completo. Y de sistemas superficie con dos sistemas volumétricos a cada lado.
No hablamos de fronteras con espesor, sino de superficies de 2 dimensiones. De un lado de la superficie un sistema y del otro lado uno diferente. Un sistema con espesor que separe a dos sistemas volumétricos es un sistema volumétrico.

↪ Podemos pensar en fronteras o superficies virtuales imaginarias en un sistema como forma de estudiar partes o subsistemas del mismo, seleccionados en forma arbitraria.

# 53 .- Definición 10a DeFR: función, real

- *Una* ***función*** *asigna a cada elemento de un conjunto origen, un elemento de otro (o el mismo) conjunto destino.*
- *Una* ***función real*** *es una función que va del conjunto de los números reales al de los reales.*

↪ Indicaremos mediante un ejemplo como se notan las funciones:

**Ejemplo: función que asigna a un polígono, su número de lados.**

$$lados_X = nlad_{\text{pol}}(\text{pol}_X)$$

Así, para cada $\text{pol}_X$, donde pol es la variable que identifica al polígono, existe uno y sólo un número de $lados_X$, y la función llamada $nlad_{\text{pol}}()$ expresa la relación.

# 54 .- Definición 10b: función, real

↪ Hay funciones de más de una variable, en las que el elemento que la función designa depende de elementos de varios conjuntos. O bien el elemento del conjunto origen es fijado por más de una variable.

↪ Se llaman variables **independientes** a las que determinan el elemento desde el conjunto origen, variable **dependiente** a la del conjunto de destino.

# 55 .- Definición 10c: función, real

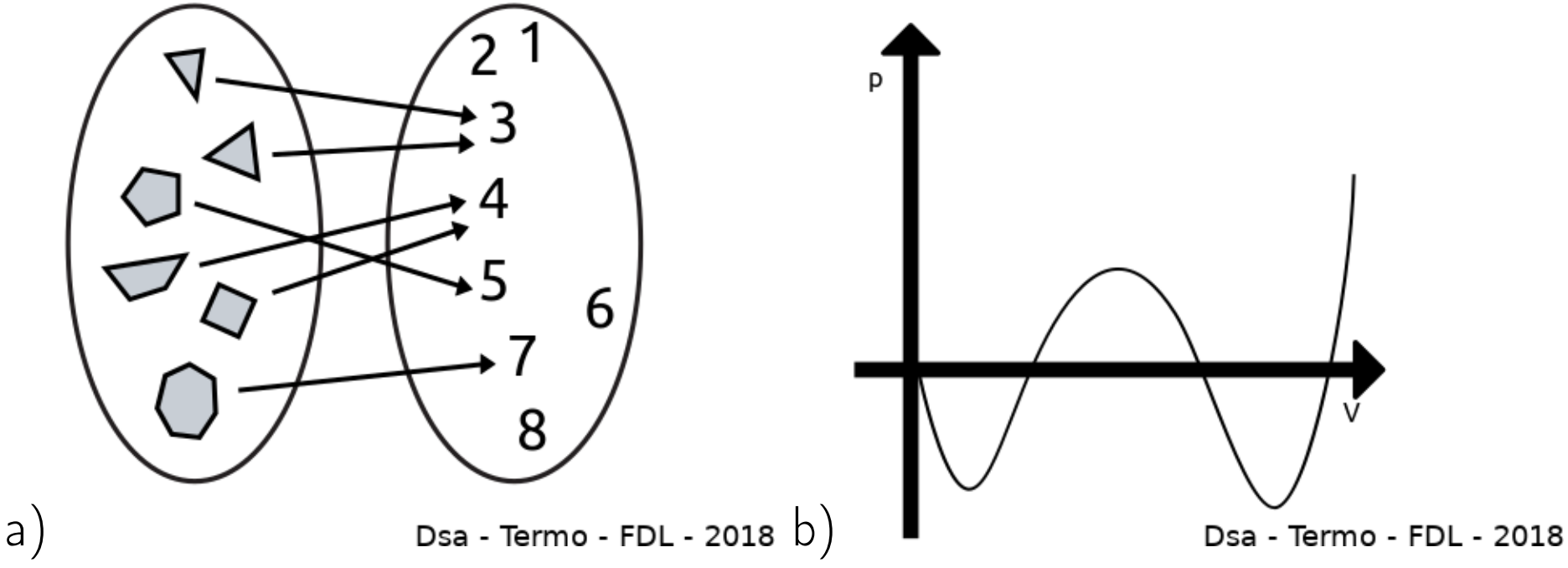



Figura 8: Funciones.

En las figuras:

a) Una función desde un conjunto de polígonos a un conjunto de números. A cada polígono le corresponde su número de lados.

b) Una curva es la gráfica de una función, si cualquier línea vertical tiene exactamente un punto de cruce con la curva.

# 56 .- Definición 11 DeCC: cóncavo, convexo

- *Una función es* ***convexa*** *si el segmento que une dos puntos cualesquiera de la gráfica de la función, siempre queda por arriba de la función.*
- *Es* ***cóncava*** *si queda por debajo.*

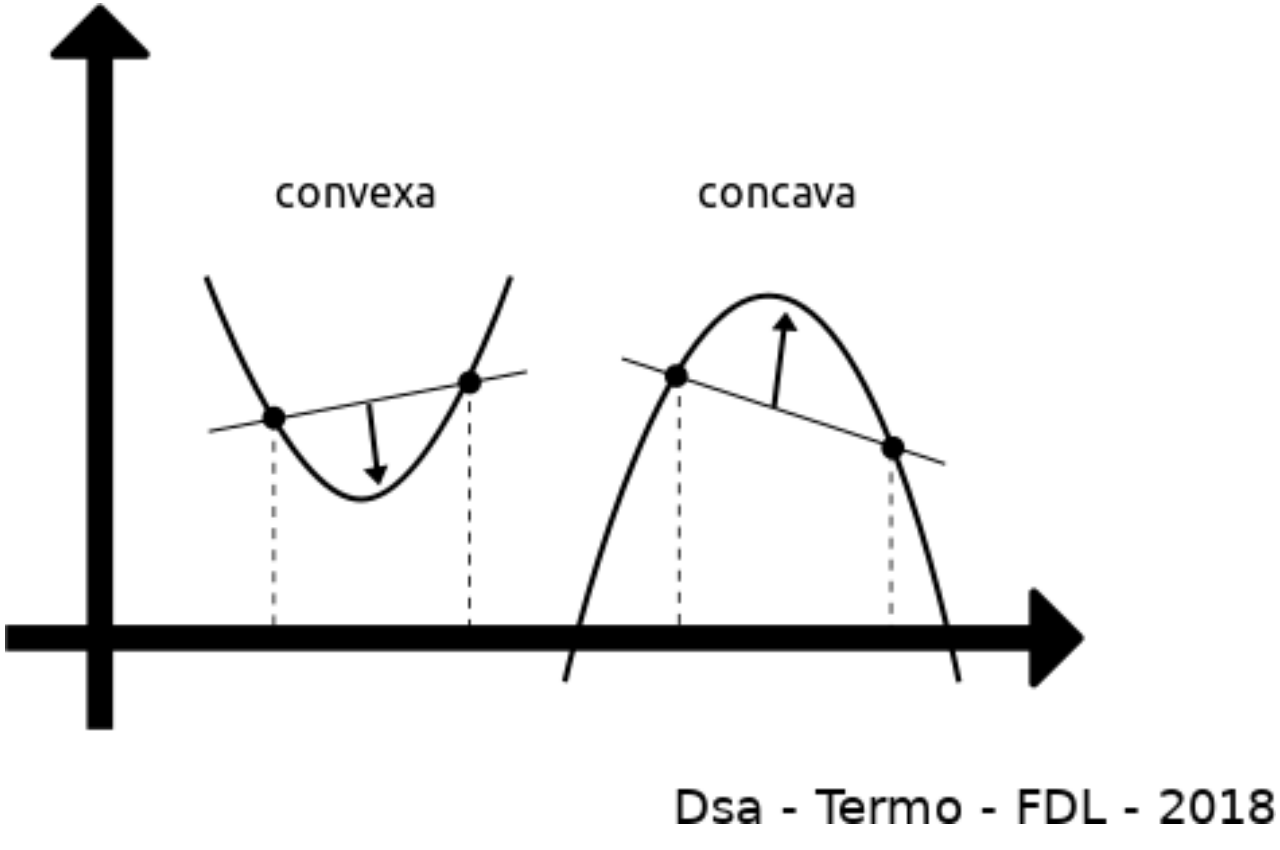



Figura 9: Convexa y Cóncava.

# 57 .- Definición 12a DeDELTA: delta, $\Delta$, diferencial $d, \delta$

*Un* $\Delta$ *expresa un cambio, diferencia o incremento, entre valores finales e iniciales, de una variable, con relación a, por ejemplo, el tiempo.*
El cambio en $\psi$ entre el estado final y el inicial:

$$\Delta\psi = \psi_{final} - \psi_{inicial}$$

*Un* $d$ *o* $\delta$ *expresan un* $\Delta$*, muy pequeño, infinitamente pequeño.*

$\hookrightarrow$ Si en vez de incrementarse una variable, se achica, el incremento será negativo.

$\hookrightarrow$ Se usa $d$ para variables de estado, $\delta$ para las de proceso. Más adelante definimos proceso.

$\hookrightarrow$ Los $d$ y $\delta$ son un caso particular de los $\Delta$. Toda relación con $\Delta$ también vale con $d$ y $\delta$, siempre que pueda pensarse a las variables en el marco de un espacio continuo. Lo inverso no siempre es cierto.

Ésta página en el - INDICE

# 58 .- Definición 13a DePENDE: pendiente

- La recta tangente es una única recta que toca a una curva en el punto $x$ dado, sin cruzarla.
- La pendiente es $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ en la recta tangente.

↪ Al analizar la gráfica de una función, en la próxima figura, vemos como , sin cambiar $x$ e $y$, cambia $\Delta y$ de la variable dependiente $y$, siguiendo la función, al cambiar $\Delta x$ de la variable independiente $x$.

↪ Sin embargo $dy$ cambia linealmente con $\Delta x$, siguiendo la recta tangente o la pendiente, manteniendo la relación de $dy$ con respecto a $dx$ o $\frac{dy}{dx}$ es constante para cada $x$.

# 59 .- Definición 13b: pendiente

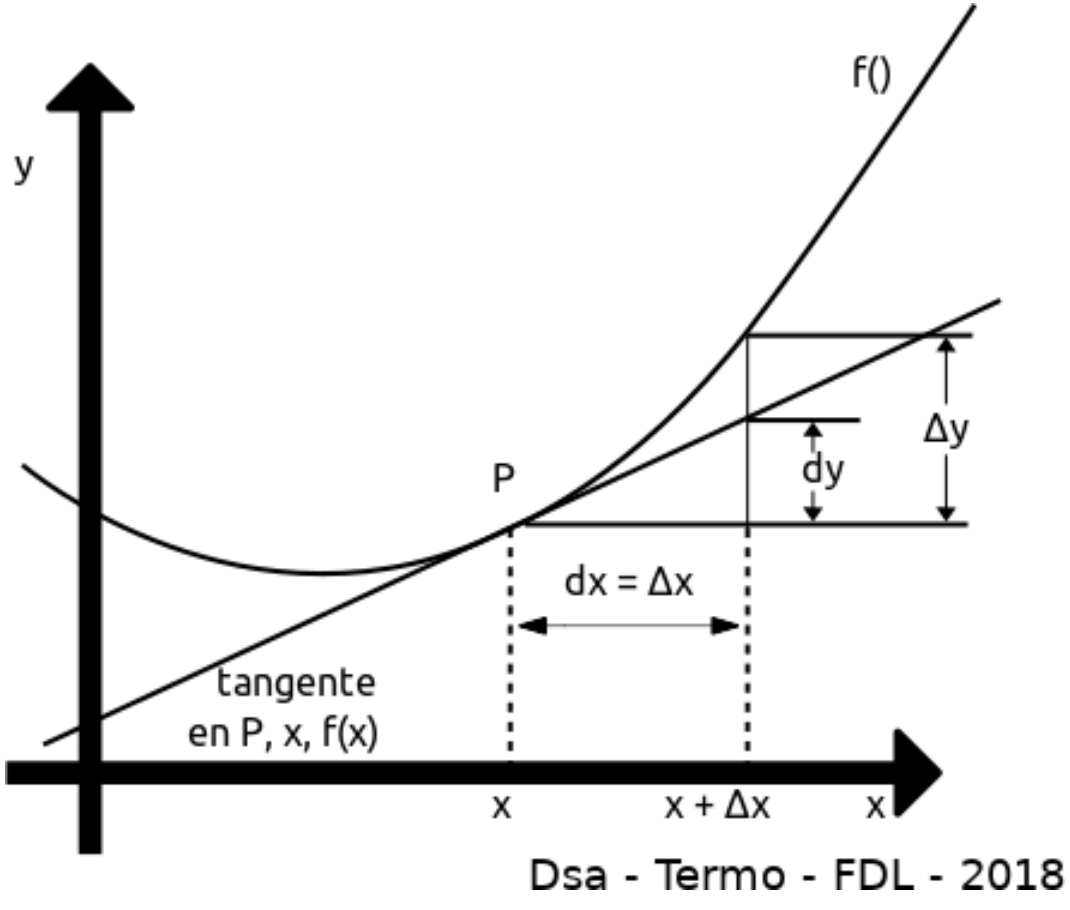



Figura 10: Diferenciales.

En la figura se representan las relaciones entre diferenciales y deltas. Obsérvese que cuando se achica $\Delta x$, $\Delta y$ tiende a ser igual a $dy$. Por ello se dice que los diferenciales son deltas muy chicos.

Ésta página en el - INDICE

# 60 .- Definición 14 DeMME: máximos y mínimos, extremos

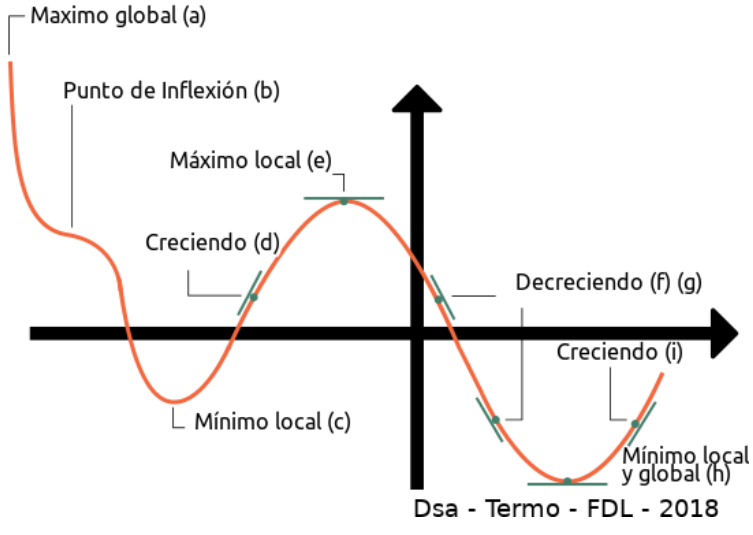



Figura 11: Máximos y mínimos.

En la figura se muestran los puntos máximos, los mínimos, los puntos de inflexión, y los intervalos de crecimiento o de decrecimiento de una función real. Podrían existir también máximos, mínimos y puntos de inflexión constantes en un intervalo, o regiones planas. En todos éstos puntos la pendiente es cero, o la línea tangente, horizontal.

# 61 .- Definición 15a DeFA: fases

*En determinadas circunstancias una porción de materia puede presentarse en distintas* ***fases*** *que pueden coexistir y cuyo contenido difiere en algunas propiedades, fase a fase. La materia que esta en una fase puede transformarse a otra.*

Por **ejemplo:** agua líquida e hielo. La densidad del agua puede ser diferente a la del hielo. El agua se congela y se transforma en hielo.

Ésta página en el - INDICE

# 62 .- Definición 15b: fases

Tipos de fases:

- Sólido: mantiene la forma y el volumen.
- Líquido: mantiene el volumen, no la forma.
- Gas o vapor: no mantiene ni una, ni otro.
- Plasma: algunos incluyen como tipo de fase a un estado con carga eléctrica.
- Cuánticas: algunos incluyen como tipo de fase a estados específicos estudiados por la mecánica cuántica.
- Fluidos: los líquidos y los gases se denominan como fluidos.

↪ Estas definiciones son aproximadas, y descriptivas.

↪ Puede haber muchas fases diferentes, del mismo tipo, en un sistema material.

# 63 .- Definición 15c: fases

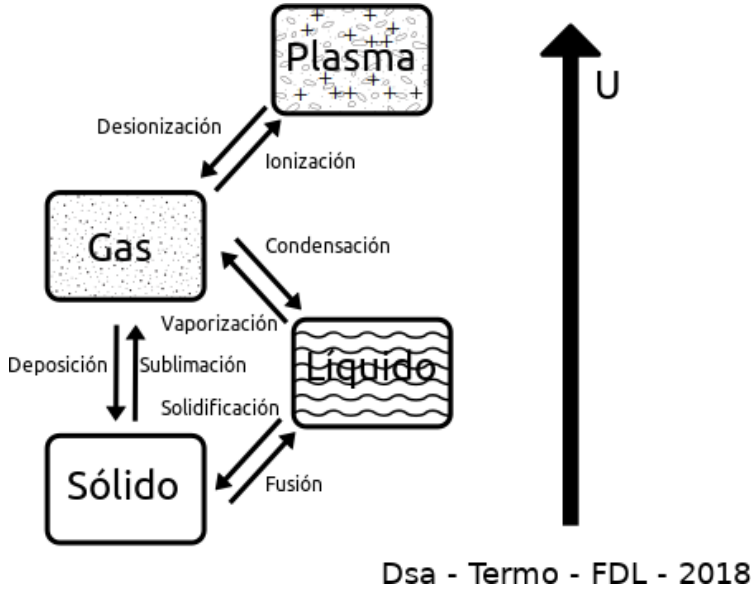



Figura 12: Fases.

En la figura: Fases y cambios de fase. Se reprentan en relación a un eje rotulado con $U$, o energía interna.

# 64 .- Definición 16a DePR: presión *p*

*La* ***presión*** *es la fuerza total que un sistema material gaseoso o líquido, ejerce sobre un lado de una superficie, en forma perpendicular, dividida por el área de dicha superficie, en el límite cuando la superficie tiende a cero.*

↪ En el sistema internacional de unidades (SI), su unidad es el Pascal, o sea un Newton por metro cuadrado.

↪ En el caso de sólidos entran en juego otros fenómenos. Un sólido no sólo presiona una superficie en forma perpendicular a la misma, sino que puede ejercer fuerzas laterales.

# 65 .- Definición 17a DeCCC: camino, continuo, ciclo, conexo

- *Un* **camino** *es una secuencia de cambios.* Puede pensarse que varios cambios consecutivos se agrupan en un **proceso** si comparten sentido, y el punto final de un cambio es el inicial del siguiente. Los caminos no necesariamente pueden recorrerse completamente en un solo sentido.
  No siempre todo segmento o cambio está totalmente contenido en el espacio de estados.

  Por **ejemplo:** el fenómeno de las fases presenta espacios "incompletos", cuando los estados se presentan en coordenadas de algunas variables.

- *Un* **ciclo** *es un camino que termina donde comienza.*
- ***Continuo*** *es un espacio de estados, cuando si se toma un segmento o cambio entre dos puntos cualesquiera, y el sistema puede saltar de uno de los dos puntos al otro, es decir, representa un cambio, siempre se puede encontrar otro punto interior a los extremos, parte del espacio de estados, al cual se puede cambiar desde el primer punto y desde el cual se puede cambiar al segundo. Así repitiendo la consigna indefinidamente se puede cubrir en forma "completa" el segmento.*

# 66 .- Definición 17b: camino, continuo, ciclo, conexo

- ***Conexo,*** *es un espacio de estados, cuando se puede unir, por un camino, a dos puntos cualesquiera del espacio sin salir del mismo.*
- ***Simplemente conexo,*** *es un espacio de estados, cuando es conexo y no tiene agujeros. Ésto es, si unimos dos puntos cualesquiera con dos caminos diferentes que no se crucen, cualquier camino interior, a los anteriores, que una los dos puntos, es parte del espacio.*

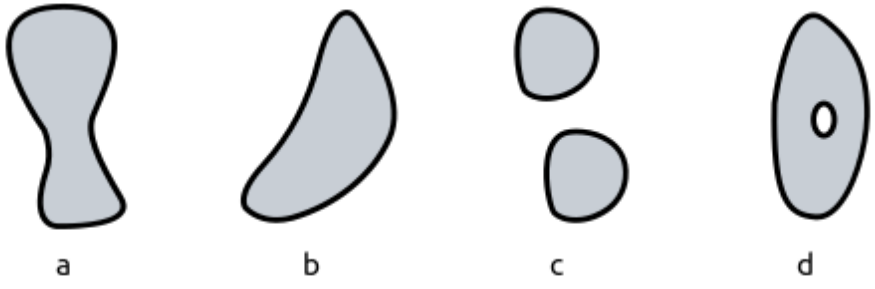



Figura 13: a) y b) simplemente conexas; c) no conexas; y d) multiplemente conexa.

↪ Las ideas previas no son definiciones precisas, requieren la posibilidad de trazar segmentos en el espacio de estados, que tenga sentido hablar de tamaño de los mismos, y de puntos interiores a segmentos, y de segmentos entre segmentos.

Ésta página en el - INDICE

# 67 .- Definición 18 DeSH: sistema homogéneo

*Un sistema es homogéneo si al elegir virtualmente, de toda forma posible, dos partes iguales en volumen y forma, las mismas resultan idénticas en todo sentido.*

Un sistema que tiene fases no es homogéneo, dado que hay formas de tomar dos partes iguales en volumen y forma, donde cada parte es diferente a la otra. Aún cuando se pueda tomar partes que sean iguales y que contengan la misma proporción de cada fase.

# 68 .- Definición 19a DeVA: variable aditiva

*Una variable psi* $\psi$ *es* ***aditiva*** *si cuando tenemos un sistema* ***Tot*** *con dos subsistemas* 1 *y* 2, *para todas las posibles formas de dividirlos y para todos los posibles estados de cada uno de los subsistemas:* $\psi_{\mathbf{Tot}} = \psi_1 + \psi_2$.

↪ La aditividad puede aplicarse a la combinación de sistemas materiales volumétricos y superficiales diversos que compartan la variable.

Por **ejemplo:** se puede sumar la masa *M* de un tanque de combustible con la de un peso.

# 69 .- Definición 20a DeVIE: variables intensivas y extensivas

- *Se llaman* ***extensivas*** *a las variables, de un sistema homogéneo, cuyo valor en cualquier subsistema virtual es proporcional al volumen (o a la superficie en sistemas superficiales). Son aditivas.*
- *Se llaman* ***intensivas*** *a las variables, de un sistema homogéneo, cuyo valor es el mismo independientemente del volumen (o superficie) de la porción que se tome. No son aditivas.*

# 70 .- Definición 20b: variables intensivas y extensivas

↪ Muchas veces se habla de proporcionalidad con la masa del sistema, mas que con el volumen. Como hablamos de sistemas homogéneos, tendrán densidad constante, asi que es lo mismo.

↪ Las variables extensivas son aditivas dado que al hablar de extensividad, hablamos de sistemas homogéneos y en éstos sistemas las variables aditivas son extensivas. Es decir, las variables extensivas son las aditivas de los sistemas homogéneos.

↪ El cociente entre dos variables extensivas da como resultado una intensiva.

↪ El producto de una extensiva por una intensiva, o su división, da una extensiva.

Por **ejemplo:**

↪ Por definición el volumen es extensivo.

↪ La masa es una variable extensiva.

↪ La presión es intensiva.

↪ La densidad es intensiva.

Ésta página en el - INDICE

# 71 .- Definición 21a DeVCDG: variable de cantidad, despl. en general, localidad

- *Una* ***variable de cantidad*** *implica en un sistema volumétrico, expresar "cuanto" hay de esa variable en un momento. Son variables aditivas.*
- *El* ***desplazamiento generalizado,*** *es una variable aditiva de superficie, vinculada al concepto de balance, donde se interpreta la variable de cantidad atravesando una superficie. Y en éste esquema, una variable vinculada, disminuyendo en el volumen de un lado de la superficie y aumentando en el volumen del otro lado.*
- *Los balances implican* ***localidad,*** *porque involucran volúmenes inmediatamente contiguos, adyacentes, separados por una superficie. Por lo que en los desplazamientos generalizados, lo que sale de un volumen, atraviesa una superficie y aparece en el volumen de al lado, salvando lo que se crea o destruye. Una variable cambia y se desplaza localmente cuando si sale de A y llega a B, pasa por todos los puntos, volúmenes o superficies intermedias.*

Ésta página en el - INDICE

# 72 .- Definición 22a DeB: balances en sistemas cerrados

- *Un* **balance** *implica un sistema volumétrico,* **(de control)** *y los de superficies que lo rodean, en dos momentos diferentes. Relaciona los cambios que tiene una variable de cantidad en el sistema volumétrico, con los valores de una variable de cada superficie, y lo que se genera y lo que se detruye, durante el intervalo entre esos dos momentos.*
  *Extendiendo la lógica a los sistemas volumétricos adyacentes, plantea una contabilidad donde se cuenta lo que aumenta en un sistema volumétrico, con lo que baja en otro adyacente y con lo que atraviesa la superficie que los vincula.*
  *Se piensa la variable de cantidad como* **aumento o disminución,** *la de desplazamiento generalizado como* **entrada o salida,** *y se agrega una variable más para* **generación o destrucción,** *en los volúmenes o las superficies, cuando corresponde.*

# 73 .- Definición 22b: balances en sistemas cerrados

↪ Podemos pensar en una ecuación general de balance para todas las variables balanceables en un sistema donde no entra ni sale masa.

↪ Hablamos de un volumen de control rodeado por una superficie. Para cada sistema volumétrico se puede generar una de las siguientes ecuaciones.

**Cambio** de la variable de cantidad adentro del volumen, entre los dos momentos

= **Desplazamiento generalizado** a través de la superficie (si convencionalmente se toma el entrante como positivo y por ende el saliente como negativo)

\+ **Generación** (la destrucción es negativa) entre los dos momentos.

# 74 .- Definición 22c: balances en sistemas cerrados

↪ Los balances admiten dos posibles convenciones de signos de la variable de desplazamiento generalizado, la entrada puede ser positiva o negativa según se escriba la ecuación. Podríamos haber escrito el desplazamiento generalizado con un signo negativo en la ecuación anterior y en tal caso se tomaría el entrante como negativo.

↪ Las entradas negativas pueden tomarse como salidas positivas, y la destrucción como generación negativa. Al revés también.

↪ Las variables involucradas deben ser aditivas, tanto las superficiales como las volumétricas.

Ésta página en el - INDICE

# 75 .- Definición 22d: balances en sistemas cerrados

Cuando se plantea la ecuación de balance en más de un volumen, y se usan diagramas, por ejemplo de Sankey, las flechas de cada variable salen de un sistema y entran a otro. Por lo que necesariamente según la variable representada, actuarán al contrario de la convención (-) en un sistema y de acuerdo a la misma (+) en otro, lo que debe tenerse en cuenta cambiando el signo en la ecuación, cuando corresponda.

# 76 .- Definición 22e: balances en sistemas cerrados

Veamos como **ejemplo** dos sistemas con dos variables con convenciones contrarias. $\Delta W$ es positivo cuando sale y $\Delta Q$ es positivo cuando entra, en las ecuaciones de balance. En la figura, el sistema donde la variable es negativa, el signo es contrario a su convención y por lo tanto debe cambiarse el signo de la variable en la ecuación de balance.

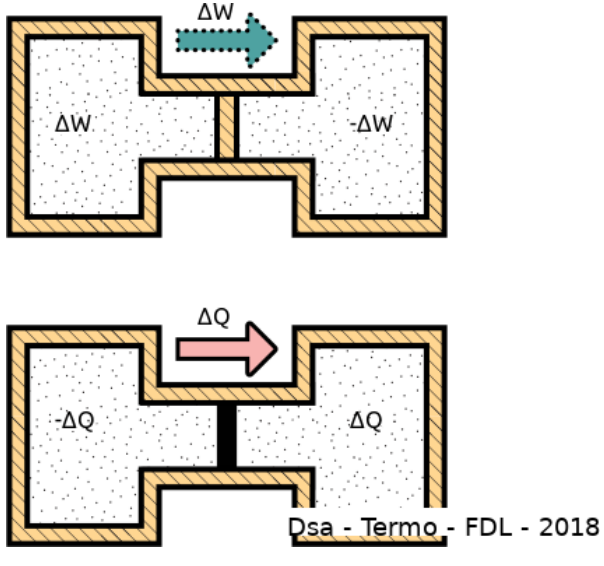



Figura 14: Convención de signos, dos ejemplos.

# 77 .- Definición 23 DeVB: variable balanceable

- *En algunos casos se puede usar un conjunto de variables que comparten el nombre y símbolo, llamado colectivamente* ***variable balanceable,*** *que expresa tanto los cambios en los volúmenes, lo que atraviesa las superficies y lo que se genera o destruye. Se usa una diferencia sistemática en la notación para cada elemento del conjunto. En tales casos la ecuación de balance es genérica.*
  O se puede pensar en diferentes variables que se relacionan algebraicamente en una ecuación específica de balance.

# 78 .- Definición 24 DeVC: variable conservativa

Una variable:

- *Es* ***conservativa,*** *cuando si disminuye en un sistema aumenta en otro.*
- *Es* ***conservativa localmente*** *cuando es conservativa y si cambia en un sistema, en otro inmediatamente ubicado cambia en forma inversa. Es balanceable con su generación o destrucción, cero.*

↪ Todas las variables conservativas, que estudiamos, lo son localmente.

↪ Una variable con conservación local se desplaza entre ambos sistemas. Una variable de este tipo debe sostener balances en todos los sistemas o puntos del universo en los que exprese una cantidad.

↪ Sería complejo para la física pensar, con la lógica clásica, una variable que se conserve en forma no local.

Ésta página en el - INDICE

# 79 .- Definición 25a DeF: flujo

*El* ***flujo*** *es el cambio por unidad de tiempo de un desplazamiento generalizado.*
Suele clasificarse según el tipo de desplazamiento generalizado en cuestión.

# 80 .- Definición 26a DeE: equilibrio, sistema dinámico, estático

- ***Equilibrio:*** *cuando un sistema aislado no cambia, se dice que está en equilibrio.*
- *Se denomina* ***sistema dinámico*** *a uno en el cual se estudian estados con movimientos, por ejemplo incluyendo velocidades. Se denomina* ***sistema estático*** *a uno en el cual sólo se estudian sus estados de equilibrio.*

↪ Implica que no hay cambio macroscópico alguno transcurriendo en un sistema, y que todas las variables de estado son constantes en el tiempo.

# 81 .- Definición 26b: equilibrio, sistema dinámico, estático

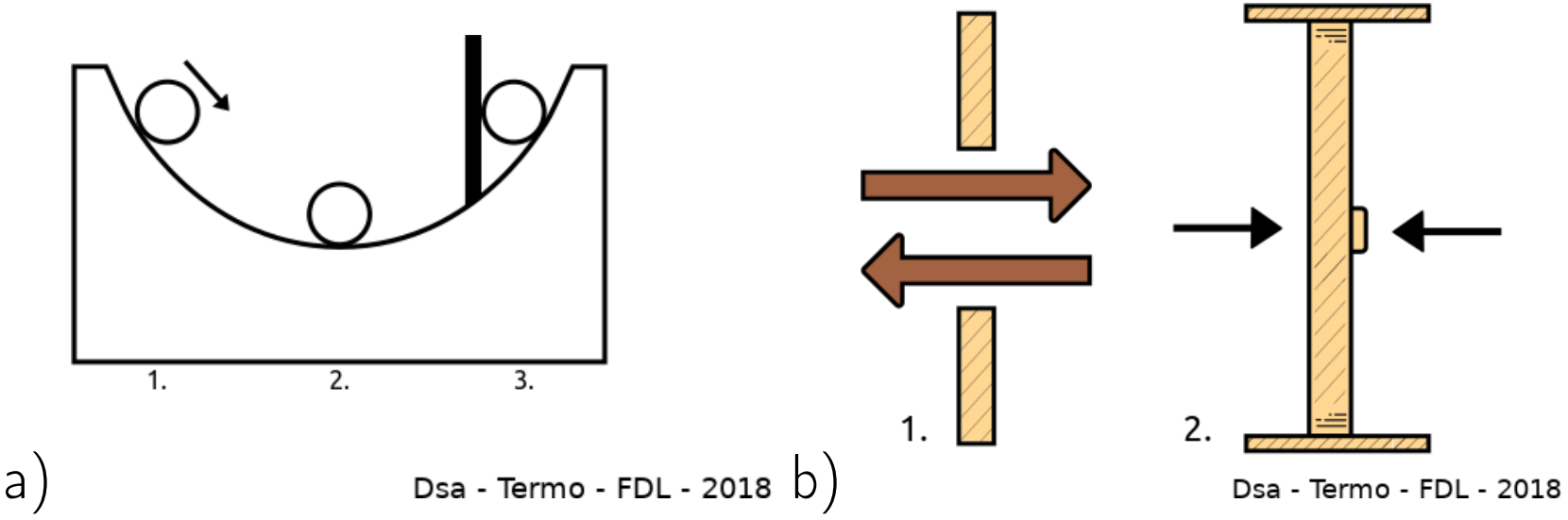



Figura 15: Equilibrio.

# 82 .- Definición 26c: equilibrio, sistema dinámico, estático

En las figuras anteriores:

a) La bolilla en la 1. no esta en equilibrio, la 2. sí y la 3. también, dado que está bloqueada.

b) El equilibrio es macroscópico. A nivel microscópico, en el equilibrio, hay mucha actividad, podemos tener:

1. Un agujero entre dos recipientes con gas en equilibrio, con moléculas que pasan de un lado a otro. Estará en equilibrio si las que van son la misma cantidad que las que vienen.
2. Una tapa móvil está sometida a compresión. Si las presiones $p$ son iguales, no se moverá y estará en equilibrio. Soportará la misma presión que la sustancia que contiene.

# 83 .- Definición 26d: equilibrio, sistema dinámico, estático

Ejemplos de sistemas fuera del equilibrio, mientras lo alcanzan:

↪ Un gas cuyas moléculas tienen una distribución de velocidades diferente a la de equilibrio, originado en la rotura de una superficie que separaba dos gases en diferentes condiciones.

↪ Un gas con moléculas que no están uniformemente distribuidas en el espacio, originado en un sistema que estaba encerrado en un compartimento, el que se abre a otro, vacío.

# 84 .- Definición 26e: equilibrio, sistema dinámico, estático

↪ Los sistemas materiales tienen procesos microscópicos, y en realidad nunca se llega a un equilibrio sino que hay fluctuaciones que dependen del tamaño del sistema.

↪ Así que más que esperar que un sistema llegue al equilibrio, lo que sería un proceso asintótico que se aproximaría a un límite en un tiempo infinito, hay que esperar que llegue a una etapa de fluctuaciones "estables". No estudiaremos esta cuestión que se estudia en mecánica estadística.

# 85 .- Definición 27 DeEE: estado de equilibrio, espacio

- ***Estado de equilibrio:*** *Estado en el que un sistema está en equilibrio.*
- *El conjunto o* ***espacio de los estados de equilibrio*** *es un subconjunto del total de los estados del sistema dinámico.*

↪ En termodinámica se trabaja principalmente con los estados de equilibrio y en el espacio de estados de equilibrio.

Ésta página en el - INDICE

# 86 .- Definición 28 DeVE: variable de estado de equilibrio

*Una* ***variable de estado de equilibrio*** *es una variable que participa en la descripción de un estado de equilibrio.*

# 87 .- Definición 29a DeSCMD: mecanismo, sistema mecánico

- *Los* ***mecanismos*** *o* ***sistemas mecánicos*** *son sistemas que siguen las reglas de la mecánica: las leyes de Newton.*

> Por **ejemplo** un peso situado arriba de un pistón, es un mecanismo.

↪ Los mecanismos con velocidad no cero, no están en equilibrio.

↪ Muchas veces son reversibles, aunque no lo sea el sistema al que se conectan.

# 88 .- Definición 30a DelDP: interfaz, dispositivo, pared

- *Las* ***interfaces*** *son sistemas que vinculan sistemas, que tienen un comportamiento muy simple y que se ubican entre las fronteras de dos o mas sistemas. Las paredes y los dispositivos son partes, a veces única, de una interfaz:*
  - *Los* ***dispositivos*** *pueden causar efectos varios y algunos de ellos pueden ser mecanismos.*

    **Ejemplo** de dispositivos del tipo mecanismo: peso y pistón indiferente (ver más adelante).
  - *Las* ***paredes,*** *según sus tipos, permiten uno o más tipos de cambios, bloqueando el resto.*

    **Ejemplos:** La tapa de un pistón es una pared adiabática móvil. Permite el cambio de volumen del sistema. No permite el cambio de carga. Un cable que sale de un sistema es una pared adiabática móvil. Permite el cambio de carga eléctrica del sistema. No permite el cambio de volumen.

# 89 .- Definición 30b: interfaz, dispositivo, pared

↪ Pueden usarse combinados varios dispositivos y paredes. En serie: una atrás de otra, o en paralelo: una al lado de otra.

↪ La idea es que una pared no cambie su estado, y en última instancia lo haga en forma cíclica. En caso de cambiar de estado es probable que convenga pensarla como un sistema que no sea pared.

↪ Las paredes se pueden clasificar según los cambios que habilitan y como lo hacen, por ejemplo si son reversibles o no, etc.

# 90 .- Definición 30c: interfaz, dispositivo, pared

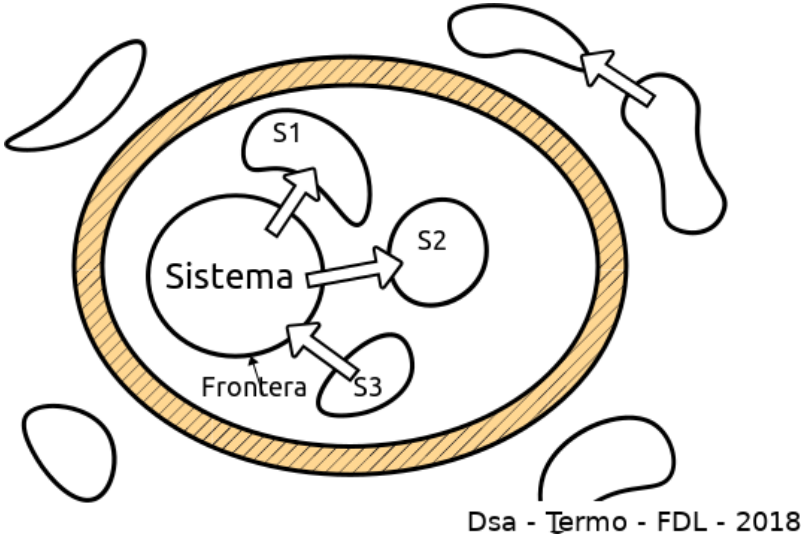



Figura 16: Subsistemas interactuando en un sistema aislado.

En la figura:

- Varios sistemas interactuando entre sí (Sistema, S1, S2 y S3) aislados del resto del universo.
- Debe verse la pared amarilla (en las versiones a color de éste material) y rayada, rígida, como forma de lograr o de manifestar el aislamiento. En éste gráfico, que explicita las interacciones, podría haberse deducido el aislamiento por la inexistencia de interacciones, entre los sistemas interactuantes y su exterior.

# 91 .- Definición 31a DePI: pistón

- *Un* ***pistón*** *esta conformado por una pared móvil y un recipiente que confinan a un sistema.*

↪ La tapa del pistón, o parte móvil, tiene dos fuerzas actuantes sobre sí, la externa y la del sistema que contiene, que suele pensarse en términos de presión, ambas contrarias.

Ésta página en el - INDICE

# 92 .- Definición 31b: pistón

En termodinámica estudiamos varios tipos de sistemas en un pistón, algunos de ellos:

- Un **sólido o líquido** ideales. No cambiaran su volumen ante ninguna presión. La presión cambiará y siempre será equilibrada, con el mismo volumen.
- Un sistema con **dos fases** . Bajo ciertas condiciones, puede achicarse o agrandarse sin cambiar la presión. Si disminuye el volumen, crecerá la cantidad de sustancia en la fase más densa, hasta que toda la sustancia sea de ésta fase, y cambie su comportamiento. Si aumenta crecerá la fase menos densa.
- En un **gas,** como vimos, si se le aplica mas presión, su volumen disminuirá.

Ésta página en el - INDICE

# 93 .- Definición 31c: pistón

Vamos a concentrarnos en el comportamiento de un gas en un pistón con peso constante.

↪ De acuerdo a las leyes de Newton se espera que donde exista una resultante de fuerza sobre un sistema, y no sea frenada, el sistema se acelere en la dirección y el sentido de la fuerza.

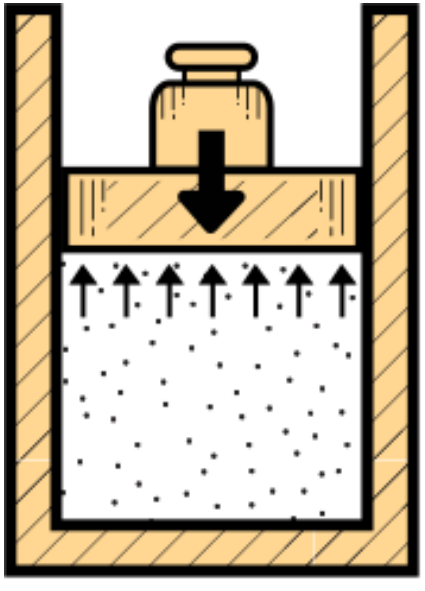
↪ Si al moverse, la resultante:

- **Aumenta:** el sistema tendrá realimentación positiva y no llegará a un equilibrio, se acelerará avanzando cada vez más rápido.
  Como veremos más adelante, nuestro *postulado* ***b*** nos asegura que esta situación no sucede en ningún sistema simple.
- **Disminuye:** y hay alguna resistencia al movimiento presente, el sistema eventualmente se detendrá en un nuevo punto de equilibrio, donde el sistema tendrá un nuevo volumen para la nueva presión dada.

Ésta página en el - INDICE

# 94 .- Definición 31d: pistón

↪ En un gas existirá una relación inversa entre la presión y el volumen. Si la fuerza externa crece, la resultante, avanzara achicando el volumen, hasta que la interna la equilibre. Si se achica, la resultante avanzará agrandando el volumen hasta que la interna la equilibre.



Dsa - Termo - FDL - 2018

Figura 17: Gas en pistón.

Ésta página en el - INDICE

# 95 .- Definición 32a DePA: paletita

*Una* ***paletita*** *ingresa mediante un eje a un sistema fluido donde tiene una hélice, si se le aplica un torque el eje gira en el sentido del torque, cambiando su ángulo. Al cesar el torque, deja de girar.*

↪ Es muy diferente a un pistón. En el pistón al aumentar la presión el volumen disminuye y uno puede imaginar pistones donde al retirar la presión el volumen vuelva al volumen original (reversible).

↪ Al girar la paletita en un sentido primero y luego en el contrario, no sólo no se anula el efecto logrado sino que se sigue efectuando. Es totalmente irreversible. No hay forma de revertir lo hecho.

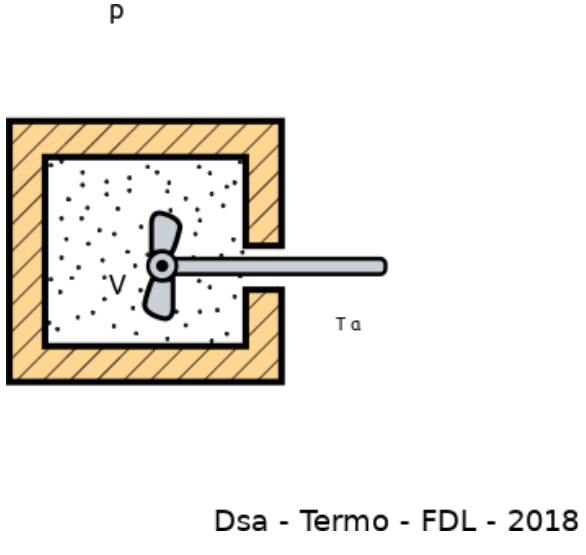



Figura 18: Paletita

# 96 .- Definición 33a DeSCSE: sistema: compuesto, simple o sustancia, elemental

- ***Sistema material simple o sustancia:*** *no tiene paredes internas. En general se puede pensar que un sistema simple es representativo de una sustancia.*

  ↪ Pensemos en un sistema sin paredes pero con diferentes sustancias o partes, o sea, un sistema no simple.

  ↪ En un tiempo infinito, por procesos difusivos, todo el sistema llegará a ser una sola sustancia uniforme.

  ↪ Será un sistema simple, llegará al equilibrio.

  *Un sistema simple puede tener una o más fases conviviendo en diferentes lugares de su extensión. Esto dificulta considerar a un sistema simple como homogéneo.*
- ***Sistema material compuesto:*** *un conjunto de sistemas materiales simples, separados entre sí con diferentes interfaces.*

Ésta página en el - INDICE

# 97 .- Definición 33b: sistema: compuesto, simple o sustancia, elemental

- ***Sistema material elemental:*** *un sistema elemental es uno simple que además:*
  1. *Sólo tiene una fase y sin lugar a dudas es homogéneo.*
  2. *No tiene carga eléctrica, ni magnetismo. No actúan sobre él campos eléctricos, magnéticos, gravitacionales o rotatorios.*
  3. *Es químicamente inerte.*
  4. *En algunos casos se considera la existencia de tensión superficial como fuerza externa, si está en un recipiente.*
  5. *Tiene el centro de masa y su momento angular, invariables, o con variaciones no relacionadas con los cambios internos del sistema.*
  6. *Permite cambios en su volumen.*

**Ejemplo:** un gas.

# 98 .- Definición 34 DeEPMM: equilibrio pleno o mutuo, estado muerto

- *Un* ***sistema compuesto está en equilibrio pleno, o mutuo,*** *cuando no se producen cambios al retirar cualquier pared interna entre sus componentes.*
- *Se denomina* ***estado muerto*** *cuando un sistema está en equilibrio, no sólo internamente, sino también con su ambiente.*

↪ Como ya lo definimos, un sistema está en equilibrio cuando nada cambia. En tal sentido un sistema compuesto está en equilibrio con sólo no cambiar. Pero de removerse alguna pared podría cambiar. El equilibrio pleno se alcanza, cuando aún removiendo todas las paredes no hay cambio.

# 99 .- Definición 35a DeDOM: dominio

- *Un* ***dominio*** *es un área de estudio, aplicable a un sistema, con sus variables y leyes específicas.*

↪ Un sistema puede requerir ser estudiado en el marco de varios dominios.

↪ Usamos generalmente sistemas con dominio hidráulico, como un pistón que desplaza volumen, y varios dispositivos del dominio mecánico o mecanismos.

↪ No todos los sistemas son divisibles en dominios.

# 100.- Definición 36a DeDP: desplazamiento de pared

- *El* ***desplazamiento de pared*** $\Delta D$ *se da en una variable, balanceable que elegimos para representar el cambio que un tipo de pared permite. Es un caso particular de desplazamientos en general.*
  *Una pared en particular permitirá un desplazamiento y bloqueará otros.*

↪ Dada una variable de desplazamiento de pared, se pueden construir muchas otras que lo son, basadas en la primera.

↪ Se suele elegir una variable por tipo de pared para el estudio de la termodinámica.

↪ Muchas veces se habla de intercambio en forma equivalente al desplazamiento.

↪ Hablamos de sistemas compuestos con la pared conectando dos sistemas simples.

↪ En una pared móvil o pistón, suele tomarse como desplazamiento al volumen: $\Delta V$.

↪ El concepto de desplazamiento de pared es más amplio que el de volumen generalizado pues de existir paredes no adiabáticas, que no necesariamente involucran trabajo, tendrían su desplazamiento.

Ésta página en el - INDICE

# 101.- Definición 37a DePTC: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de

- *Un* ***proceso termodinámico,*** *es un proceso donde los extremos de los cambios son estados de equilibrio. En su momento llamamos sistemas estáticos a los sistemas en que solo se estudian sus estados de equilibrio.*
- *Cada estado de equilibrio donde el sistema estuvo, se puede pensar como extremo de segmentos. El segmento representa el cambio y los puntos extremos los estados de equilibrio de partida y de llegada en cada cambio. El tiempo que transcurre entre los extremos del segmento, se llama* ***paso.***
- *Una* ***variable de proceso*** *es una variable que involucra más de un estado de un proceso, o simplemente que depende del proceso y no de un estado en particular.*

Ésta página en el - INDICE

# 102.- Definición 37b: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de

- *Un* ***proceso cuasiestático,*** *es un proceso termodinámico, sobre un camino, controlado, donde la acción en cada paso o cambio es pequeña, o diferencial, y la respuesta del sistema es también pequeña y aproximadamente proporcional a la acción.*

↪ A medida que se achica el paso, siguiendo una secuencia dada de tamaños de paso, el camino recorrido va tendiendo a un límite. Obteniendose valores para las variables de proceso, que cada vez cambian menos con relación a las obtenidas con el paso anterior.

↪ En el límite, cuando el paso es cero y el número de los mismos infinitos, se obtiene un proceso cuasiestático continuo, con una secuencia "continua" de estados de equilibrio.

↪ El $\Delta$ de una variable suele involucrar un tiempo mucho mayor que el paso en un proceso cuasiestático. Un $\boldsymbol{d}$ o $\delta$ suele pensarse como menor que el cambio de la variable durante el paso en un proceso cuasiestático, por lo que es una construcción teórica en el marco de la idea de continuidad.

Ésta página en el - INDICE

# 103.- Definición 37c: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de

- ↪ Las variables de estado de equilibrio y las de proceso son dos tipos de variables muy usadas en termodinámica.
- ↪ En un proceso tendremos variables de estado de equilibrio que cambian en función del tiempo. Si generamos una variable, que tenga en cuenta los diferentes valores de las variables de estado durante todo el proceso tenemos una candidata a variable de proceso. Por ejemplo un promedio, o una suma.
- ↪ La idea es que la variable de proceso no sea siempre igual al cambio de una de estado. Cuando se encuentra que lo es, lo que suele resultar interesante, se la considera como variable de estado. Las dos variables de estado más importantes de la termodinámica (energía y entropía), resultan de demostrar que determinada variable de proceso resulta en realidad de estado.

Ésta página en el - INDICE

# 104.- Definición 37d: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de

Cuadro 1: Variables de estado y de proceso.

| Proceso | estado inicial (eq.) | secuencia de cambios / equilibrios en el tiempo. $\rightarrow$ | estado final (eq) |
|---|---|---|---|
| variables de estado de equilibrio | $V_i$, $U_i$, $S_i$ | | $V_f$, $U_f$, $S_f$ |
| variables de proceso | | $\Delta W$, $\Delta Q$, $\Delta S_g$ | |

Muchas de las variables indicadas serán definidas más adelante.

Ésta página en el - INDICE

# 105.- Definición 37e: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de

Como **ejemplo** de proceso cuasiestático que estudiaremos podemos pensar en un recipiente con un pistón y gas en su interior, al cual le agregamos, paso a paso, pequeñas pesitas (acción). Agregamos una pesita y esperamos el equilibrio. El pistón, paso a paso, achica su volumen siguiendo nuestras acciones. Ver en la próxima figura. a)

Ésta página en el - INDICE

# 106.- Definición 37f: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de

Como **ejemplo** de proceso termodinámico no cuasiestático podemos pensar en un recipiente con un pistón y mezcla combustible en su interior, al cual le agregamos, paso a paso, pequeñas pesitas. Agregamos una pesita y esperamos el equilibrio. El pistón, paso a paso, achica su volumen, pero cuando la presión supera un valor, la mezcla explota y la respuesta es un salto grande. Hay un cambio espontáneo no proporcional a la acción, no diferenciable. El tamaño del salto esta dado por las características de la mezcla, no por el tamaño del paso. Ver en la próxima figura b).

# 107.- Definición 37g: proceso termodinámico, cuasiestático; variables de

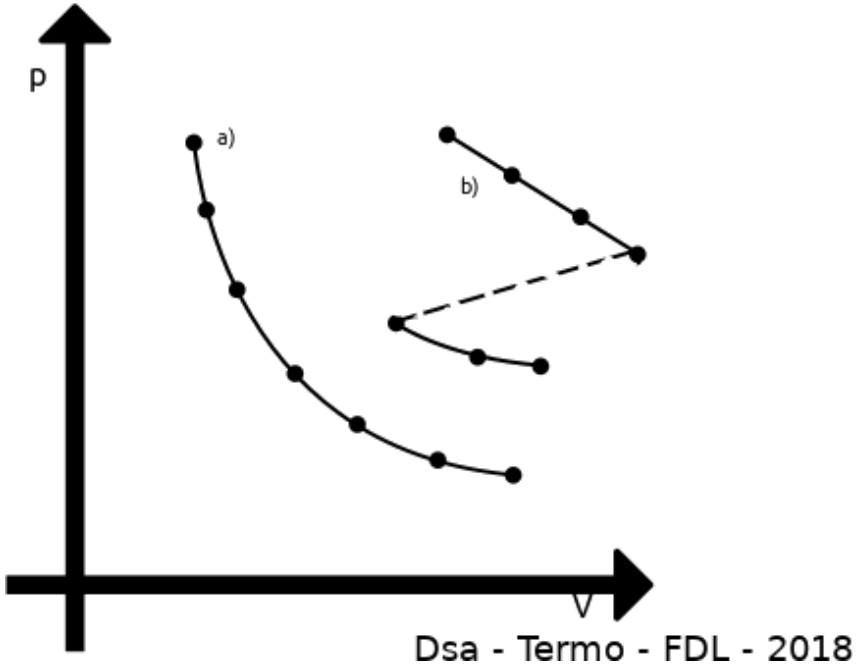



Figura 19: Procesos termodinámicos: a) cuasiestático y b) no cuasiestático.

En la figura, los procesos tienen cambios iniciados y terminados en estados de equilibrio.

Ésta página en el - INDICE

# 108.- Definición 38a DelI: integral de línea

*La* ***integral de línea*** *de una función es el área bajo la curva de la representación gráfica de la misma.*

# 109.- Definición 38b: integral de línea

↪ Se demuestra que es igual a una suma proceso a proceso,
↪ que se desarrolla en todo un camino,
↪ del producto de la variable dependiente por el delta de la independiente,

Se hace tender el delta a cero en los términos de la suma, lo que aumenta infinitamente el número de términos.
Se puede expresar lo anterior como:

$$\int_a^b F(x)dx$$

$$= \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{i=1}^{i=n} F(x_i)\Delta x$$

donde $n = \frac{b-a}{\Delta x}$ y $x_i = i\Delta x + a$

# 110.- Definición 38c: integral de línea

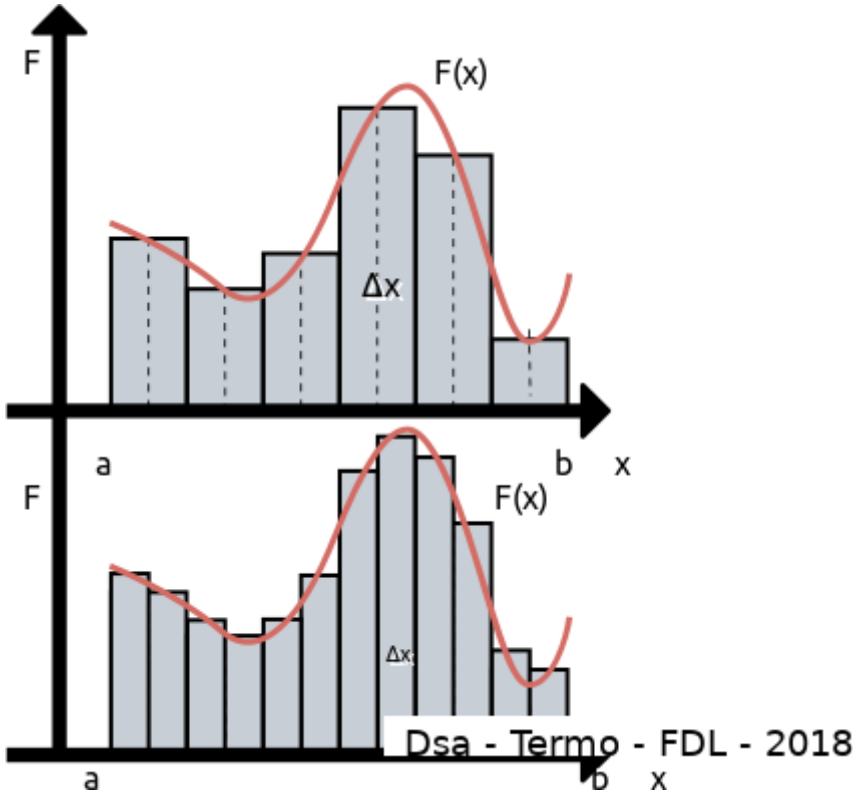



Figura 20: Aproximaciones sucesivas a la integral de una curva.

En la figura se muestran dos aproximaciones a la integral como suma de pequeños $F_x(x)\Delta x$. La segunda aproximación, al tener un $\Delta x$ menor, es mejor. La idea de la integral es continuar achicando el $\Delta x$ y encontrar el límite cuando es 0.

Ésta página en el - INDICE

# 111.- Definición 38d: integral de línea

↪ Las integrales se comunican mediante sus símbolos. $\int$ es una S estilizada, por el concepto de suma. La $d$, adelante de la variable $x$, representa su diferencial. Las letras arriba y abajo de la $\int$ representan entre qué valores, $a$ y $b$, de la variable $x$, o límites, se hace la integral: $\int_a^b$. Atención con el orden de $a$ y $b$ en la integral y en el $\Delta$.

$$\Delta F_{ba} = \int_a^b f_x(x)dx$$

↪ Se usa $\oint$, cuando el camino de integración es un ciclo.

↪ Se demuestra que $\int d\psi = \Delta\psi$.

↪ Una integral de línea es una forma de tener en cuenta todos los valores de una variable de estado en un proceso, dándoles a cada uno el peso de su recorrido, así el resultado es una variable de proceso.

↪ se usa $\Delta$ en el resultado porque se pide una integral entre dos límites. Se piensa en una función integral que viene de $-\infty$, y de la que tomamos sólo una porción.

# 112.- Definición 39a DeDW: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita

*El* ***trabajo*** *realizado por una fuerza, sobre un sistema, es la integral de línea (área bajo la curva) de la fuerza con relación a la posición:*

$$\Delta W_{ba} = \int_a^b \vec{F}(\vec{x}).\vec{dx}$$

↪ El trabajo es uno de los desplazamientos generalizados que atraviesan superficies.

↪ Tenemos nuestro sistema separado, por una interfaz, de un sistema externo. En general nos referimos y nos interesa calcular el trabajo sobre el sistema externo. Cuando las fuerzas externas e internas no coinciden, suele trabajarse con las externas, la diferencia queda en el mecanismo que suele pensarse adentro del sistema.

↪ En física, por convención, suele tomarse como positivo el trabajo que "sale" del sistema de interés. Así el signo de la fórmula dada es correcto si, por ejemplo, un pistón agranda el volumen de un sistema. El sistema adentro del pistón entrega trabajo al sistema al otro lado.

# 113.- Definición 39b: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita

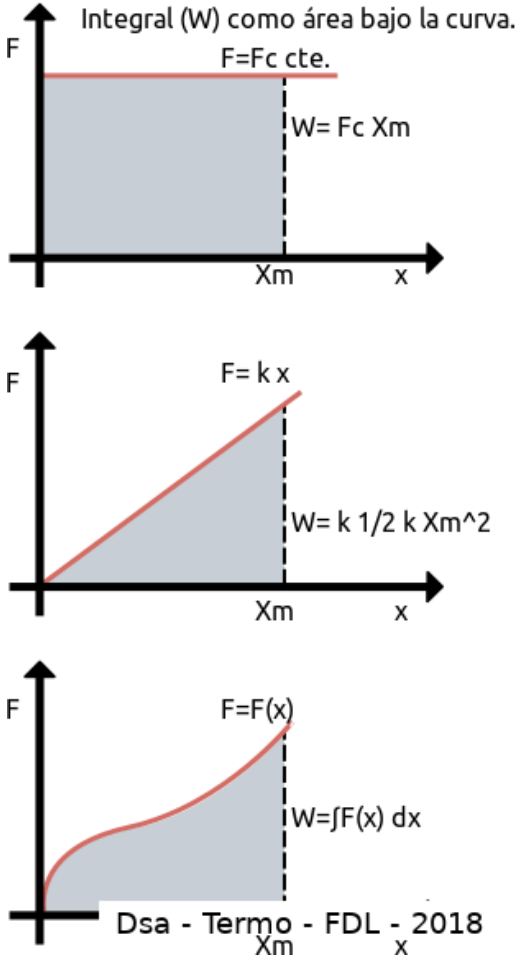



Figura 21: Área bajo la curva.

En las figuras, se representa el trabajo con una fuerza que en función del desplazamiento de pared:

1. es constante,
2. es lineal,
3. dado por una función cualquiera.

El área bajo la curva, entre 0 y $Xm$, se marca en gris y es el trabajo de $F(x)$ entre esos valores de $x$.

# 114.- Definición 39c: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita

Trabajo reversible de un gas en un pistón:

↪ En termodinámica se usa comúnmente la expresión del trabajo pero deducida para el dominio hidráulico y sus variables: la integral de la presión por el diferencial de volumen.

Tenemos que $p = \frac{F}{A}$ y $A\,dx = dV$, salvando el hecho de que la fuerza externa, el área del pistón y la distancia recorrida son vectores, y la presión del gas un escalar. Si hablamos de presión externa, y afuera lo relevante es una fuerza, no la presión, será la presión equivalente. El cambio de volumen, si corresponde, será el del gas.

$$\Delta W_p = \int_{x_a}^{x_b} F\,dx$$

$$= \int_{x_a}^{x_b} \frac{F}{A} A\,dx = \int_{V_a}^{V_b} p\,dV$$

También podemos expresar al diferencial del trabajo cuando $dV$ es infinitamente chico: $\delta W_p = pdV$. Usamos $\delta W_p$ como trabajo del pistón.

# 115.- Definición 39d: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita

Trabajo irreversible de la paletita.

↪ Para la paletita el trabajo, donde $r$ es el radio del "círculo" que recorre la fuerza, es:

$$\Delta W_\tau = -\int_{x_a}^{x_b} |F dx|$$

$$= -\int_{\alpha_a}^{\alpha_b} \left| F\, r\, d\left(\frac{x}{r}\right)\right| = -\int_{\alpha_a}^{\alpha_b} |\tau\, d\alpha|$$

Usamos $\delta W_\tau$ como trabajo de la paletita.

↪ La paletita siempre aporta trabajo, por lo que el mismo es siempre negativo siguiendo la convención adoptada. $F$, $\tau$, $\alpha$ pueden cambiar de signo, pero el trabajo siempre será negativo.

# 116.- Definición 39e: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita

En nuestras demostraciones usamos asiduamente el pistón y la paletita.

$\hookrightarrow$ El trabajo total es la suma del trabajo del pistón más el de las paletitas.

$$\Delta W = \Delta W_p + \Delta W_\tau$$
$$= \int p dV - \int |\tau d\alpha|$$

Ésta página en el - INDICE

# 117.- Definición 39f: trabajo $\Delta W$, pistón y paletita

↪ En algunos casos, por ejemplo el pistón reversible, se puede calcular el trabajo usando variables externas al sistema, en la integral que lo define. Así: $p_{ext} = \frac{F_{ext}}{A}$. Que los valores externos de la presión y el cambio de volumen sean iguales o no a los internos, depende del sistema en consideración.

↪ En las gráficas $p - V$, el trabajo es el área bajo el camino del proceso. En caso de ciclos, el área de la parte del ciclo que avanza en $V$ se resta a la que retrocede, quedando el área del ciclo como el trabajo. Positivo en caso de giro horario, negativo en caso contrario.

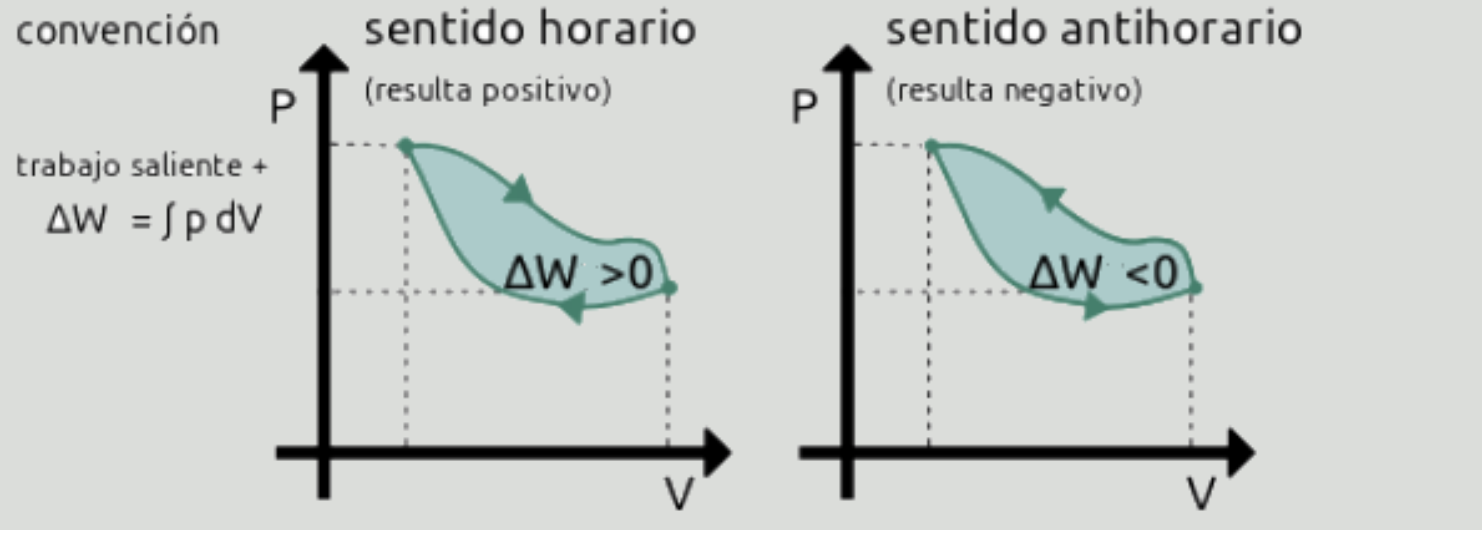



Figura 22: Trabajo en ciclos, ambos sentidos

Ésta página en el - INDICE

# 118.- Definición 40a DeDTA: dominios térmico y adiabático

Definimos dominio:

- ***adiabático*** *como aquel dominio donde el sistema impacta sobre el sistema externo desplazando trabajo mecánico, como único cambio. Es posible expresar este trabajo mecánico, en muchos casos, en las variables del dominio y sistema interno.*

  Tipos de dominios adiabáticos: mecánico, eléctrico, hidráulico, químico, etc.

  Podemos pensar que conectamos nuestro sistemas con diferentes dominios adiabáticos con una interfaz idéntica que sólo tiene dispositivos mecánicos. Éste hecho es lo que permite hablar de presión y volumen generalizados.
- ***térmico*** *como aquel donde hay cambios en el sistema externo que no desplazan trabajo.*

  *Por ahora éste dominio es sólo una posibilidad, no presentamos ejemplos, a los efectos de completar la nomenclatura y definiciones. Pero si observamos un sistema con un dominio, que en algún caso, produce cambios sin trabajo, lo llamaremos térmico.*

Un sistema puede tener simultaneamente ámbos tipos de dominios.

# 119.- Definición 40b: dominios térmico y adiabático

↪ El trabajo mecánico, es un concepto común a los sistemas mecánicos propios del dominio mecánico y a todos los dominios adiabáticos.

↪ El trabajo se expresa y calcula en cada dominio adiabático sobre el sistema externo, con las variables del sistema interno propias de cada dominio, pero no deja de ser el mismo concepto de trabajo mecánico: una fuerza física recorriendo una distancia, cada una de ellas calculada en forma apropiada con las variables de estado del dominio.

Ésta página en el - INDICE

# 120.- Definición 41a DePG: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$

- *La* ***presión generalizada*** $p$, *es un nombre común para la presión, y todas las variables que la reemplazan, en la fórmula del trabajo en cualquier dominio adiabático.*
- *El* ***volumen generalizado*** $V$, *es un nombre común para todas las variables que acompañan a una presión generalizada en la fórmula del trabajo en cualquier dominio adiabático.*

Son complementarias.

Ésta página en el - INDICE

# 121.- Definición 41b: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$

↪ Usamos los mismos símbolos para el volumen y presión que para los generalizados, dado que en todas las expresiones usadas son reemplazables directamente. Lo que vale para uno, vale para otro. Cuando nos referimos específicamente al volumen, y no a los generalizados, lo aclaramos. Cuando aparecen variables específicas de otro dominio, es porque nos referimos a ellas en particular, como carga $Q_E$ y voltaje $v_E$ para el dominio eléctrico.

Ésta página en el - INDICE

# 122.- Definición 41c: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$

↪ La idea atrás de definir el volumen y presión generalizados es poder hablar simplemente de volumen, trabajo, paredes adiabáticas, etc. involucrando a todos los dominios adiabáticos, sin mencionarlos explícitamente.
Usamos el volumen, como si fuese el generalizado, en las demostraciones, explicaciones y los ejemplos, por simplicidad. Valdría lo mismo con cualquier otra variable de cambio adiabática, como carga, momento, etc.

↪ Los volúmenes y los volúmenes generalizados son desplazamientos de pared, pero no todos los desplazamientos de pared son volúmenes generalizados.
Están también los desplazamientos generalizados que involucran a variables como el trabajo y el calor.

Ésta página en el - INDICE

# 123.- Definición 41d: presión generalizada $p$, volumen generalizado, $V$

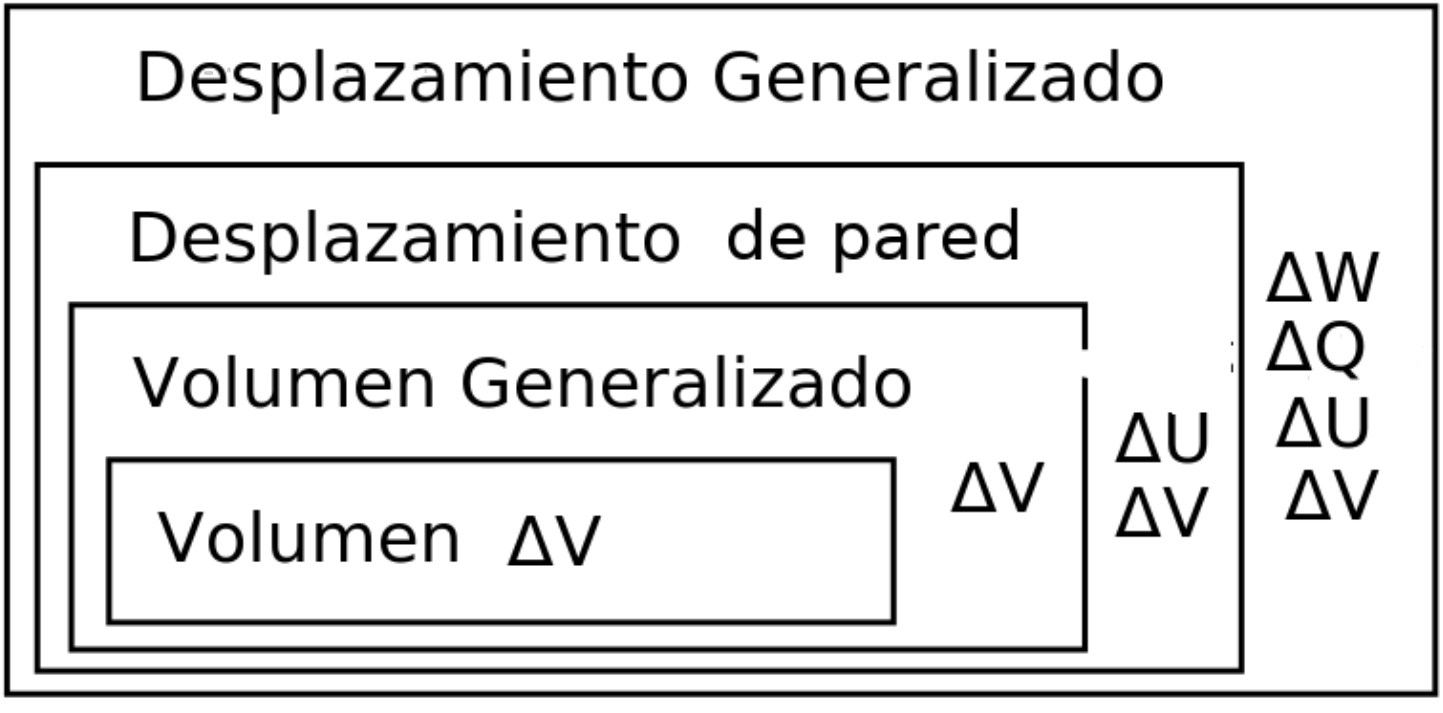



Figura 23: Desplazamientos de pared, $\Delta U$, $\Delta W$ y $\Delta Q$, serán definidos después.

# 124.- Definición 42a DePAI: pared aislante, impermeable, rígida, sis. cerrado

- *Pared* ***impermeable*** *es la que no deja pasar materia. La* ***semipermeable*** *deja pasar algunos tipos de materia y otros no. La* ***permeable*** *deja pasar toda la materia.*
- *Pared* ***rígida*** *es la que no se deforma ni mueve.*
- *Pared* ***aislante*** *es la que aísla un sistema del exterior, es impermeable, adiabática y rígida.*
- *Un sistema* ***cerrado*** *está rodeado de paredes impermeables.*

Ésta página en el - INDICE

# 125.- Definición 42b: pared aislante, impermeable, rígida, sis. cerrado

↪ En este Resumen no usaremos paredes permeables, todos nuestros sistemas serán cerrados. Tampoco veremos paredes semipermeables, ni dominios químicos.

↪ Dos porciones de materia en contacto eventualmente se mezclarán y reaccionarán hasta convertirse en una sola sustancia.
Con las paredes impermeables podemos expresar simbólicamente, en nuestros modelos, que eso no pasa. Una pared impermeable entre dos sustancias simboliza, entre otras cosas, que no se mezclan entre sí, ni con la pared.

# 126.- Definición 43 DePARM: pared adiabática o no, rígida, móvil

Pared:

- ***adiabática rígida:*** *es la que no permite ningún cambio, aísla.*
- ***adiabática móvil:*** *es la que permite uno o más cambios del tipo de los dominios adiabáticos como volumen, carga, momento, etc. En el dominio adiabático usamos el volumen (dominio hidráulico), o el volumen generalizado.*
- ***no adiabática rígida:*** *es la que permitiría cambios fuera del tipo de los dominios adiabáticos. No permite el trabajo. Sin embargo permite otros cambios, que necesariamente son parte del dominio térmico, tal como lo definimos.*

# 127.- Definición 44a DeEPPA: equilibrio parcial, pared

- *Sólo puede haber* ***equilibrio parcial,*** *en un sistema compuesto cuyo equilibrio no es pleno. Sucede cuando al menos un par de sus subsistemas están conectados entere sí mediante al menos una pared, que habilita un tipo de cambio hasta el equilibrio.*

  Un sistema en equilibrio parcial puede o no estar en equilibrio, porque un sistema con paredes de equilibrio parcial puede sostener flujos. Ver en Teorema 22: "cuando pueda, la entropía crecerá" Tampoco implica equilibrio pleno, el que sí implica equilibrio.
- *Una* ***pared con equilibrio parcial*** *es una pared que logra el equilibrio parcial acorde a su tipo.*

↪ Las paredes son fundamentales en la comprensión y definición del equilibrio parcial en sistemas compuestos. La existencia de una pared interna implica que el sistema es compuesto.

↪ Hablamos de pared por ser éstas las responsables de habilitar o bloquear cada desplazamiento de pared. Pero debemos pensar en toda la interfaz para interpretar el comportamiento.

Ésta página en el - INDICE

# 128.- Definición 44b: equilibrio parcial, pared

↪ Las paredes de equilibrio parcial, en principio, no permiten cambio alguno, salvo el que las caracteriza.

↪ Su presencia, en tal caso, además de lograr un tipo de equilibrio, no deja, en lo que le atañe, que los sistemas conectados se influyan entre sí de otras formas, que las causadas por el cambio que libera.

↪ Diferenciar el equilibrio parcial de uno pleno requiere que quede sólo un tipo de equilibrio parcial sin establecerse. Es decir que colocar una pared de equilibrio del tipo que falta produzca cambios efectivos en el sistema.

# 129.- Definición 44c: equilibrio parcial, pared

↪ No todas las paredes que permiten un tipo de cambio, son del tipo de equilibrio parcial. Las que no lo son, no logran el equilibrio:

Por **ejemplo:**

- Una pared que restrinja el cambio de volumen para bajos niveles de diferencias de presiones.
- La pared de la paletita no establece equilibrios. Se desplazará, cada vez que se la accione, sin alcanzar el equilibrio.
- La pared móvil de un pistón con tope, que pueda equilibrar por encima del mismo pero que no pueda traspasarlo.

# 130.- Definición 45a DeDE: despl. de pared de equilibrio $\Delta D$, desplÍ.

- *El* ***desplazamiento de pared de equilibrio,*** *en adelante* ***desplazamiento,*** *simbolizado con* $\Delta D$ *se da en una variable de estado de equilibrio, balanceable que elegimos para representar el cambio que un tipo de pared de equilibrio permite. Es un caso particular de desplazamiento de pared.*
- *El* ***flujo de una variable de pared de equilibrio*** *suele identificarse con la letra* $J$.

Ésta página en el - INDICE

# 131.- Definición 45b: despl. de pared de equilibrio $\Delta D$, desplÍ.

↪ Hablamos de $\Delta D$ simbolizando el cambio de la propiedad $D$, hacia el equilibrio en el sistema compuesto bajo estudio.

↪ Alguna bibliografía las llama **variables deformables** .

↪ En una pared móvil o pistón, suele tomarse como desplazamiento al volumen: $\Delta V$.

# 132.- Definición 45c: despl. de pared de equilibrio $\Delta D$, desplí.

↪ Cada dominio suele tener:

- Una pared que permite cada tipo de desplazamiento, hasta el equilibrio, bloqueando el resto.
- Una variable de desplazamiento de equilibrio de pared.
- Un comportamiento dinámico que no abordamos en éste Resumen.

# 133.- Definición 46 DelLR: indiferencia, liberación, resistencia

Las paredes de equilibrio parcial pueden llegar al equilibrio de diferentes formas:

- *con* ***mecanismos indiferentes,*** *aportando trabajo a un tercer sistema. Estos sistemas pueden aproximarse todo lo que se quiera a un sistema reversible y pueden pensarse como tales. Se puede imaginar una secuencia infinita de sistemas cada vez mas reversibles, por ejemplo con menos resistencia, donde en el límite, al final, el sistema es reversible.*
  *También pueden no llegar al equilibrio, moviendose indefinidamente.*
- *con* ***una liberación abrupta,*** *sin resistencia. El equilibrio se alcanza en forma espontánea, e irreversible.*
- *con* ***una resistencia.*** *El equilibrio se puede alcanzar cuasiestáticamente, en el tiempo, en forma irreversible.*

↪ Ante cada tipo de equilibrio una pared o lo bloquea, o si es de equilibrio parcial de ese tipo, lo libera. En tal caso su variable de desplazamiento puede cambiar libremente y el sistema:

- o bien se desplaza a una situación de equilibrio,
- o nada cambia porque ya había equilibrio.

Ésta página en el - INDICE

# 134.- Definición 47a DePEQ: prueba del equilibrio parcial, pared

↪ Para probar con seguridad que una pared es de equilibrio parcial, debemos hacerlo en sistemas donde el único equilibrio parcial que falta es del tipo de la pared bajo prueba. Se coloca la pared, se espera el equilibrio y se la remueve sin dejar pared alguna. Si al remover la pared no se produce cambio alguno, la pared es de equilibrio.

↪ Para probar el equilibrio de un tipo parcial, en otras circunstancias, partimos del desequilibrio de dos sistemas aislados entre sí. Se requiere tener otra pared de ese tipo que se sepa efectiva.

- Los conectamos con la pared habilitante del cambio, y esperamos el fin del cambio.
- Con una pared previamente comprobada que es de equilibrio parcial, del mismo tipo, y que no permita otros cambios, se puede verificar que el equilibrio se alcanzó.
  - Se coloca en paralelo a la pared de equilibrio que se quiere probar.
  - Si no altera el equilibrio que mantiene la original bajo prueba, es que es una pared de equilibrio parcial.

# 135.- Definición 48a DeET: equilibrio adiabático y térmico

- *Llamamos* ***equilibrio adiabático*** *al equilibrio que sucede entre subsistemas en dominios adiabáticos, con paredes adiabáticas que lo permiten, con presiones y volúmenes generalizados como esfuerzos* $\mathbf{e}$ *y desplazamientos* $D$*.*
- *Llamamos* ***equilibrio térmico*** *a aquel que no es adiabático y que se da en el dominio térmico.*

Ésta página en el - INDICE

# 136.- Definición 49a DePAMD: paredes de equilibrio: adiabática movil y diaterma

Una pared con equilibrio parcial:

- *si desplaza trabajo mecánico: es una* ***pared adiabática móvil de eq.,*** *que permite el equilibrio adiabático del tipo de cambio que corresponda, liberándolo.*
  Como dijimos en los gráficos representamos con un amarillo (en las versiones de este Resumen en color) rayado a 45 grados, a las paredes adiabáticas. Si no se dibuja pistón u otro mecanismo, dichas paredes son rígidas.
- *si no desplaza trabajo y se llega a otro tipo de equilibrio: es una* ***pared diaterma,*** *que permitiría el equilibrio que denominamos como* ***equilibrio térmico.***
  En los gráficos representamos en negro las paredes diatermas. Si tienen resistencia se dibuja explícitamente la resistencia o se incorpora en blanco sobre el negro, una línea multiplemente quebrada.

# 137.- Definición 50a DeEVEP: esfuerzo **e**, o variable de equilibrio de pared

Demostraremos más adelante la existencia de variables asociadas a cada tipo de equilibrio. Aquí definimos la variable para poder identificarla cuando demostremos su existencia.

- *Denominamos* **esfuerzo e**, *a una variable tal que si dos subsistemas están en un tipo de equilibrio, valdrá lo mismo en ambos subsistemas.*
  Así la variable de equilibrio definida para cada tipo pared de equilibrio es la variable representativa de ese tipo de equilibrio parcial.

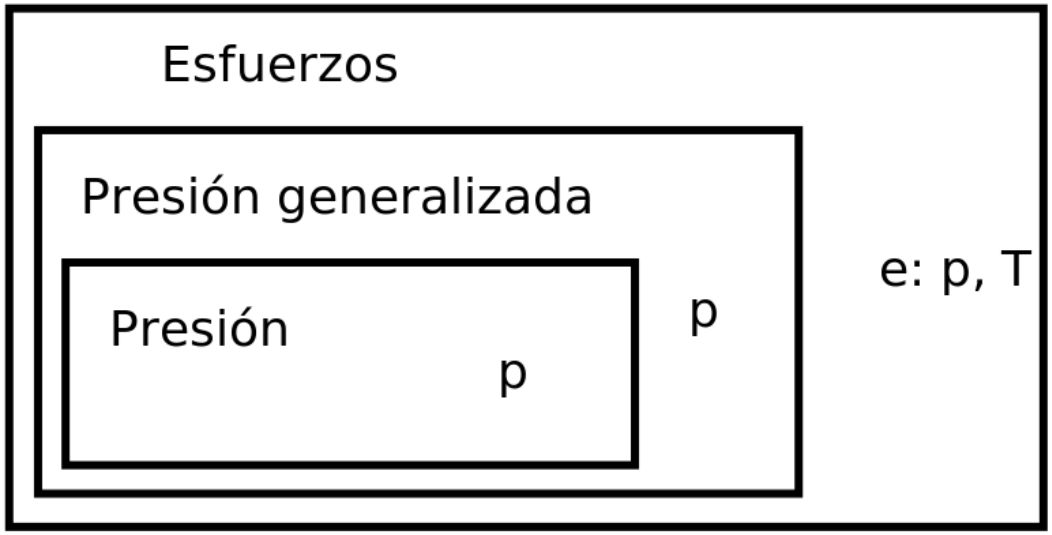



Figura 24: Esfuerzos

Ésta página en el - INDICE

# 138.- Definición 50b: esfuerzo $\boldsymbol{e}$, o variable de equilibrio de pared

- ↪ Así identificamos cada tipo de cambio con un dominio, a un tipo de equilibrio, a un tipo de pared, a un desplazamiento $D$, y a un esfuerzo $\boldsymbol{e}$.
- ↪ Como ya vimos para el caso del pistón, estando habilitado el desplazamiento $D$, la única posibilidad de que no exista movimiento es que los esfuerzos $\boldsymbol{e}$ a ambos lados de una pared sean iguales. Si hay esfuerzos diferentes a ambos lados de una pared que puede moverse, habrá aceleración y por ende desplazamiento.
- ↪ Muchas veces los esfuerzos son escalares, potenciales cuyos gradientes son vectores.
- ↪ Puede haber muchas variables representativas del equilibrio, por ejemplo el cuadrado de una que lo sea. Para las paredes adiabáticas elegimos las que integran la fórmula del trabajo, o sea las presiones generalizadas.
- ↪ Todos los esfuerzos de los dominios adiabáticos son presiones generalizadas. En el dominio térmico, adoptaremos otro nombre para el esfuerzo.

# 139.- Definición 51a DePRR: patinaje, resistencia, restricción

En una pared hay:

- ***Patinaje:*** *cuando no se conserva la variable asociada al desplazamiento de pared. Sale de un sistema más de lo que entra en otro.*

> **Ejemplo:** En la paletita hay cambio de ángulo, en su eje, afuera del sistema pero el volumen del mismo no cambia. Se habla en general de que la interfaz patina. Una paletita patina totalmente.

# 140.- Definición 51b: patinaje, resistencia, restricción

- ***Resistencia:*** *cuando los esfuerzos no son iguales a ambos lados de la pared. El desplazamiento de pared atraviesa una resistencia y produce una caída del esfuerzo a través de la pared.*
  Puede haber resistencias estáticas que se dan en situaciones de equilibrio, o dinámicas que se dan cuando el sistema está cambiando.

En el caso hidráulico:

- Habrá menos trabajo de un lado que del otro, la diferencia quedará en la resistencia. Cambiar de sentido el desplazamiento de pared, implica que el mayor esfuerzo cambiará y pasará al lado contrario. Es decir ambas situaciones son simétricas, no inversas.
  No se revierten los cambios.
- La paletita, además de patinar, ofrece resistencia. Todo el trabajo termina en la resistencia del fluido adentro del recipiente.

Ésta página en el - INDICE

# 141.- Definición 51c: patinaje, resistencia, restricción

- ***Restricción:*** *cuando una pared a veces no habilita el desplazamiento de pared o existen correlaciones entre diferentes paredes.*

Restricción no es lo mismo que resistencia. Con resistencia, si hay esfuerzo, hay desplazamiento $D$. Puede tardar mas pero siempre hay. Restricción es cuando en algunas circunstancias, por ejemplo cuando la diferencia de esfuerzos en ambos lados es menor de una cantidad, una pared no permite el desplazamiento, aún con esfuerzo. **Bloqueo** es un tipo de restricción, en la cual nunca se desplaza la pared. Representa uno de los casos de diferencias entre el deplazamiento de pared y el de pared de equilibrio. Otro caso es la paletita donde hay desplazamiento para cualquier esfuerzo de pared. En la paletita no hay pared de equilibrio. Mientras se aplica esfuerzo el sistema se desplaza, no hay equilibrio.

# 142.- Definición 51d: patinaje, resistencia, restricción

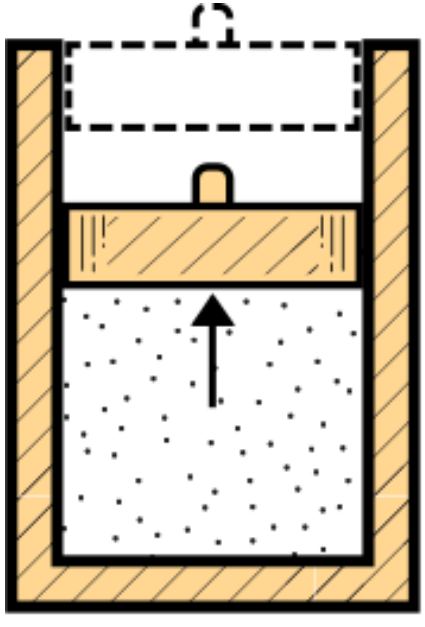
Las paredes:

↪ Pueden ofrecer resistencia o no, y pueden patinar o no, con cada cambio que la pared no restringe.

↪ Solo las sin resistencia y sin patinaje pueden ser reversibles. Aunque pueden ocurrir cambios irreversibles aún con estas paredes.

Por **ejemplo.** Tenemos una pared adiabática móvil de eq. sin resistencia, bloqueada, colocada entre dos gases a diferentes presiones. La pared se libera en un momento dado. Entonces habrá un cambio rápido, con oscilaciones, que serán frenadas por la viscosidad de los gases. Lo que constituye un proceso irreversible.

# 143.- Definición 51e: patinaje, resistencia, restricción



Dsa - Termo - FDL - 2018

Figura 25: Expansión libre

En la expansión libre de un gas, no hay un peso en el pistón. El trabajo sobre el sistema exterior es cero, aún cuando cambia el volumen. Es irreversible.

# 144.- Definición 52 DePER: perturbación

*Una* ***perturbación*** *se hace cambiando, desde afuera, el estado de equilibrio de un sistema aislado, pasando por encima del aislamiento. Se fuerza al sistema hacia un nuevo estado y luego se lo suelta.*

↪ Tanto el cambio, como el soltado pueden hacerse cuasiestáticamente y pueden pensarse mecanismos para obtener reversibilidad, si los sistemas bajo prueba lo admiten.

↪ Se dice que una perturbación es más intensa si la desviación desde el punto de equilibrio del cual se quiere probar la estabilidad, es mayor.

# 145.- Definición 53a DeESTA: estabilidad

*Para probar la* ***estabilidad de un estado de equilibrio*** *se perturba el sistema para cada cambio, cada intensidad y en cada sentido posible, sobre el que se desee evaluar la estabilidad. Para perturbar se cambia el estado al punto de cambio requerido, dejándolo en reposo. Si:*

- *Retorna al mismo punto original, el equilibrio es* ***estable*** .
- *No retorna, y queda exactamente donde se lo cambio, y esto sucede con todos los puntos intermedios, o una región continua del espacio de estados, todos esos puntos, están en equilibrio* ***indiferente*** .
- *No retorna y va a otro punto de equilibrio, el sistema es* ***metaestable*** .
- *No retorna y no queda en equilibrio es* ***inestable*** .
- *No se puede perturbar, el sistema está* ***bloqueado*** .

Es conveniente que el mecanismo de perturbación tenga alguna clase de resistencia al movimiento para poder llegar al equilibrio.

Ésta página en el - INDICE

# 146.- Definición 53b: estabilidad

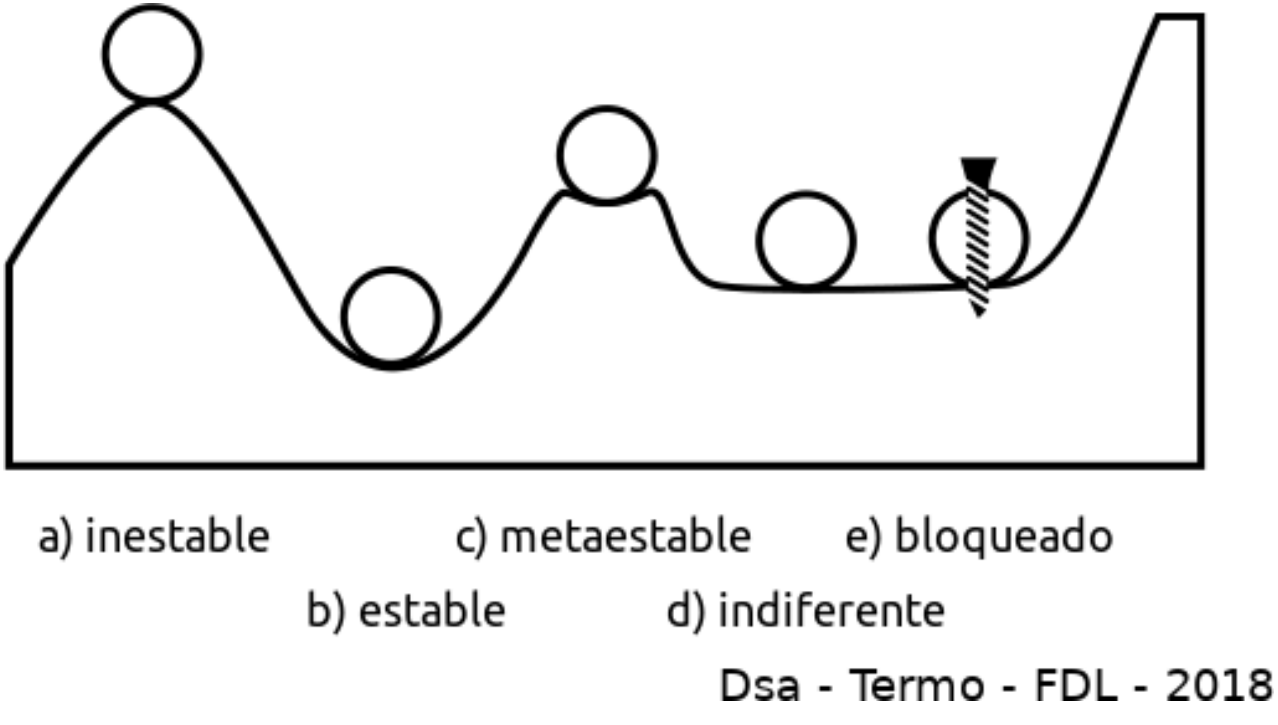



Figura 26: Analogía mecánica de la estabilidad de estados de equilibrio

Ésta página en el - INDICE

# 147.- Definición 53c: estabilidad

↪ La estabilidad, de un estado de equilibrio puede ser global, si para cualquier cambio el estado es estable; o tener distintas condiciones para diferentes cambios.

# 148.- Definición 54a DeRFFS: reservorio, foco, fuente o sumidero

- *Una* ***fuente o un sumidero*** *es un sistema, que puede tomarse como dispositivo parte de una interfaz, que ingresa o egresa alguna variable de desplazamiento de pared de un sistema compuesto.*
- *Muchas veces denominamos como* ***foco*** *a una fuente o sumidero que mantienen un flujo constante de la variable de desplazamiento de pared.*

Ésta página en el - INDICE

# 149.- Definición 54b: reservorio, foco, fuente o sumidero

- *Un* ***reservorio*** *es un sistema, que puede tomarse como dispositivo parte de una interfaz, que provee un estado de referencia (valor constante) en alguna variable, del tipo esfuerzo,* $e$.
  Puede actuar como fuente o sumidero de una variable del tipo desplazamiento $D$, complementaria, a los efectos de garantizar la constancia del esfuerzo $e$.
  Su comportamiento se aproxima a las siguientes condiciones límites:
  - Solamente transita estados de equilibrio estables.
  - Mientras cambia su estado, permanecería en equilibrio estable con un duplicado de sí mismo que no experimenta estos cambios, sin pared o con una pared adecuada a la variable de referencia.
  - En dos reservorios en equilibrio entre ellos, el desplazamiento $D$, puede transferirse reversiblemente de uno a otro, sin efecto neto en ningún otro sistema.

Ésta página en el - INDICE

# 150.- Definición 54c: reservorio, foco, fuente o sumidero

↪ Un peso sobre un pistón es un reservorio de presión, $p$.

↪ En la naturaleza asignamos este papel a diversos sistemas, como lagos, océanos, la tierra, la atmósfera, etc..

# 151.- Definición 55 DeESSTA: estado estacionario

*Un* ***estado estacionario*** *es un estado en que un sistema no cambia, pero al aislarlo o al aislar alguno de sus subsistemas, cambia.*

↪ Es un caso de no–equilibrio.

↪ Puede haber flujos entre sus subsistemas.

Más adelante en el Teorema 23: "Flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius" mostramos una resistencia térmica entre dos focos de calor, uno emitiendo y el otro absorviendo.
Si tomamos sólo la resistencia, podemos ver que nada cambia en ella. Hay un gradiente de temperatura entre los dos extermos, pero la temperatura en cada punto no cambia. Pero si la aislamos y le sacamos los focos, el sistema cambia. Por ende no esta en equilibrio. Esta en estado estacionario. En realidad si bien no hay cambio, hay velocidades o sea flujos de calor que la atraviesan. O sea no es un sistema estático aunque nada cambie.

Ésta página en el - INDICE

# 152.- Definición 56a DeMI: mecanismo indiferente

*Un* ***mecanismo indiferente*** *se mantiene siempre en equilibrio indiferente, en cualquier posición.*

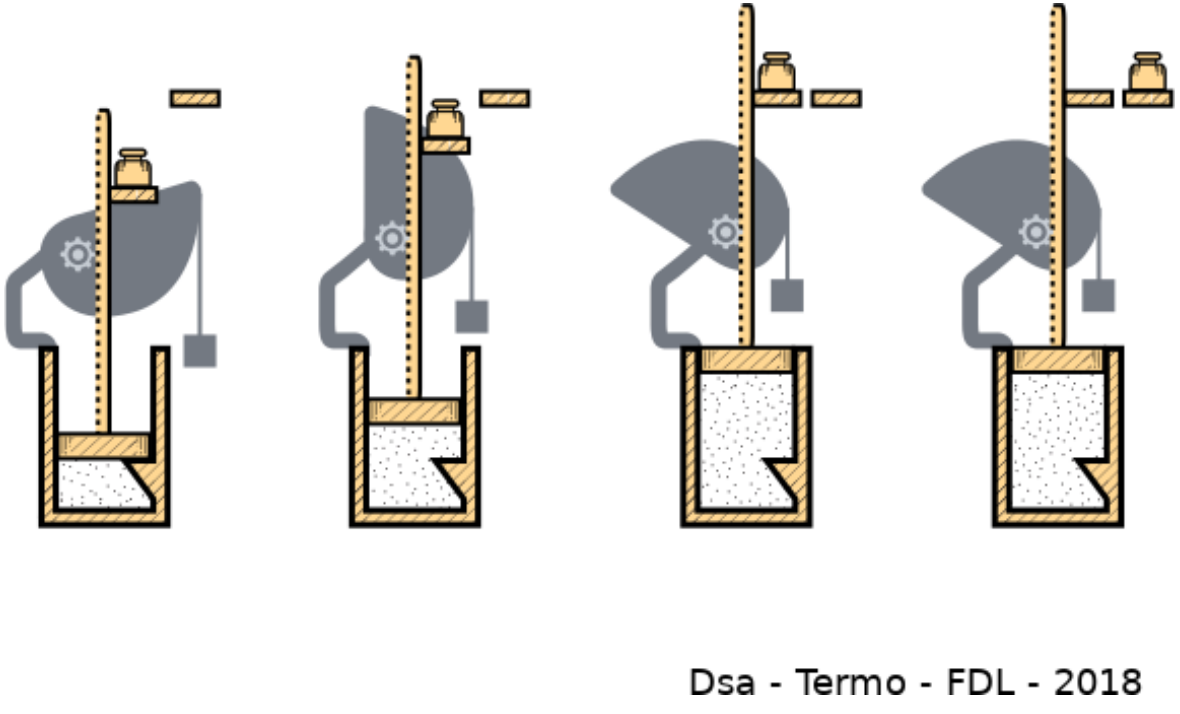



Figura 27: Eq. indiferente en un pistón, parte de un sis. compuesto.

En la figura, la secuencia representa la subida del sistema y cómo se lo para corriendo la pesa. Podemos imaginar la secuencia inversa para iniciar el movimiento y que rebota en el tope.

Ésta página en el - INDICE

# 153.- Definición 56b: mecanismo indiferente

↪ El mecanismo de la figura, un pistón indiferente, reproduce la función de estado del sistema, en cuanto a $p_V()$.

↪ Entre el peso y el pistón se habilita una palanca de relación variable.

↪ Se calcula la forma para que sea cual sea la posición, la fuerza sobre el área del pistón, sea equivalente a la presión ejercida por el sistema. Cambia el volumen del sistema, y la presión se adecua.

↪ El equilibrio indiferente es permanente si no hay otras interfaces en el sistema que cambien las condiciones en las cuales se da este tipo de equilibrio.

↪ Usaremos estos pistones, para ingresar y extraer trabajo en forma reversible. Por este motivo el mecanismo es importante.

↪ Este sistema compuesto no necesariamente llega al equilibrio. Ante un impulso podrá moverse indefinidamente, rebotando en los extremos, si no tiene una resistencia dinámica y si no contamos con la viscosidad del fluido interno.

# 154.- Sección 3: RPOSTU:RI postulados

Son las expresiones que resumen el conocimiento experimental de la termodinámica, que usaremos para construir nuestra teoría.

Ésta página en el - INDICE

# 155.- Nota 3: aclaraciones

↪ Que postulemos que algo existe significa que se puede encontrar o construir; y experimentalmente determinar que cumple con los requisitos indicados. Las pautas para hacerlo están en la definición de lo que se postula que existe.

↪ Los postulados están redactados en letra inclinada, el resto, con ganchitos, son comentarios.

# 156.- Nota 4: hipótesis generales

1. Requerimos que el espacio de estados sea continuo y simplemente conexo.
2. Nos referimos siempre a sistemas cerrados, sin intercambio de materia.
3. Cuando definamos temperatura, por simplicidad, descartaremos sistemas con temperaturas negativas. Existen sistemas con estas temperaturas y gran parte de lo que aquí se expone es válido aún en ese caso, pero algunos razonamientos deben tener en cuenta específicamente esta situación, o usar otras variables, y no lo haremos.
4. En los procesos de los que hablamos se parte y llega a estados de equilibrio.
5. El centro de masa del sistema en consideración esta siempre quieto con relación a un sistema de referencia del tipo inercial, sin aceleración o giro alguno.
6. En los sistemas compuestos consideramos que los estados de los sistemas simples constituyentes no estan correlacionados por mecanismos no considerados explícitamente. Descartamos fuerzas que operen a la distancia, como gravedad o magnetismo, fenómenos de masa crítica con reacciones nucleares, fenómenos de enlazado cuánticos, etc.

# 157.- Postulado a: RPA existen las paredes aislantes y de equilibrio móvil

- *Existen las paredes adiabáticas rígidas, las que aíslan.*
- *Existen las paredes adiabáticas móviles de equilibrio reversibles y también irreversibles, de diferentes tipos según el volumen generalizado cuyo cambio habiliten: volumen, momento, carga eléctrica, etc.:*
  - *Sus cambios producen trabajo.*
  - *Establecen el equilibrio parcial del tipo vinculado al cambio que habiltan, en los sistemas separados por la pared.*
  - *El estado de equilibrio parcial es único dadas las mismas condiciones de aislamiento del conjunto de sistemas simples involucrados.*
  - *La pared impide otros cambios independientes del que habilita.*

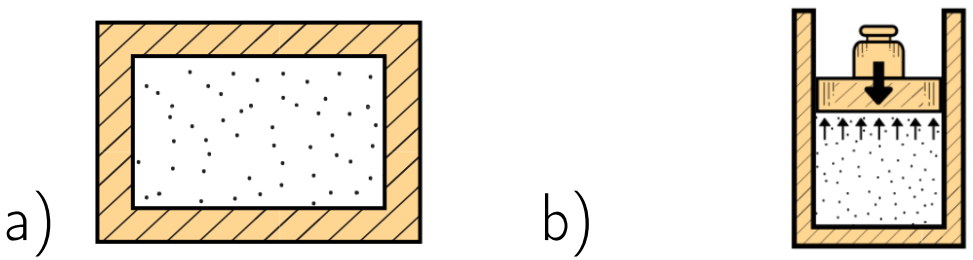





Figura 28: a) Sistema aislado. b) Pared adiabática móvil de eq.

# 158.- Postulado b: RPB existe un estado de equilibrio estable único

- *Existe un estado de equilibrio único en un sistema material simple aislado. Estos sistemas inexorablemente se dirigen espontáneamente hasta este estado.*

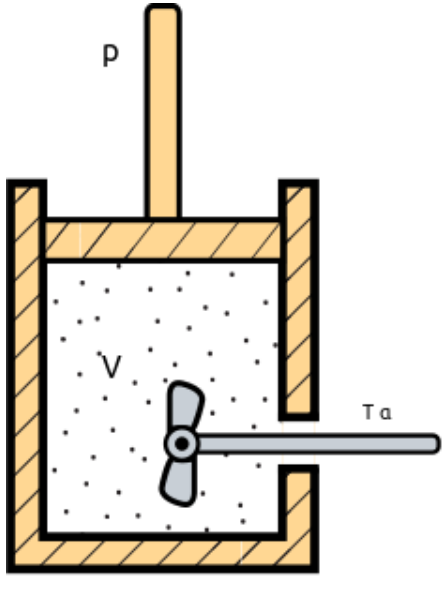
↪ Al ser un estado de equilibrio único, el equilibrio es estable.

↪ Aún con fases, en un sistema simple aislado, el estado de equilibrio es único. En ese estado hay una cantidad determinada de cada fase.

# 159.- Postulado c1: RPC igual trabajo $\Delta W$ adiabático, reversibilidad

- *Dado un par de estados cualesquiera A y B de todo sistema material simple, considerando sólo mecanismos adiabáticos del tipo pistón reversible y del tipo paletita ireversible, observamos:*
  1. *No todo estado inmediatamente vecino B es alcanzable desde otro cualquiera A.*
  2. *Cuando no es posible ir de un estado cualquiera A a otro cualquiera B, se puede ir de B a A.*
  3. *Para todos los caminos entre A y B o B y A, (algún sentido es posible por procesos):* $\Delta W_{A\to B} = cte.$ *o* $\Delta W_{B\to A} = cte.$
  4. *Los mecanismos del tipo pistón, si es reversible, se pueden usar en ambos sentidos, si unen A con B, también unirán B con A, entonces:* $\Delta W_{A\to B} + \Delta W_{B\to A} = 0.$
  5. *Girar la paletita en cualquier sentido sólo ingresa trabajo, es irreversible.*

# 160.- Postulado c2: igual trabajo $\Delta W$ adiabático, reversibilidad




Dsa - Termo - FDL - 2018

Figura 29: Pistón y paletita.

↪ En la figura usamos pistón y paletita pero se podrían usar otros dispositivos en otros dominios adiabáticos. $T$ es torque y $\alpha$ el ángulo girado.

# 161.- Postulado c3: igual trabajo $\Delta W$ adiabático, reversibilidad

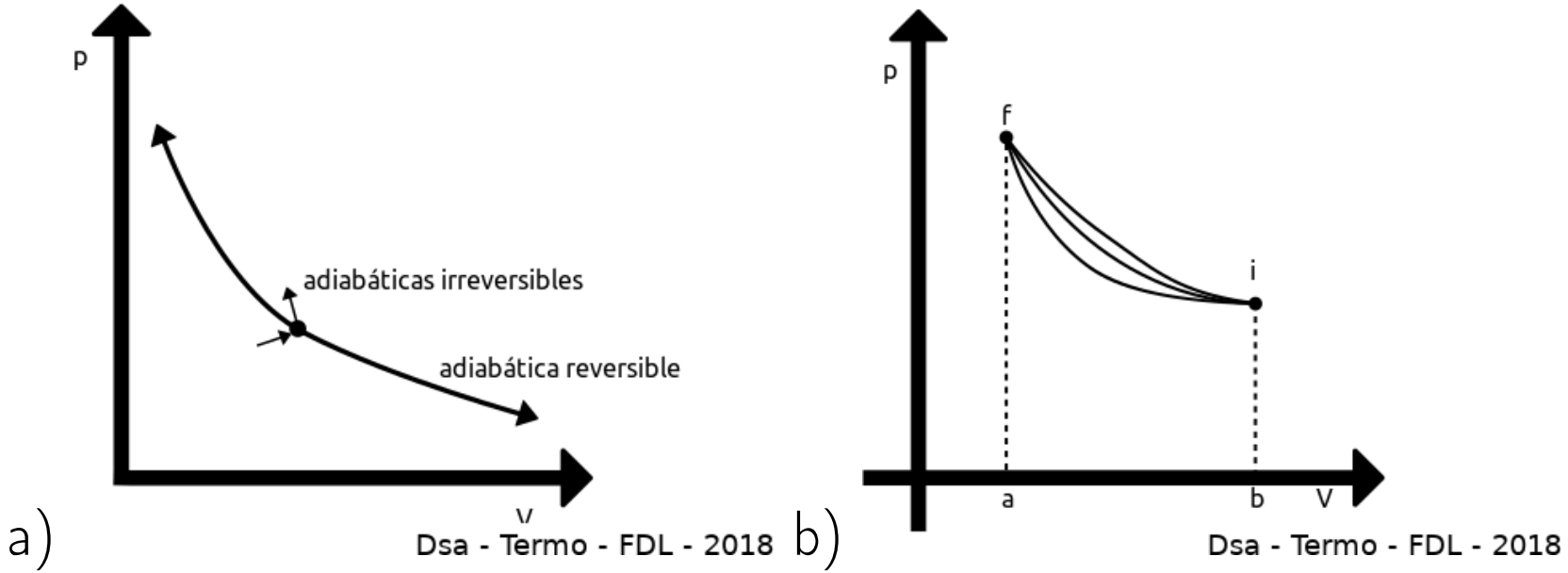



Figura 30: Caminos adiabáticos.

En las figuras:

a) Camino adiabático reversible, cuando sólo se mueve el pistón reversible, y dos tramitos irreversibles que se logran con la combinación de la paletita y el pistón.

b) Distintos caminos adiabáticos con el mismo trabajo total contabilizando el trabajo del pistón más el irreversible de la paletita (que no se refleja en la superficie p–V).

Ésta página en el - INDICE

# 162.- Postulado d: RPD existen las paredes diatermas de equilibrio

- *Existen las paredes de equilibrio diatermas reversibles y también irreversibles. Logran el equilibrio térmico (parcial) en los sistemas que separan:*
  - Sus cambios no producen trabajo.
  - Establecen el equilibrio parcial térmico, en los sistemas separados por la pared.
  - El estado de equilibrio parcial es único dadas las mismas condiciones de aislamiento del conjunto de sistemas simples involucrados.
  - La pared impide otros cambios independientes del que habilita.

# 163.- Postulado e: RPE la temperatura $T$ es 0 cuando la entropía $S$ es 0

- *Cuando la entropía $S$ tiende a 0, la temperatura $T$ tiende a 0.*

↪ El postulado no se usa en la construcción que sigue, pero aporta valiosa información sobre $S$ en bajas temperaturas, estableciendo un valor absoluto para la misma. Posteriormente se toma directamente como la tercera ley.

↪ Requiere definir entropía y temperatura, lo cual es parte de lo que sigue. Se incluye para referencia.

# 164.- Sección 4: RENERGIA:RI energía interna y energía

↪ Encontrar la variable energía interna, comprender sus propiedades y significados, ha sido uno de los logros mas importantes de la ciencia en general. Conocimiento que se encuadra como primera ley de la termodinámica.

↪ Veremos que la variable aplica a todo sistema material conocido, y que se conserva localmente a través del tiempo en forma estricta en todo el universo.

↪ Primero demostraremos la existencia de una función, y luego definiremos formalmente el concepto de energía interna y también el de calor.

↪ La energía interna es una de las formas de la energía en los sistemas materiales, de interés especial para la termodinámica.

Ésta página en el - INDICE

# 165.- Teorema 1a PL: existencia de la energía interna

Hipótesis:

1. *Postulado* ***a***.
2. *Postulado* ***c***.

Teorema:

**Existe una función del estado de equilibrio, que nos devuelve el valor de la energía interna de ese estado, que equivale al trabajo adiabático entre el estado y otro estado de referencia de equilibrio.**

Corolario:

**Se puede expresar el estado, en función de las variables con las que se calcula el trabajo.**

# 166.- Teorema 1b: existencia de la energía interna

Demostración:

↪ Tenemos un sistema simple adiabático, en equilibrio. Tal como habilitan el *postulado* **a** y el *postulado* **c** , ejercemos trabajo con el pistón y con la paletita sobre el sistema.

↪ Aplicando el *postulado* **c** , sabemos que si partimos de un punto de referencia, tenemos la posibilidad de conectar todo el espacio de estados de equilibrio, por diversos caminos. Podemos recorrer cada tramo de cada camino en uno u otro sentido y calcular el trabajo teniendo en cuenta el sentido del tramo. Y sabemos que el trabajo será igual para todos los caminos que usemos, teniendo en cuenta el sentido de sus tramos. Sólo depende del punto inicial y del final.

↪ Tenemos entonces una función de proceso que vale lo mismo para todo camino que inicia y termina en los mismos puntos. Por lo tanto la tomamos como una función de estado. El trabajo adiabático entre cualquier estado y el de referencia, es una función del estado. Con lo que demostramos lo que queríamos demostrar.

# 167.- Teorema 1c: existencia de la energía interna

↪ También demostramos el corolario, porque podemos identificar, en los términos necesarios para calcular la función $U$, al punto final, con su presión $p$ y volumen $V$. Veremos a lo largo de este Resumen, que toda función termodinámica se construye a partir de estas variables. Por lo tanto con estas dos variables tenemos toda la información necesaria para definir un estado.

↪ A la existencia de la función energía interna la tomamos como parte de la **primera ley**.

Ésta página en el - INDICE

# 168.- Definición 57a DeU: energía interna $U$

- *La energía interna $U$, de un estado $X$ del sistema, es igual al trabajo entre el estado y otro de referencia $R$, por cualquier camino adiabático.*

$$U_X = U_{estado}(estado_X)$$

$$= U_{pV}(p_X, V_X) = \Delta_{XR} W$$

↪ Tenemos una nueva variable $U$ para identificar los estados de un sistema.

↪ La definición vale para el estado. Una vez obtenido el valor de $U$, es independiente de que el proceso hacia ese estado sea adiabático o no. Se calcula con trabajo adiabático, pero una vez conocido el valor de $U$ en el estado, sirve para toda situación o proceso donde aparezca ese estado.

↪ Se calcula el trabajo entre el estado y la referencia y no al revés, para que el cambio de $U$ tenga el signo contrario al trabajo, debido a la convención de signos aplicada al trabajo.

Ésta página en el - INDICE

# 169.- Nota 5: energía interna de sistemas compuestos

↪ Se demuestra que la energía interna de un sistema compuesto es la suma de las energías internas de sus partes. Hay que tener cuidado, con casos donde hay contacto directo de dos subsistemas, sin paredes. La energía superficial puede ser importante para casos de superficies grandes, como la niebla.

# 170.- Nota 6: pared no adiabática rígida, intercambio de $U$

↪ Entre dos sistemas, colocamos una pared no adiabática rígida, o no colocamos pared alguna, en tanto ambos sistemas permanezcan sin intercambiar materia y sin desplazamientos en la frontera.

↪ Al usar una pared no adiabática rígida no se intercambiará trabajo por ella.

↪ Como ya tenemos el mapa de energía interna del sistema, podemos observar si el trabajo entre dos puntos equivale o no en estas condiciones al cambio de energía interna. Si no coincide podemos decir que por la nueva pared se intercambió energía interna.

Ésta página en el - INDICE

# 171.- Definición 58a DeQ: calor $\Delta Q$

*Definimos el* ***calor*** *o* $\Delta Q$ *recibido por el sistema, como la suma entre el trabajo y el cambio de energía interna*

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

↪ El calor, entonces, de existir, es la energía interna intercambiada por las paredes no adiabáticas rígidas.

↪ Tanto la existencia de $U$ como la definición del calor, se conocen como la primera ley.

↪ Colocamos el $\Delta$ adelante de $Q$, al igual que lo hacemos con el trabajo $\Delta W$, porque pensamos $Q$, como $Q(t)$ que acumula el calor recibido por el sistema desde un origen remoto en el tiempo. Y nos referimos sólo al calor que entra entre el final del proceso que analizamos, y su inicio.

# 172.- Definición 58b: calor $\Delta Q$

↪ Hay por lo tanto dos y sólo dos formas de intercambiar energía interna entre sistemas cerrados, el trabajo y el calor. Si no es trabajo es calor. No hay más.

↪ Las paredes adiabáticas impiden el paso de calor. Con las no adiabáticas, o en algunos casos con la ausencia de pared, se puede intercambiar calor.

↪ Se demuestra que el calor que sale de un sistema entra a otro.

# 173.- Experimento 1:  de Joule.

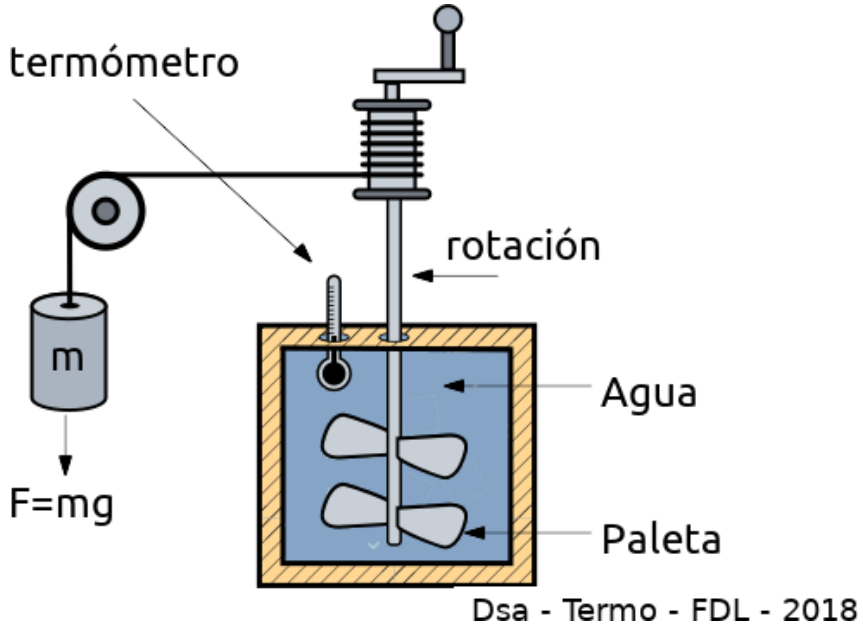



Figura 31: Experimento de Joule. Equivalente mecánico del calor.

Históricamente se hablaba del equivalente mecánico del calor, entre calorias y julios, o entre calor y trabajo. Los experimentos de Joule girando paletitas y midiendo el aumento de temperatura en el agua tuvieron como resultado la primera expresión conocida de la primera ley. Cuando definamos temperatura podremos comprender mejor este experimento.

Ésta página en el - INDICE

# 174.- Nota 7a: ¿qué es la energía $E$ en la física?

↪ Estudiamos hasta aquí la energía interna que se desplaza como trabajo en los dominios adiabáticos y como calor en los dominios térmicos.

↪ Analizaremos ahora la energía para otros dominios. Cada uno de los dominios, de cada sistema, está regido por leyes específicas. En los dominios mecánicos serán las leyes de Newton. En los electromagnéticos, serán las leyes de Maxwell.

Ésta página en el - INDICE

# 175.- Nota 7b: ¿qué es la energía $E$ en la física?

↪ No hay una definición inmediata, directa y completa de la energía pero siempre se ha podido definir para todo sistema material o físico en función de las variables de estado conocidas de cada dominio.

↪ Lo definitorio de la energía es que se conserva y lo hace en forma local. Es decir si disminuye en un un dominio de un sistema, aumenta en otro dominio del mismo sistema o en el de un sistema vecino. Si entre los dos dominios o sistemas hay un desplazamiento general de la misma, pasará a través de la frontera que separa los sistemas.

No sólo se mantiene constante en sistemas aislados (como el universo), sino que si sale de A para llegar a B pasa por todos los puntos intermedios.

Ésta página en el - INDICE

# 176.- Nota 7c: ¿qué es la energía $E$ en la física?

↪ En el caso del dominio mecánico usamos las variables fuerza y posición y las leyes de Newton. Tenemos definido el trabajo $\Delta W$ y con el mismo construímos la energía mecánica $E_M$.

↪ En el dominio mecánico la energía se puede calcular de muchas formas, generalmente en los tipos cinética y potencial. El primero depende de las velocidades y el segundo de las posiciones de las partículas del sistema. Justamente los dos tipos esenciales de variables que definen el estado del sistema.

Ésta página en el - INDICE

# 177.- Nota 7d: ¿qué es la energía $E$ en la física?

↪ Para otros dominios, se busca la expresión de la energía en función de sus variables.

↪ Sabiendo que el trabajo es un desplazamiento general de energía y conociendo el trabajo o bien la energía de cualquier estado de un sistema mecánico, podemos conocer la energía de un estado de cualquier otro dominio o sistema conectado al mecánico, tal como definimos la energía interna $U$ para el dominio térmico.

# 178.- Definición 59 DeEN: energía $E$

.

*La definimos como una variable:*

- *que se conserva localmente,*
- *cuyo cambio en un dominio, en condiciones adiabáticas, es igual al trabajo intercambiado con mecanismos reversibles.*

↪ Podemos decir que para un sistema es la suma de las energías de cada dominio. Si tenemos domininos mecánicos y térmicos sería:

$$E = U + E_M$$

Por **ejemplo** un cohete tiene energía interna, cinética y potencial. Expulsa gases calientes mediante una tobera y se impulsa. Lo que se conserva es la energía total, del cohete más los gases. No la energía interna o la mecánica.

↪ Si tenemos muchos subsistemas, la energía del sistema es la suma de las energías en todos ellos.

Ésta página en el - INDICE

# 179.- Nota 8a: conservación general de la energía $E$

Estudiamos casos entre estados de equilibrio. Hablamos de un primer principio ampliado a otras formas de energía, además de la interna.

- **Que la energía tenga generación y destrucción cero, entre dos estados de equilibrio, es algo que se postula o se demuestra para cada uno de los dominios relevantes de los sistemas materiales aislados, en base a resultados experimentales.**

Ésta página en el - INDICE

# 180.- Nota 8b: conservación general de la energía $E$

↪ Una forma habitual de referirse a la primera ley ampliada es que la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma.

↪ El conjunto de la experiencia científica nos muestra, ante esta definición, que su generación y destrucción es nula. Hasta ahora, considerando toda la experiencia humana, no se encontró ningún caso donde ésto no se cumpla.
Que los razonamientos de este Resumen sólo valgan para estados de equilibrio, no significa que la energía no se conserve entre estados dinámicos, sólo que no los estudiamos aquí. Pensamos que la energía, incluso teniendo en cuenta las cuestiones relativistas y cuánticas, se conserva siempre, para todo caso. No hay ejemplos conocidos de violación de esta conservación.

Ésta página en el - INDICE

# 181.- Definición 60a DeSCMD: sistema conservativo, disipativo

- *Los* ***mecanismos conservativos*** *conservan la energía mecánica* $E_M$.
- *Los* ***mecanismos disipativos*** *la transforman, llevándola hacia el dominio térmico.*

# 182.- Sección 5: RENTROPIA:RI entropía $S$ y temperatura $T$

Esta sección se dedica casi con exclusividad al dominio térmico y vamos a presentar dos variables esenciales para estudiarlo: temperatura y entropía.
Planteamos en las dos próximas láminas una idea de lo que buscamos y luego las definiremos con precisión.

Ésta página en el - INDICE

# 183.- Nota 9: temperatura $T$ y calor $\Delta Q$

↪ Buscamos una variable que refleje el equilibrio térmico. La llamaremos temperatura. Queremos que indique un nivel. Si es más alta que otro cuerpo en contacto mediante paredes no adiabáticas de equilibrio o con una frontera sin pared, se trasmitirá calor (energía interna), hasta que se igualen las temperaturas.

↪ Veremos también que la energía interna es una buena candidata a ser una variable de desplazamiento, para el dominio térmico, así como el volumen, y la carga para los adiabáticos. Otras personas toman a la entropía como la variable de desplazamiento.

↪ Podemos pensar la cuestión como dos recipientes de tamaño diferente, con agua, que se conectan entre sí. En el equilibrio, las alturas (temperaturas) serán iguales. La cantidad de agua (energía) será en general diferente en cada tanque, mas alla que lo que sale de uno entra al otro. No necesariamente lo que baje la temperatura en uno es lo que sube en el otro para llegar al equilibrio.

Ésta página en el - INDICE

# 184.- Nota 10a: entropía $S$ y calor $\Delta Q$

Como veremos, la entropía es una variable que conecta las ideas de reversibilidad, con el calor y la temperatura, y con las distribuciones de probabilidades cuánticas, lo que no estudiaremos. Trataremos sólo la entropía de estados de equilibrio, pero puede plantearse también un valor de entropía para sistemas fuera del equilibrio.
Uno de los logros más importantes de la ciencia ha sido encontrar las vinculaciones entre la reversibilidad, el calor, la temperatura y el equilibrio.

- ↪ El universo está constantemente cambiando de estado. No está en equilibrio. La entropía es una variable de cada estado, que en el tiempo solo crece o permanece constante.
- ↪ Así, usando la entropía podemos saber el orden de los estados y descartar evoluciones imposibles.
- ↪ El hecho de que el universo cambia irreversiblemente, es algo que ninguna otra disciplina física refleja.

# 185.- Nota 10b: entropía $S$ y calor $\Delta Q$

↪ Todos los sistemas aislados llegan eventualmente a un único estado en equilbrio. Este punto tiene la máxima entropía, entre todos los disponibles. Para ello, se considera, que un sistema simple, puede divididirse en subsistemas virtuales que pueden adoptar diferentes estados, en cada uno de ellos.

# 186.- Definición 61a DePS: entropía $S$

Definimos la **entropía** como una variable **localmente balanceable**, de la cual estudiamos sólo su **cambio entre dos estados de equilibrio** y tal que:

- **Sea lo que tienen en común los estados que un sistema cerrado y adiabático atraviesa en un procesos reversible.** Representa la (ir)reversibilidad de los sistemas. Permanece constante cuando sistemas adiabáticos compuestos tienen procesos reversibles.

  **Ejemplo.** Un sistema adiabático con dos subsistemas que intercambian calor en forma reversible entre sí, es un caso comprendido en lo anterior. La entropía será constante para el conjunto.

- **Sea aditiva**, es decir que la entropía de un sistema sea en cada momento la suma de la entropía de sus subsistemas.
- **Crezca en los procesos irreversibles.**
- **Y sea cero en los sistemas puramente mecánicos conservativos.** Este dominio tampoco tiene entropía en los casos no conservativos, puede producirla, pero pasa a otro dominio.

# 187.- Nota 11a: preparando la construcción de la entropía $S$

- ↪ Usamos un sistema adiabático con al menos dos mecanismos reversibles, ya descriptos, del tipo pistón, para realizar trabajo. Usando uno la demostración torna obvia.
- ↪ Estudiaremos el sistema en las coordenadas $U$ vs. $V_1$ y $V_2$.
- ↪ Podemos mover $V_1$ y $V_2$ en forma reversible.
- ↪ Incorporamos nuestra paletita irreversible, cuyos movimientos no se reflejarán directamente en variables de desplazamiento como $V_i$, aunque impactarán en $U$.

# 188.- Nota 11b: preparando la construcción de la entropía $S$

Tenemos cambios reversibles y cambios irreversibles en nuestro sistema:

- Provocando desplazamientos a través de los **pistones**, sin resistencia ni patinaje, cuasiestáticamente, podemos revertir totalmente los cambios.
- No podemos revertir los efectos de girar la **paletita**, si la giramos en otro sentido, le damos más trabajo al sistema que lo recibe. Siempre más, no hay forma de restituir al universo a su estado anterior, una vez girada la paletita.

# 189.- Teorema 2a PLA: de Planck

Hipótesis:

1. *Postulado* **c**.
2. *Teorema 1: existencia de la energía interna. Primera Ley.*

Teorema:

**En un proceso adiabático, si todas las variables de desplazamientos, del tipo volumen $V_i$, que reflejan trabajo, comienzan y terminan iguales, entonces $\Delta U \geq 0$.**

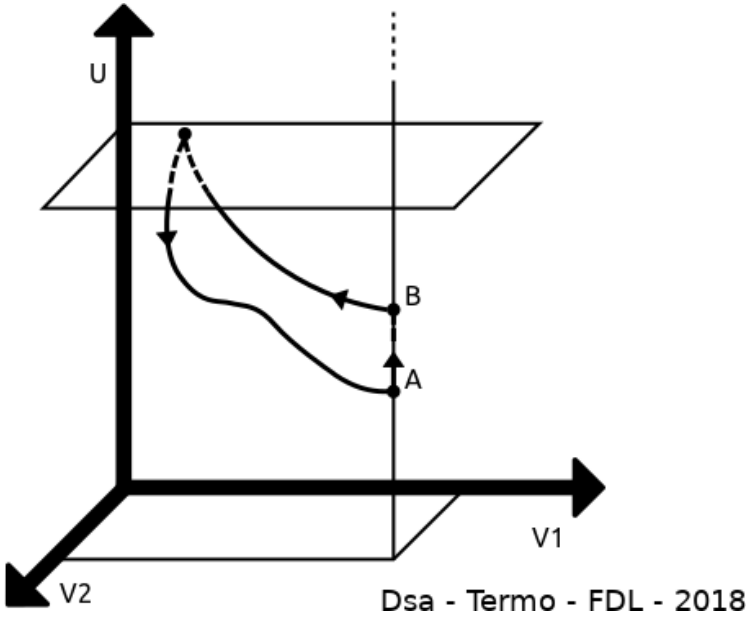



Figura 32: Vertical y adiabáticas que la cortan.

Ésta página en el - INDICE

# 190.- Teorema 2b: de Planck

Demostración:

↪ Trabajaremos sobre el sistema planteado en el postulado **c**.

↪ Pensemos en un espacio coordenado de $U$ versus los $V_i$. Podemos aumentar $U$ directamente con la paletita, o mover simultaneamente la paletita y los pistones, retornando los $V_i$ a sus valores iniciales. Al final dejaremos los $V_i$ iguales que al comienzo. El cambio es una vertical en el espacio coordenado elegido.

↪ Según el *postulado* **c** para todo estado, hay estados vecinos inaccesibles con mecanismos adiabáticos. "No todo estado inmediatamente vecino B es alcanzable desde otro cualquiera A".

↪ Si fijamos las variables tipo $V_i$ (variables de desplazamiento de equilibrio de pared adiabáticas), tal como se ve en la figura, sólo hay dos estados (o conjunto de) vecinos al estado inicial. Unos arriba (mayor $U$), y otros abajo (menor $U$) del mismo. Uno de los dos conjuntos de la vertical deberá ser inaccesible.

Ésta página en el - INDICE

# 191.- Teorema 2c: de Planck

↪ Cuando giramos la paletita, no cambian los $V_i$ y aumenta $U$. Entonces, existe un caso donde se puede ir de A para arriba, aumentando $U$.
Cambio absolutamente irreversible ya que si giramos la manivela al revés $U$ volverá a crecer. No hay forma con la paletita de ir para abajo.
En resumen, puedo ir para arriba; entonces para que existan puntos inaccesibles, no debo poder ir para abajo. Por lo que se cumple el Teorema de Planck.

↪ Si el teorema de Planck no se cumpliera, existirían procesos que permitirían en forma adiabática disminuir $U$. Lo que viola nuestro *postulado* $\boldsymbol{c}$ dado que el sistema podría ir a cualquier punto de la vertical, en particular el inmediatamente abajo (vecino), y de allí repitiendo el proceso, hacia más abajo, no habría puntos inaccesibles.

↪ Por lo tanto el teorema de Planck debe cumplirse siempre que se cumpla nuestro postulado.

# 192.- Teorema 2d: de Planck

↪ También se puede deducir la inversa: Si nuestro *postulado* **C** no se cumple, es posible subir y bajar por la vertical por procesos adiabáticos, pero esto viola el teorema de Plank que impide los adiabáticos que disminuyan la energía interna (vertical).

↪ Entonces el teorema de Planck implica nuestro *postulado* **C** , ambos son equivalentes.

↪ Nuestro teorema 2: "de Planck", es un poco más conocido como "ley" de Planck, uno de los muchos enunciados equivalentes entre sí de la segunda ley.

# 193.- Teorema 2e: de Planck

Símbolos:

$\sim$: no se cumple,

$\Longrightarrow$ : implica,

$\Longleftrightarrow$ : son equivalentes, o bien, si y sólo si.

Estructura del razonamiento:

- Tenemos:

$$\sim \text{Teorema 2: de Planck} \Longrightarrow \sim \textit{ postulado } \boldsymbol{c} \ ,$$

entonces:

$$\textit{postulado } \boldsymbol{c} \Longrightarrow \text{Teorema de Plank.}$$

- También:

$$\sim \textit{ postulado } \boldsymbol{c} \Longrightarrow \sim \text{Teorema de Planck;}$$

entonces:

$$\text{Teorema de Plank} \Longrightarrow \textit{ postulado } \boldsymbol{c}.$$

- Así:

$$\textit{postulado } \boldsymbol{c} \Longleftrightarrow \text{Teorema de Plank.}$$

Ésta página en el - INDICE

# 194.- Teorema 3a A: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas

Hipótesis:

1. *Teorema 2: de Planck.*

Lemas:

1. **Una adiabática no corta en dos puntos a una vertical.**
2. **Dos adiabáticas no se cruzan.**

Teorema:

**Existen adiabáticas reversibles que folian el espacio de estados de equilibrio.**

# 195.- Teorema 3b: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas

Demostración:

↪ **Una adiabática no corta en dos puntos a una vertical.**
Las verticales son líneas paralelas al eje $U$. Si una adiabática cortase en dos puntos (alto y bajo) a una vertical se podría volver por la adiabática desde el punto alto, al bajo. De allí, por la vertical, subir hasta el alto. Violando así el *Teorema de Planck.* Por lo tanto una adiabática no corta a una vertical en dos puntos.

↪ **Dos adiabáticas no se cruzan.**
Si dos adiabáticas reversibles se tocan o se cruzan, podrían cortar una vertical cada una en un puntos diferente. Formarían, así, una sola adiabática que cortaría la vertical en dos puntos. No se puede.

# 196.- Teorema 3c: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas

Dado lo anterior y como las adiabáticas recorren todas las $V_i$, se pueden representar como una función $U_{ad,V_i}()$. Para cada punto conformado por los diferentes $V_i$, existe uno y sólo un valor: $U_{ad,V_i}(V_1, V_2, \cdots, V_n)$.

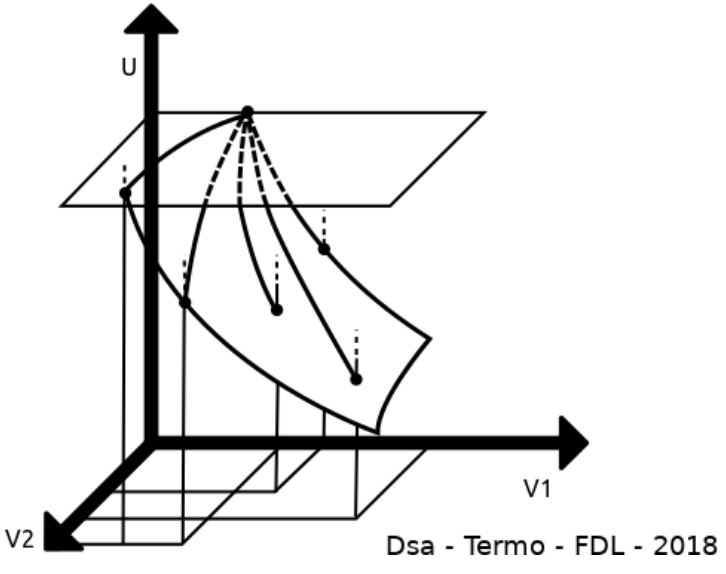



Figura 33: Superficie adiabática, función de las $V_i$

# 197.- Teorema 3d: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas

Por lo tanto demostramos que **existen adiabáticas reversibles que folian el espacio termodinámico.**

↪ Estas superficies son subespacios, tienen una dimensión menos que el espacio. Son "planos - sin grosor" que no se intersectan y que folian, estratifican o clasifican al espacio.
Una superficie adiabática reversible separa en dos el espacio de estados de un sistema.

↪ Si hubiese un sólo volumen en vez de superficies tendríamos líneas. Si hubiera más de dos volúmenes tendríamos hipersuperficies, o sea, superficies de tres o mas dimensiones en un espacio de cuatro o mas.

Ésta página en el - INDICE

# 198.- Teorema 3e: foliando el espacio, teorema de las adiabáticas

- En tanto trabajemos en una adiabática reversible (pistón), el sistema se desplazará por un subconjunto (superficie, hoja) de estados simplemente conexos y podremos movernos reversiblemente por todos ellos.
- Apenas "cometamos" un acto irreversible (paletita), cambiaremos de hoja y no será posible retornar al universo a su estado anterior.

# 199.- Definición 62a DePS: pro–entropía $S$

- *Tenemos un mapa de superficies (folios) de entropía constante en nuestro sistema. Y tenemos un orden entre ellas. Llamamos a este mapa* ***pro–entropía.***

↪ Los estados del sistema son clasificables por ínter-reversibilidad.

- Dentro de cada uno de estos folios, es posible conectar, e ir mecánica y reversiblemente, de un punto a otro, o al revés.
- Entre estados de diferentes folios, si se puede ir de uno a otro entonces no se puede ir al revés. Sólo se puede cambiar de folio, si cambiamos hacia uno que corta una vertical en un valor de $U$ más alto. En nuestro esquema ésto se hace girando la paletita, lo que aumenta $U$ sin cambiar los $V_i$.

# 200.- Definición 62b: pro–entropía $S$

↪ Podemos construir lo que buscamos:

- Asignando un valor a una variable $S$ en cada conjunto de puntos reversibles entre sí (folios). $S$ identifica clases de estados reversibles entre si con un mismo valor. La propiedad entropía es lo común de estas clases de equivalencia.
- Y que si sube a folios ubicados por arriba en $U$, la entropía será mayor. Indicando con éste crecimiento la irreversibilidad. Así se establece que la entropía no puede decrecer en un sistema adiabático y representamos los estados accesibles desde cada otro estado.

# 201.- Nota 12: identificando los folios

↪ Lo que falta es asignar el valor a cada una de estas superficies (caso con dos $V_i$) o líneas (caso con un $V$) para tener una nueva variable de estado, la entropía, junto con la función que la determina en términos de las otras variables ya conocidas: $U$ y los $V$.

↪ Queremos asignarle un valor que cumpla las condiciones que establecimos al inicio.

Ésta página en el - INDICE

# 202.- Nota 13a: calor reversible $\Delta Q$

Construiremos un dispositivo para trasmitir calor reversiblemente entre dos subsistemas.

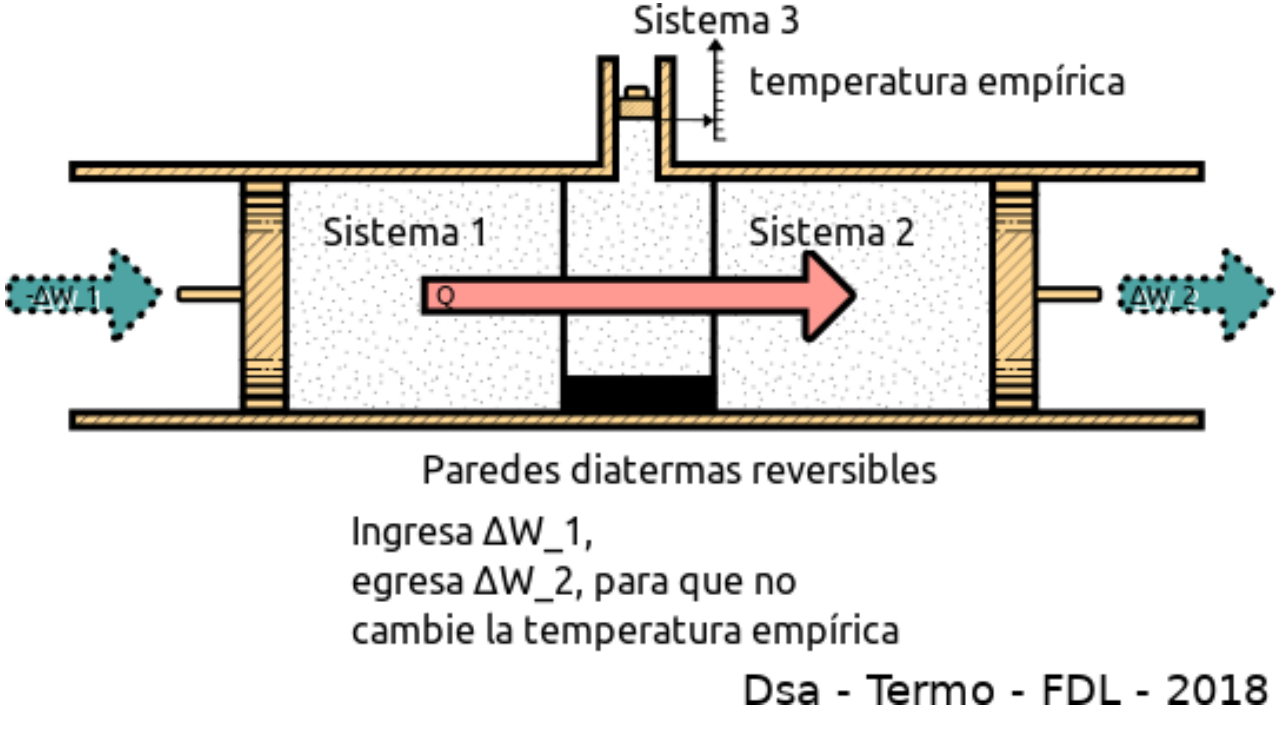



Figura 34: Esquema para intercambiar calor reversiblemente.

Ésta página en el - INDICE

# 203.- Nota 13b: calor reversible $\Delta Q$

↪ Ya tenemos como movernos en una adiabática reversible, y como saltar (pasar) con trabajo irreversible de una a otra de $S$ mayor.

↪ Planteamos a partir de la existencia de las paredes diatermas, *postulado* $\boldsymbol{d}$, la existencia de un proceso específico llamado diatermo reversible. Proceso que:

- Incluye desplazamiento o transmisión de calor,
- Nos permite foliar el espacio termodinámico con una nueva variable que llamamos temperatura. Variable que representará el equilibrio térmico, constituyéndose en el esfuerzo de las paredes diatermas.

↪ Nótese que postulamos la existencia de paredes diatérmicas reversibles y que construímos un dispositivo que nos permite crear una variable que refleja la trasmisión reversible, y que simultáneamente refleja el equilibrio térmico.

↪ Conectaremos una adiabática reversible con otra, a partir de un punto, con un proceso reversible diatermo, que se puede hacer en cualquier sentido.

# 204.- Nota 13c: calor reversible $\Delta Q$

↪ Creamos un sistema compuesto por tres subsistemas, dos subsistemas 1 y 2, cada uno con un pistón que permite variar su volumen y conectados entre sí al tercero, que queda rodeado, por sendas paredes **diatermas reversibles, impermeables y rígidas**.

↪ El subsistema 3, al medio de ambos, sirve de medidor de cambios. La idea es que no tenga cambio alguno en su estado en todo el proceso.

# 205.- Nota 13d: calor reversible $\Delta Q$

↪ Luego de conectarlos de esta forma esperamos que los tres subsistemas alcancen un equilibrio térmico.

↪ Podemos visualizar ese equilibrio conectando nuestro medidor, primero con el subsistema 1 aislándolo del 2; y luego conectándolo con el 2, aislándolo del 1; si permanece imperturbable, es que estamos en un estado inicial de equilibrio.

↪ Si no, movemos el volumen de uno de ellos hasta que el medidor conectado con el de la misma medida que al conectarlo con el otro.

# 206.- Nota 13e: calor reversible $\Delta Q$

↪ Movemos $V_1$ y simultáneamente deberemos ir variando $V_2$ para que el subsistema 3, permanezca inalterado, ante cada cambio de $V_1$.

↪ En estas condiciones haremos avanzar el sistema en una dirección y luego volveremos.

↪ Si el sistema es reversible, los volúmenes finales serán iguales que al comienzo.

Ésta página en el - INDICE

# 207.- Nota 13f: calor reversible $\Delta Q$

↪ Establecemos entonces dos subsistemas termodinámicos conectados entre sí por una pared diaterma reversible y movemos las variables mecánicas de cada subsistema de la forma descripta, manteniendo el estado del subsistema medidor.

↪ En cada uno de esos subsistemas, que intercambian calor entre sí en forma reversible, construimos una línea, en la representación con coordenadas $U, V_i$ que marque el conjunto de puntos en los cuales se mueve cada uno de los dos subsistemas .

↪ Podemos tener diferentes subsistemas 1, reemplazando uno por otro y en tanto estén en equilibrio con el 2 y el 3, la operatoria indicada funcionará. También lo hará si tomamos el mismo subsistema 1, en diferentes posiciones de su pistón, y mientras esté en equilibrio térmico con el 2 y el 3.

# 208.- Definición 63 DePT: pro–temperatura $T$, isotermas

- Definimos *la* ***pro–temperatura*** *como la propiedad común, por ahora no numérica:*
  - *de cada una de las líneas o folios,*
    *que siguen un proceso reversible,*
    *donde sólo se intercambia calor,*
  - *en todos los subsistemas,*
  - *a partir de estados en equilibrio.*

  ↪ Por lo que vimos es la variable de equilibrio de las paredes diatermas, su esfuerzo, y representa el equilibrio térmico.
- *Llamamos* ***isotermas*** *a éstas líneas en cada subsistema que tienen constante a la pro–temperatura.*

# 209.- Teorema 4a SL: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$

Hipótesis:

1. *Teorema 1: existencia de la energía interna. Primera Ley.*

Teorema:

**El valor común a cada isoterma, y a los subsistemas que están en equilibrio térmico, que llamamos temperatura, y el valor de cambio de la entropía, cumplen la siguiente relación con el cambio de calor:**

$$T = \frac{\Delta Q}{\Delta S} \quad o \quad \Delta Q = T\Delta S$$

Corolarios:

- En el equilibrio los valores de la variable temperatura deben ser los mismos en todos los subsistemas conectados por paredes diatermas.
- En procesos reversibles: $\delta Q = TdS$

Ésta página en el - INDICE

# 210.- Teorema 4b: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$

Demostración:

↪ Por *la primera ley,* en un proceso entre dos subsistemas, donde sólo se trasmite calor entre ellos, el calor que sale de uno es igual al que entra en el otro. ,

↪ Como *queremos que la entropía sea aditiva* y *como estamos en un proceso reversible* donde la entropía total no cambia, establecemos que la entropía que sale de uno es la misma que la que entra en el otro, para cumplir su definición.

# 211.- Teorema 4c: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$

↪ Si repetimos el proceso de la misma forma, o incluso cambiando el subsistema 1, como planteamos antes, obtendremos los mismos valores.

↪ Podemos repetir el proceso poniendo un nuevo subsistema 1 en las mismas condiciones iniciales del anterior y llegando al mismo final, sin cambiar el subsistema 2, y observando que el 3 no cambie. Si lo repetimos $n$ veces, el subsistema 2 recibirá $n$ veces el calor y la entropía que subsistema 1 entregó la primera vez.

↪ Al cambiar 1, todo sigue igual para 2, dado que ambos se comunican sólo mediante 3 que no cambia.

↪ Podemos cambiar $n$. Pero la fracción de ambos valores: entropía y calor, es constante e igual en todos los procesos de transferencia de calor reversibles de esa isoterma.

# 212.- Teorema 4d: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$

↪ No puede haber otro estado de equilibrio en las mismas condiciones, en el subsistema 3, ni en los otros para cada uno de los volúmenes que adopten, por nuestro *postulado* ***b***.

**Por lo tanto en el equilibrio los valores de la variable deben ser los mismos que los aquí calculados y los mismos en todos los subsistemas conectados por paredes diatermas.**

# 213.- Teorema 4e: segunda ley: $T$, $\Delta S$ y $\Delta Q$

↪ La relación entre el cambio de entropía y el calor es la misma en ambos subsistemas, en todos los casos vistos, dado que ambos valores son iguales.

↪ **Así podemos asignar a la temperatura el valor del cociente entre el calor y el cambio de entropía**, que es lo que tienen en común todos estas isotermas en tanto no cambie el subsistema medidor 3.

$$T \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta S}$$

↪ Para procesos reversibles donde vaya cambiando la temperatura, en tanto sea la misma en ambos subsistemas (condición de reversibilidad), podemos expresar el calor reversible como una integral de línea de variables de estado, en forma similar a como se expresa el trabajo reversible $\delta W = pdV$, o sea una "intensiva por un diferencial de una extensiva": $\delta Q = TdS$.

# 214.- Nota 14: expresión matemática de $S$ y $T$

↪ Finalmente encontramos una expresión matemática que sin dar el valor ni de $S$ ni de $T$ indica que están relacionados.

↪ Definimos la entropía mediante la reversibilidad, la aditividad y la temperatura mediante el equilibrio térmico, y ahora disponemos de una conexión entre el cambio de entropía $\Delta S$, la temperatura y el calor $\Delta Q$.

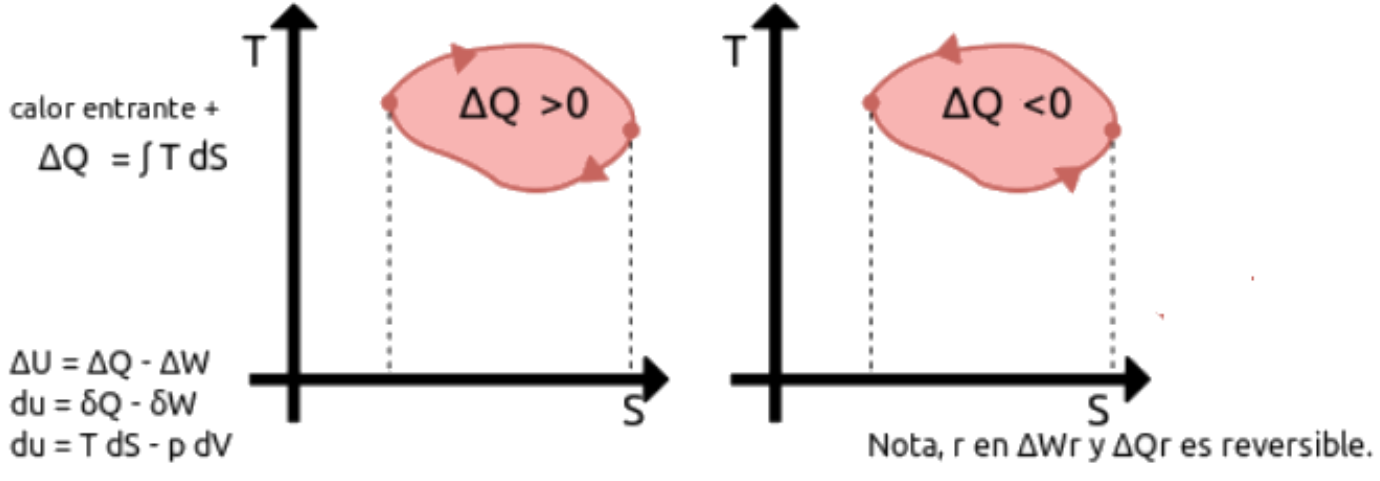



Figura 35: Ciclos, calor.

# 215.- Definición 64 DeRTS: referencias de la entropía $S$ y temperatura $T$

Las temperaturas que estamos encontrando suelen expresarse en Kelvin, $K$. Corresponden a la escala absoluta. Las entropías se expresan en Julios sobre Kelvin. Para encontrar valores absolutos de entropía y temperatura:

↪ Fijamos al sistema en la temperatura, $T_0$, de referencia (mayor que cero), y en la entropía, $S_0$, de referencia (mayor que cero). Calcularemos cambios de valores de entropía y de valores relativos de temperatura.

↪ Para obtener ésta escala debemos fijar la temperatura de referencia en $273,16K$ poniendo al sistema en equilibrio con un sistema con agua, en su punto triple.

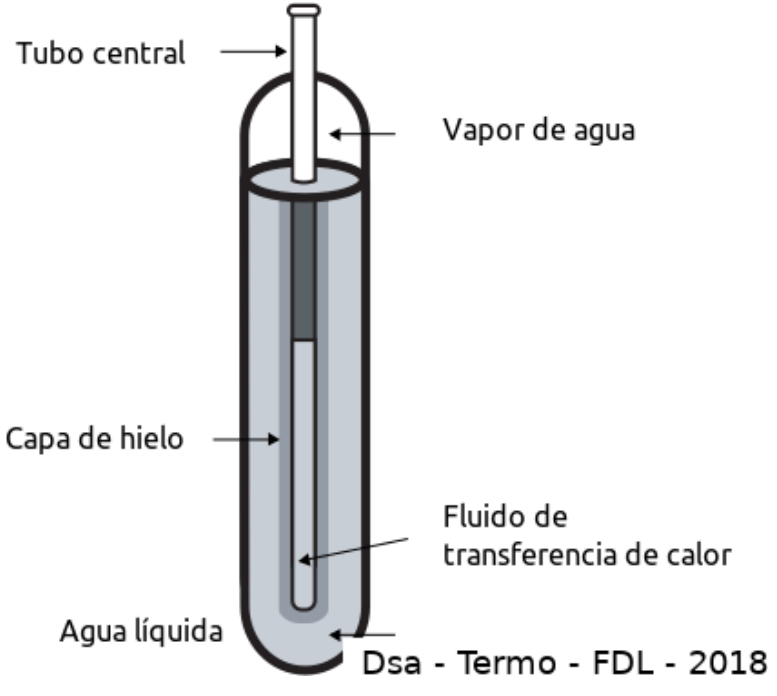



Figura 36: Punto triple del agua.

# 216.- Teorema 5a cs: existencia de la entropía $S$

Hipótesis

1. *Teorema 4: la segunda ley: $T$, $S$ y $\Delta Q$.*

Teorema:

Los subíndices de los calores y entropías se explicitan en la figura que sigue "Cálculo de la entropía S y la temperatura T."

- **La entropía $S$ se calcula para cualquier adiabática, a partir de la adiabática de referencia, con entropía $S_0$, moviéndose por la isoterma de referencia que cruza a ambas adiabáticas, y midiendo $\Delta Q_{00}$. Se suma a $S_0$ el cociente $\frac{\Delta Q_{00}}{T_0}$.**

$$S = S_0 + \frac{\Delta Q_{00}}{T_0}$$

- **La función de estado, entropía, propuesta a partir de la pro–entropía, definida por sus características requeridas, existe y es posible construirla para todo sistema material simple**, como acabamos de ver.

# 217.- Teorema 5b: existencia de la entropía $S$

Demostración:

$\hookrightarrow$ Medimos $\Delta Q_{00}$ sobre la isoterma de referencia entre dos adiabáticas, una de ellas la de referencia. Teniendo $T_0$ calculamos $\Delta S = \frac{\Delta Q_{00}}{T_0}$, sumándolo a $S_0$ tenemos $S$ en toda la segunda adiabática.

$\hookrightarrow$ Tomamos otra adiabática y repetimos. Tenemos $S$ calculada en todo el espacio.

$\hookrightarrow$ Postulamos la posibilidad de encontrar una función de los estados de equilibrio a la que llamamos entropía con determinadas características y hemos encontrado la forma de calcularla para cualquier sistema, sin contradicciones.

# 218.- Nota 15a: cálculo de la entropía $S$ y la temperatura $T$

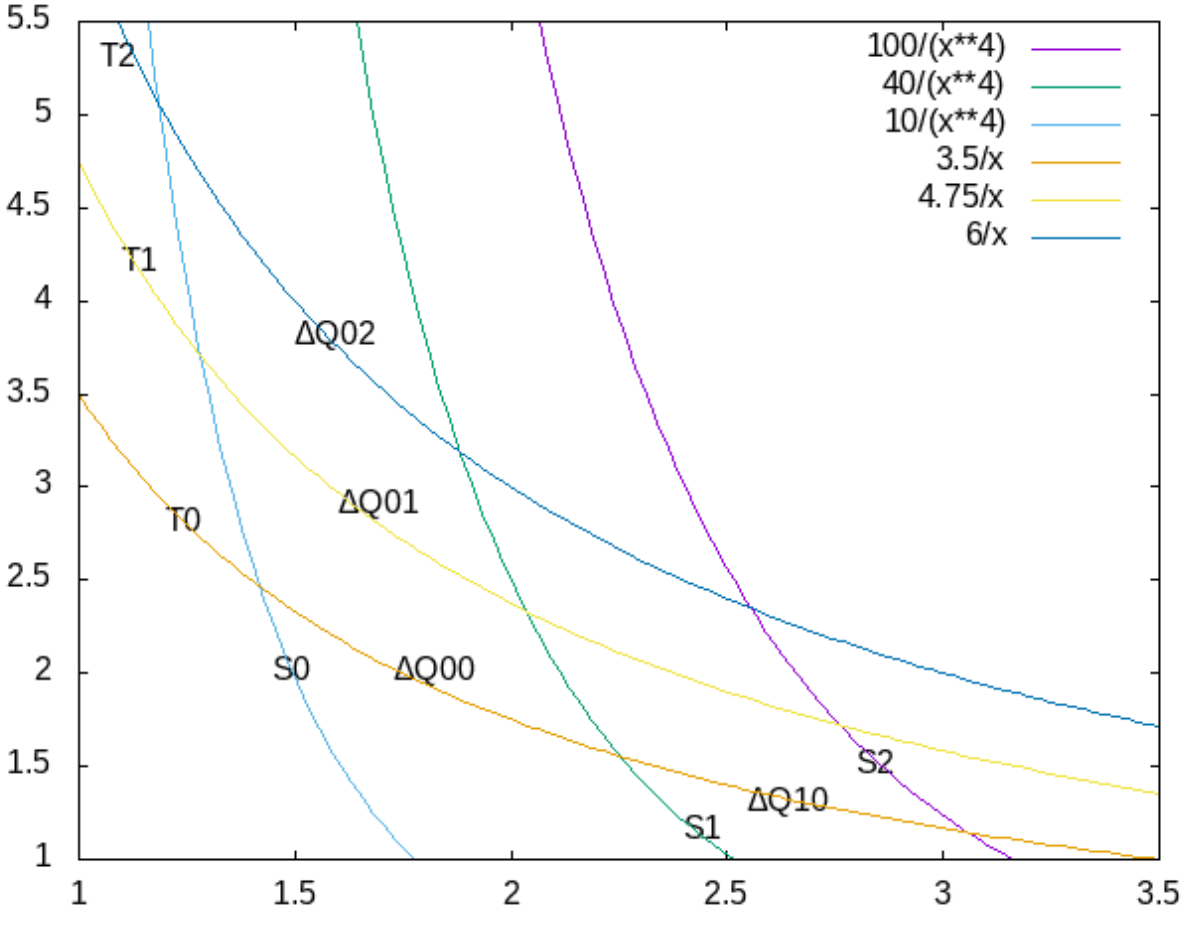



Figura 37: Cálculo de la entropía $S$ y la temperatura $T$.

# 219.- Nota 15b: existencia de la entropía $S$

```
#gnuplot -p < adiaiso.plot
set term png
set output "../figuras/adiaiso.png"
set xrange [1 to 3.5]
set yrange [1 to 5.5]
set multiplot
set label "T0" at 1.2,2.8
set label "S0" at 1.45,2.0
set label "DeltaQ00" at 1.73,2.0
...
show label
plot 100/(x**4), 40/(x**4),  10/(x**4), 3.5/x,  4.75/x,  6/x
```

Nota: donde dice DeltaQ, en el archivo "adiaiso.plot" dice $\Delta Q$,gnuplot maneja caracteres unicode. El LaTeXestandar no. No logre incorporar matemáticas en este "verbatim" con beamer.

# 220.- Teorema 6a $_{CT}$: cálculo de la temperatura, $T > 0$

Hipótesis:

1. *Teorema 4: la segunda ley:* $T$, $S$ *y* $\Delta Q$.
2. *Teorema 5: existencia de la entropía* $S$.

Teorema:

- La temperatura $T$ se calcula para cualquier isoterma, cruzándola con dos adiabáticas, de las que ya conocemos $\Delta S$ y midiendo $\Delta Q$ entre ellas al recorrer la isoterma. La temperatura buscada es el cociente $\Delta Q$, sobre el $\Delta S$ entre ambas adiabáticas.
- $T > 0$

Ésta página en el - INDICE

# 221.- Teorema 6b: cálculo de la temperatura, $T > 0$

Demostración:

↪ Podemos ahora para cualquier isoterma medir $\Delta Q$ entre dos adiabáticas cualesquiera, de las que ya conocemos sus valores de $S$. Podemos determinar la temperatura de cada isoterma tomando el cociente entre el $\Delta S$ conocido y el calor medido. $T = \frac{\Delta Q}{\Delta S}$

↪ Repitiéndolo para otras isotermas sabremos la temperatura de cada una de ellas.

↪ Si estamos trabajando en algunos sistemas con propiedades cuánticas muy especiales podemos encontrar que la temperatura es negativa, es decir que al ingresar calor sale entropía. Estas temperaturas son mayores que las positivas. Vamos a descartar estos sistemas y algunas conclusiones de nuestro Resumen de termodinámica no aplicarán.

Así para hacer más simples los razonamientos del Resumen, no analizaremos estos casos. Fijamos arbitrariamente la temperatura como mayor a cero y descartamos del estudio cualquier sistema que tenga una temperatura negativa.

Ésta página en el - INDICE

# 222.- Teorema 7 $_c$: de Carnot

Hipótesis

1. *Teorema 5: existencia de la entropía* $S$.
2. *Teorema 6: cálculo de la temperatura* $T$.

Teorema:

**Para ciclos de dos isotermas y dos adiabáticas:**

$$\frac{\Delta Q_{01}}{T_1} = \frac{\Delta Q_{02}}{T_2}$$

Demostración:

Del desarrollo de las hipótesis es inmediata la deducción del teorema de Carnot, válido para ciclos de dos isotermas y dos adiabáticas.

Ésta página en el - INDICE

# 223.- Teorema 8a $_P$: de la presión $p$

Hipótesis:

1. *Teorema 1: existencia de la energía interna. Primera Ley.*

Teorema:

**En un proceso adiabático reversible, a ambos lados de un pistón, las presiones son iguales, o en su caso, de un lado la fuerza sobre el área es igual a la presión del otro.**

Ésta página en el - INDICE

# 224.- Teorema 8b: de la presión $p$

Demostración:

- ↪ En un proceso adiabático reversible no hay calor, todo el cambio de energía interna se debe al trabajo externo, que sabemos que es la presión externa por el cambio de volumen. El trabajo externo y el interno son iguales.
- ↪ El cambio del volumen, en el caso reversible sin patinaje, por geometría, es el mismo en el sistema termodinámico que en el sistema externo donde se ejerce la fuerza mecánicamente. Ver la definición del pistón.
- ↪ O sea la fuerza sobre el área externa es igual a la presión interna, en condiciones reversibles.
- ↪ La presión es la variable de equilibrio de las paredes adiabáticas móviles.

# 225.- Nota 16: dos nuevos mapas: $S$ y $T$, condiciones

**Tenemos entonces dos nuevas variables de estado de equilibrio: $S$ y $T$, también sendas funciones o mapas del estado: $S_{UV}()$ y $T_{UV}()$, junto a formas de recorrer reversiblemente todo el espacio de estados, con ayuda de un mecanismo y de otro sistema conectado vía una pared diaterma.**

$\hookrightarrow$ Dejamos los casos $T = 0$, $T < 0$, $T = \infty$ por afuera de nuestra termodinámica. Sólo consideramos sistemas con $T > 0$, donde $S$ y $U$, son biyectivas a $V$ constante.

Ésta página en el - INDICE

# 226.- Teorema 9a cc: del cambio combinado

Hipótesis:

1. *Teorema 1: existencia de la energía interna. Primera Ley.*
2. *Teorema 5: existencia de la entropía* $S$.

Teorema:

$$dU = TdS - pdV$$

Demostración:

↪ Primer principio:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

↪ En un proceso reversible donde hay trabajo y calor en forma simultanea, podemos controlar en forma independiente ambos factores: $\Delta S$ y $\Delta V$.

Ésta página en el - INDICE

# 227.- Teorema 9b: del cambio combinado

↪ En procesos reversibles, donde las variables $T$ y $p$ cambian, deducimos que en el límite $\delta Q = TdS$, y dado que también se cumple que $\delta W = pdV$, tenemos que:

$$dU = TdS - pdV$$

↪ Expresión conocida como la primera y la segunda ley combinadas. Sabiendo además que en condiciones reversibles la $T$ externa y la $p$ externa son iguales a las $T$ internas y $p$ internas.

↪ Como son todas variables de estado la expresión es válida siempre, aún en extremos de procesos irreversibles. Las igualdades $\delta Q = TdS$ y la equivalente para el trabajo sólo valen en procesos reversibles, pero su suma siempre es igual a $dU$.

# 228.- Definición 65 DeRF: relación fundamental en el equilibrio

↪ La función $S_{UV}()$ es llamada "relación fundamental" de un sistema termodinámico simple porque contiene toda la información que hace a la termodinámica del sistema, cuando este está en equilibrio.
Al no estar en equilibrio el sistema, podemos pensar que la entropía será menor que la indicada, aunque no hemos definido entropía para sistemas fuera del equilibrio.

↪ La expresión anterior no nos servirá para un sistema compuesto con subsistemas a diferentes temperaturas o presiones. Debemos tener equilibrio pleno para que la relación anterior en sistemas compuestos sea válida.
Sí, podemos calcular la entropía para un sistema compuesto dado, en equilibrio aunque no sea pleno. $S$ es la suma de las entropías de cada una sus partes, y podemos obtener una expresión, pero quedará en función de las energías internas y volúmenes de cada una de esas partes. No será $S_{UV}$, sino $S_{U_i \ldots V_i}()$.

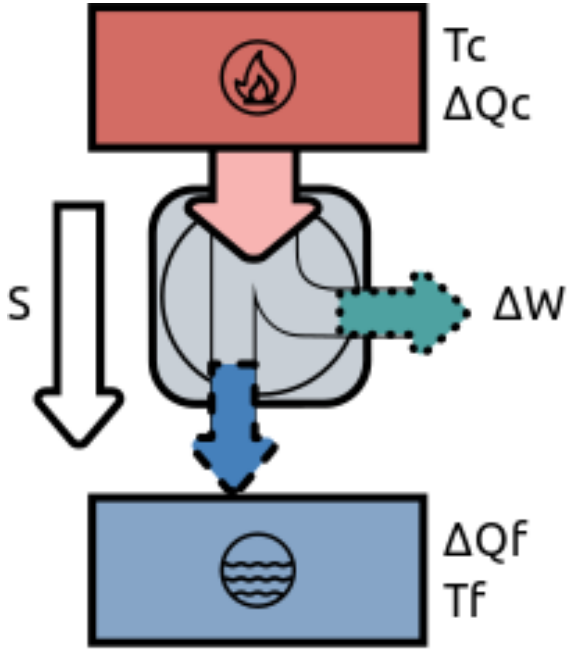
**La cuestión central es que $S_{UV}()$ nos da la entropía en el caso de que el sistema simple este en equilibrio, o uno compuesto en equilibrio pleno.**

# 229.- Definición 66 MT: máquina térmica

*Una* ***máquina térmica*** *es un sistema, que puede tomarse como dispositivo parte de una interfaz, que intercambia calor con trabajo.*

# 230.- Definición 67 MC: máquinas de Carnot

*Una* ***máquina de Carnot*** *, es una máquina térmica reversible, que sólo intercambia calor a dos temperaturas.*




$$S = \frac{\Delta Q_c}{T_c} = \frac{\Delta Q_f}{T_f}$$

Figura 38: Máquina térmica reversible de Carnot, en éste caso un motor o generador.

# 231.- Sección 6: RIRRE:RI procesos irreversibles

↪ Hemos encontrados las variables entropía y temperatura y sus vinculaciones con el calor en el marco de procesos reversibles.

↪ Veremos ahora como se comportan y como cambian en procesos irreversibles

# 232.- Teorema 10a DCC: de la desigualdad de Clausius, ciclo

Hipótesis:

1. *Teorema 1: existencia de la energía interna. Primera Ley.*
2. *Teorema 5: existencia de la entropía $S$, dada su definición y que sólo crece en sistemas aislados.*

Teorema:

$$\sum \frac{\Delta Q_i}{T_{res,i}} \leq 0$$

$T_{res,i}$ es la temperatura del reservorio $i$.

$$o \quad \oint \frac{\delta Q(T_{res})}{T_{res}} \leq 0$$

En cuyo caso podemos pensar que tenemos el calor recibido por el sistema en función de la temperatura. La cual consideramos que varía en forma continua.

# 233.- Teorema 10b: de la desigualdad de Clausius, ciclo

Demostración:

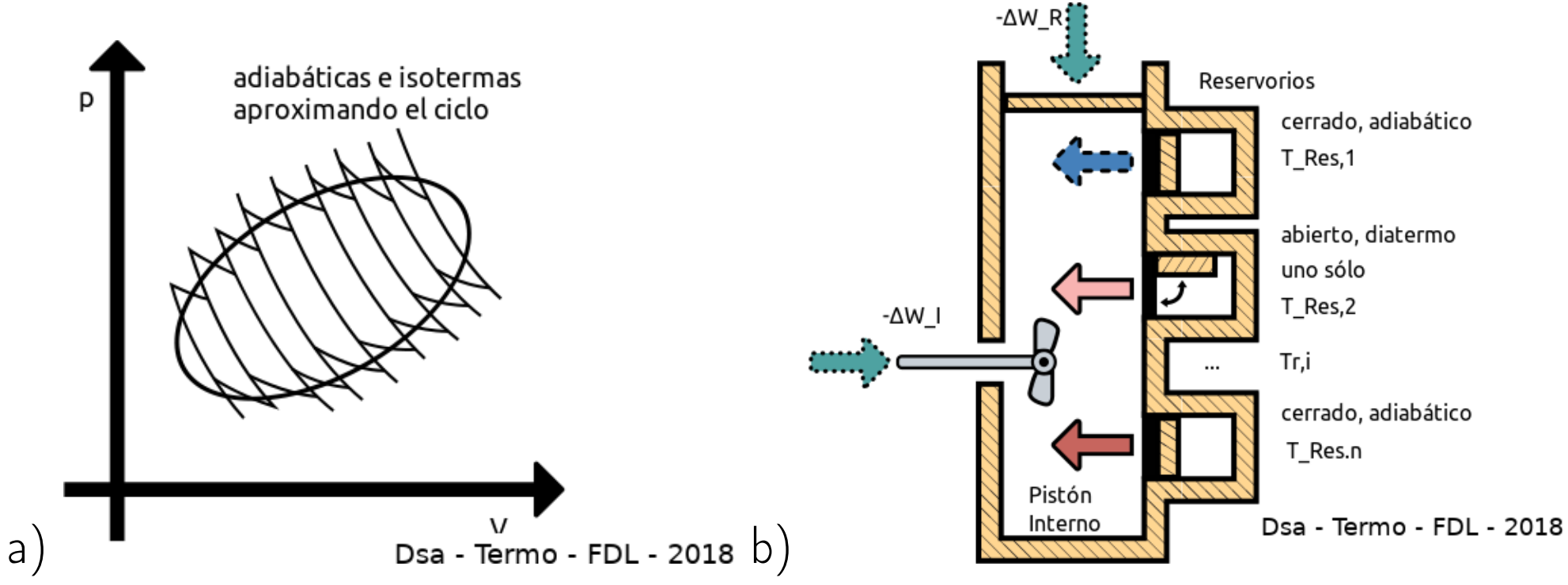



Figura 39: Desigualdad de Clausius.

En la figura, a) ciclo cualquiera dividido en isotermas y adiabáticas (en el ejemplo mediante ciclos de Carnot), Las adiabáticas atraviesan el ciclo, las isotermas son cortitas. y b) máquina con pistón interno, paletita y reservorios para ejecutar el ciclo.

Ésta página en el - INDICE

# 234.- Teorema 10c: de la desigualdad de Clausius, ciclo

Tenemos:

↪ Que aproximamos el ciclo usando adiabáticas y diatermas, para visualizar las temperaturas, calores y trabajos en cada parte en que se quiera dividir el mismo. Cuanto mas chicas las divisiones del ciclo, más precisa es la realización del mismo.

↪ Un subsistema, al que llamamos interno, con un pistón y una paletita que realiza un ciclo cualquiera.

↪ Una serie de repositorios de 1 a $n$, con temperaturas crecientes, que se van conectando uno por vez, en el órden adecuado, de acuerdo a la temperatura que corresponda en cada tramo en que se dividió el ciclo.
El único que se conecta mediante una pared diaterma fija la temperatura del sistema. El resto de los repositorios se desconecta usando paredes adiabáticas.
En los repositorios los procesos son reversibles. Podría haber resistencias en las paredes diatermas, y en tal caso la irreversibilidad se cuenta del lado del subsistema interno. La temperatura de cálculo es la del repositorio.

# 235.- Teorema 10d: de la desigualdad de Clausius, ciclo

↪ $\Delta S_{Int} = 0$, El cambio de entropía del sistema interno es cero, por desarrollar un ciclo y ser $S$ una variable de estado.

↪ Al llevar los repositorios procesos reversibles, el cambio total de entropía de todos ellos es: $\Delta S_{Res} = -\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_{Res,i}}$, tomamos como positivos los calores que entran al sistema interno.

↪ Dado que el sistema aislado puede tener procesos irreversibles y siguiendo la definición con la que construímos la entropía, $\Delta S_{Tot}$, el cambio de entropía de todo el sistema, o del universo debido a los hechos que aquí describimos, es igual o mayor que cero.

Así:

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_{Int} + \Delta S_{Res}$$
$$= -\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_{Res,i}} \geq 0, \qquad \sum \frac{\Delta Q_i}{T_{Res,i}} \leq 0$$

Que es lo que queríamos demostrar.

# 236.- Teorema 11a DCA: de la desigualdad de Clausius, abierto

Hipótesis:

1. *Teorema 10: la desigualdad de Clausius, ciclo.*

Teorema:

$$\delta Q \leq TdS$$

Demostración:

↪ Suponemos un ciclo con una parte reversible (R) que va de A a B, y otra irreversible (I) que va de B a A. Definimos $\Delta S_{BA} = \int_{AR}^{B} \frac{\delta Q}{T}$, como el salto de $S$ en el proceso reversible, parte del ciclo.

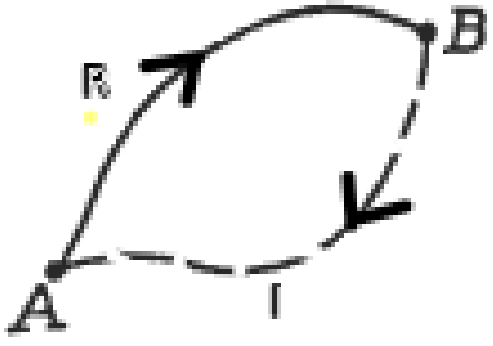



Figura 40: Desigualdad de Clausius. Dividiendo un ciclo en dos partes.

# 237.- Teorema 11b: de la desigualdad de Clausius, abierto

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{AR}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T}$$

$$= \Delta S_{BA} + \int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{BA} \leq -\int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T}, \qquad \Delta S_{BA} \geq \int_{BI}^{A} \frac{\delta Q}{T}$$

$\hookrightarrow$ Para todo proceso, y por ello vale en particular en diferenciales:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \qquad \delta Q \leq T dS$$

$\hookrightarrow$ Para un sistema aislado obtenemos que $dS \geq 0$, tal como definimos $S$.

Ésta página en el - INDICE

# 238.- Teorema 12a TPI: del trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles

Hipótesis:

1. *Teorema 9: cambio combinado.*
2. *Teorema 11: desigualdad de Clausius, abierto.*

Teorema:

$\delta W \leq pdV$

Demostración:

$\hookrightarrow$ El primer principio y la combinación de ambos valen siempre para todo tipo de proceso.

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - pdV$$

Lo que sólo vale para procesos reversibles es $\delta Q = TdS$, y $\delta W = pdV$.

Ésta página en el - INDICE

# 239.- Teorema 12b: del trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles

$\hookrightarrow$ Como vimos, en general, $\delta Q \leq TdS$ y eso implica

$$dU + \delta W = \delta Q \leq TdS$$

$$dU + \delta W \leq TdS$$

$$dU - TdS \leq -\delta W$$

$$TdS - pdV - TdS \leq -\delta W$$

$$\delta W \leq pdV$$

Ésta página en el - INDICE

# 240.- Nota 17: del trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles

**Ejemplo:** Tenemos un sistema encerrado en una caja de $V$ constante. Lo agitamos con paletitas.
El $\delta Q = 0$, pero la entropía $S$ crecerá.
En el caso de la paletita claramente $pdV$ es más que $\delta W$.
$pdV$ es cero, porque $dV$ es cero y el trabajo causado por la paletita es negativo porque entra.

$$\delta W \leq pdV$$

Ésta página en el - INDICE

# 241.- Definición 68 GE: generación de entropía, $\Delta S_g$

*Definimos una variable de proceso denominada* ***generación de entropía*** *, que nos indica el incremento de la entropía en un proceso dado*

- Como:

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

- Definimos:

$$\Delta S_g = \Delta S - \int \frac{\Delta Q}{T}, \quad o \quad \delta S_g = dS - \frac{\delta Q}{T}$$

**Ejemplo.** Tenía 4 pesos en el bolsillo, entraron 2, y ahora tengo 9. Es evidente que un mago logró crear 3 pesos en mi bolsillo.

Ésta página en el - INDICE

# 242.- Teorema 13 GS: de la generación de entropía $\Delta S_g \geq 0$

Hipótesis:

1. *Teorema 11: de la desigualdad de Clausius, abierto.*

Teorema:

$$\Delta S_g \geq 0$$

Demostración:

Como:

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

Dada la definición:

$$\Delta S_g = \Delta S - \int \frac{\Delta Q}{T}$$

Así:

$$\Delta S_g \geq 0$$

Ésta página en el - INDICE

# 243.- Sección 7: RCONCA:RI la forma de la función entropía

# 244.- Nota 18: concavidad de $S_{UV}()$ y estabilidad

Un mundo donde al comprimir un sistema elemental en forma adiabática, éste disminuya la presión, sería muy extraño. O donde al ingresarle calor, a volumen constante, su temperatura baje.

- ↪ La extrañeza no es otra cosa que la inestabilidad, porque si a un cuerpo se le trasmite calor desde otro y al recibirlo, baja su temperatura, acelerará la trasmisión del calor aumentando la diferencia de temperaturas.
- ↪ Es decir, estaríamos en un proceso con realimentación positiva, que se acelera cada vez más y que no tiende a un equilibrio. Lo que en un contexto adecuado termina violando nuestro *postulado* ***b***
- ↪ Veremos que la concavidad de $S_{UV}$ es la propiedad que refleja las cuestiones de estabilidad.
- ↪ Trabajaremos a veces con $S_{UV}()$ en dos dimensiones o variables y a veces por simplicidad nos remitiremos a la variación con una sóla variable, generalmente $S_U()$, donde $V$ se fija arbitrariamente en cualquier valor.

# 245.- Teorema 14 sc: $S_U()$, crece

Hipótesis

1. *Teorema 5: existencia de la entropía* $S$.
2. *Teorema 6: cálculo de la temperatura,* $T > 0$.
3. *Teorema 13:* $\Delta S_g \geq 0$.

Teorema:

**$S_U()$, crece.**

Demostración:

$\hookrightarrow$ Dado $\Delta S_g \geq 0$, entonces en un sistema aislado $\Delta S \geq 0$.

$\hookrightarrow$ Restringimos nuestra termodinámica a casos de $T > 0$, nuestros métodos de cálculo siempre la dan como positiva. Por lo tanto, dado que $\Delta U = T\Delta S$, $S_U()$ es creciente.

# 246.- Nota 19: sis. ele. con dos subsis. virtuales o compuesto con una pared

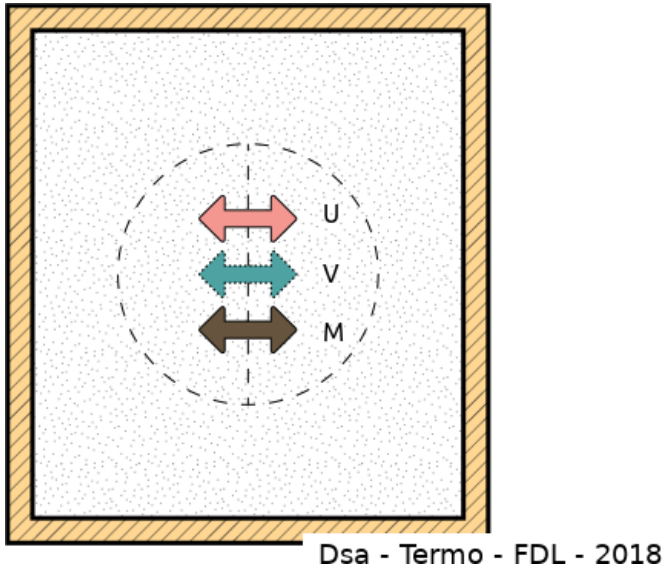



Figura 41: Subsistemas virtuales.

↪ En la figura tenemos un sistema elemental aislado, donde virtualmente separamos una porción que consideramos partida al medio, y planteamos intercambios de energía interna $U$. Podríamos plantear también intercambios de $V$ y $M$. También cambios combinados entre dos o todos ellos.

↪ Los mismos razonamientos aplican a un sistema compuesto que tenga dos sistemas elementales separados por una pared.

# 247.- Teorema 15a csu: concavidad de $S_U()$, sis. elemental

Hipótesis:

1. *Postulado* **b**.
2. *Teorema 5: existencia de la entropía* $S$.
3. *Teorema 13:* $\Delta S_g \geq 0$.

Teorema:

**En sistemas elementales $S_U()$ es cóncava.**

# 248.- Teorema 15b: concavidad de $S_U()$, sis. elemental

Demostración:
Tenemos dos subsistemas elementales idénticos en equilibrio, cada uno con una relación fundamental $S = S_{UV}()$.

- $\hookrightarrow$ Dado $\Delta S_g \geq 0$, entonces en un sistema aislado $\Delta S \geq 0$.
- $\hookrightarrow$ Realizamos exclusivamente intercambios de energía de los subsistemas, y hacemos que los $V$ permanezcan invariables. $M$ en este Resumen nunca cambia, caso contrario debiéramos trabajar con $S_{UVM}()$.
- $\hookrightarrow$ En en el equilibrio la entropía del sistema total es $S_{Tot,U}() = 2S_U()$ y la energía total es $2U$.

# 249.- Teorema 15c: concavidad de $S_U()$, sis. elemental

↪ Producimos una perturbación en el sistema, transfiriendo una cantidad de energía $\Delta U$, de un subsistema a otro (la energía total por lo tanto no cambia). La entropía total va a cambiar de valores iniciales 0 a los de desequilibrio $d$:

$$S_{Tot,0} = 2S_U(U_0)$$

$$a \quad S_{Tot,d} = S_U(U_0 + \Delta U)$$

$$+S_U(U_0 - \Delta U)$$

↪ Y vemos, a continuación, qué implica esto ante cada forma posible de $S_U()$ para descartar las imposibles.

# 250.- Teorema 15d: concavidad de $S_U()$, sis. elemental

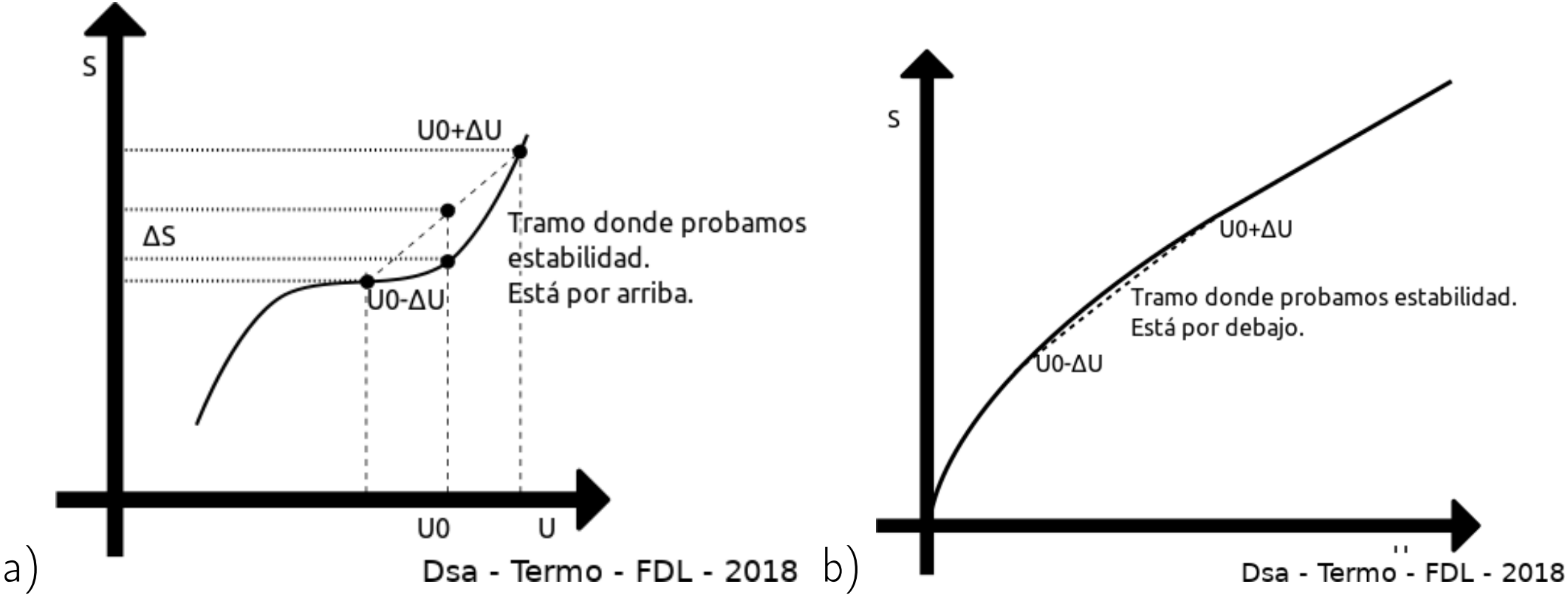



Figura 42: $S_U()$ a) Curva con zona convexa, imposible en sis. elementales. b) Curva cóncava, posible.

El caso lineal se trata con más detalle en el próximo teorema, para los sistemas simples. Dado que el caso lineal en realidad es un caso en que el sistema no es elemental, sino resulta simple.

# 251.- Teorema 15e: concavidad de $S_U()$, sis. elemental

**Convexa:** Si la relación fundamental fuera convexa en el intervalo de interés, la entropía en el sistema perturbado sería mas alta que en el sistema sin perturbar. La perturbación se consolidaría.

El sistema tendería a dividirse en dos. Aparecerían fases (ver mas adelante), dado que así aumentaría su entropía. Como estudiamos sistemas sin fases, ésta posibilidad haría al sistema no elemental. Dado que los sistemas elementales no pueden tener regiones convexas.

Por lo tanto la relación $S_U()$ de un sistema material elemental, no puede ser convexa, porque excluimos las fases.

# 252.- Teorema 15f: concavidad de $S_U()$, sis. elemental

**Lineal:** Si la relación fuese lineal, el sistema elemental estaría en equilibrio indiferente.

En efecto, la entropía sería la misma para un estado intermedio, que para una división en dos "fases" del sistema con una proporción dada de cada una. Todas las posibilidades podrían darse.

Sabemos que un sistema simple, no puede estar en equilibrio indiferente por el *postulado* ***b***. Este caso queda descartado.

**Cóncava:** Sólo queda una alternativa, que la relación $S_U()$ sea cóncava, por lo cual un sistema que en una parte aumente su energía interna y en otra la baje, disminuiría su entropía, lo cual es imposible, como ya indicamos al definir la entropía. Si un sistema tiene una fluctuación de éste tipo, retornará de inmediato, por nuestro *postulado* ***b***. Y por lo tanto el sistema es estable ante la perturbación. Una curva cóncava es la única posible.

Ésta página en el - INDICE

# 253.- Teorema 16a SF: $S_U()$ con fases

Hipótesis:

1. Teorema 15: concavidad de $S_U()$, sistema elemental.

Teorema:

**En sistemas simples $S_U()$ es convexa. Salvo en regiones donde es inexistente y se separa en dos fases, quedando en esa región una línea recta virtual.**

# 254.- Teorema 16b: $S_U()$ con fases

Demostración:
Para los sistemas simples, se agrega una posibilidad. Que a $S_U()$ le falte una región. Toda porción convexa de la curva $S_U()$ es inexistente en la realidad, porque sólo podría existir disminuyendo la entropía con respeto a la alternativa de dividirse en fases. Y sabemos que disminuir la entropía no es posible.

$\hookrightarrow$ Entonces al llegar a ese intervalo el sistema efectivamente se divide en dos fases, representada cada una por los extremos del intervalo de no existencia.
Cada una de las fases en una proporción. Si se toman valores totales del sistema, la entropía se comportaría como una línea recta.
Pero en realidad esos valores totales representan cierta proporción de cada fase, ubicadas en los extremos de la región faltante de $S_U()$.

# 255.- Teorema 16c: $S_U()$ con fases

↪ La región faltante suele responder a una curva teóricamente convexa, que como en la práctica no se concreta, por tener $S$ menor, el sistema se queda en los extremos, y aparece como lineal. Pero no hay sustancia alguna representada en esos puntos. Es un promedio ponderado de las características de los extremos.

↪ El sistema dividido sigue siendo estable, la entropía de cada fase es cóncava para un lado y no hay nada para el otro. La entropía del sistema en conjunto es lineal, pero no hay inestabilidad, porque hay una sola configuración real posible. Las propiedades de cada fase son determinadas por los extremos, y la proporción de cada fase por las condiciones de configuración del sistema.

↪ Esta es la explicación de la existencia de las fases. Un sistema con fases tiene más entropía que uno sin fases, en las mismas condiciones.

# 256.- Teorema 16d: $S_U()$ con fases

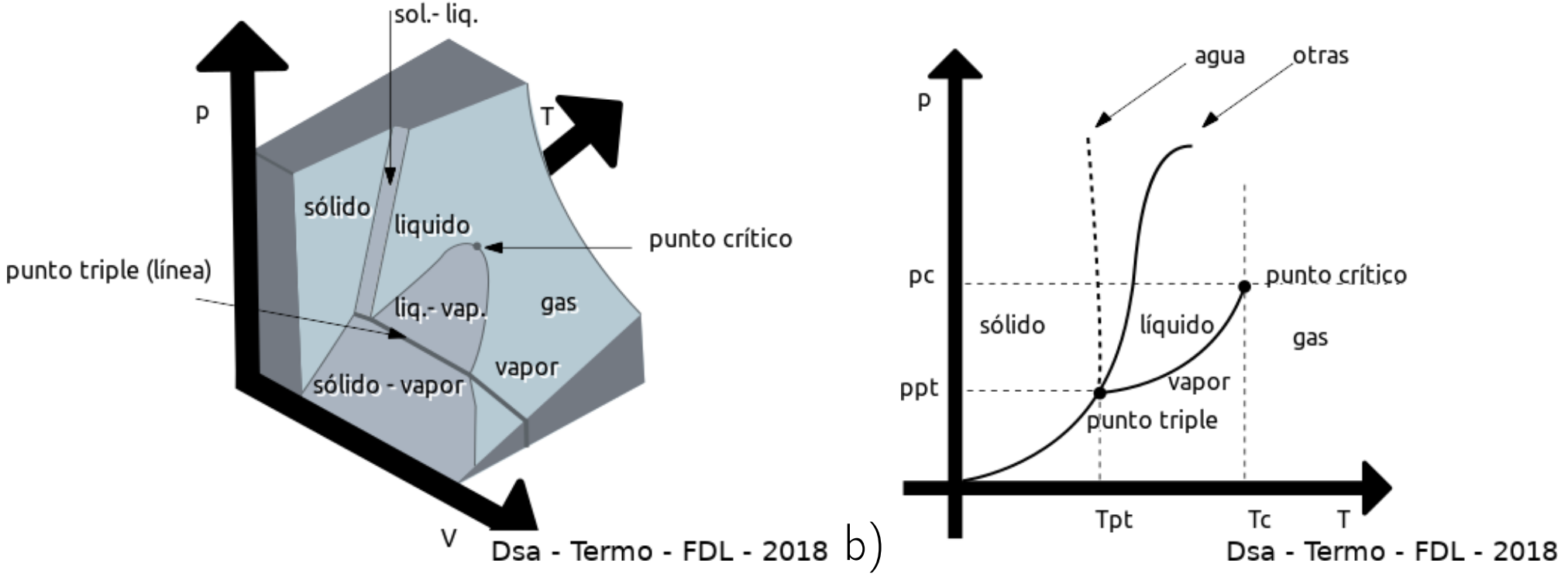



Figura 43: a) Espacio de estados de una sustancia en sus fases y combinaciones. b) Diagrama $p - T$

Las áreas de combinaciones son lineales en el gráfico $p$–$V$–$T$, y figuran como líneas frontera en la figura en un diagrama $p$–$T$.

# 257.- Teorema 17a csuv: concavidad de $S_{UV}()$, sis. elemental

Hipótesis:

1. *Postulado* ***b***.
2. *Teorema 5: existencia de la entropía* $S$.
3. *Teorema 13:* $\Delta S_g \geq 0$.

Teorema:

**En sistemas elementales $S_{UV}()$ es cóncava.**

Ésta página en el - INDICE

# 258.- Teorema 17b: concavidad de $S_{UV}()$, sis. elemental

Demostración:

↪ Dado $\Delta S_g \geq 0$, entonces en un sistema aislado $\Delta S \geq 0$.

↪ Nuestro **postulado b** indica que en sistemas simples, de los cuales los elementales son un caso particular, hay un único punto de equilibrio. Definidos los valores de las variables $U$ y $V_i$, tenemos un sólo estado posible. Entonces es un estado de equilibrio estable, dado que no hay otro estado a donde pueda ir.

↪ Podemos imaginarnos algunas formas de que un sistema simple se altere o fluctúe, en regiones virtuales, manteniendo $U$ y $V_i$.

↪ Estas fluctuaciones, si aumentan $S$ cambiarán el estado de equilibrio y quedan descartadas por nuestro postulado. Disminuir $S$ no es opción. Mantener $S$ en una fluctuación, sería una situación indiferente tampoco permitida. Las fluctuaciones o perturbaciones deben revertirse.

# 259.- Teorema 17c: concavidad de $S_{UV}()$, sis. elemental

↪ Así en un espacio de estados de equilibrio de $r + 2$ dimensiones $(S, U, V_i)$, con $i \leq r$, la condición de estabilidad global es que la hipersuperficie entropía se encuentre enteramente debajo de su familia de hiperplanos tangentes, lo cual es la definición de concavidad. Hipersuperficies e hiperplanos son superficies y planos de más de dos dimensiones embebidos en espacios de mas de tres dimensiones, como ya vimos al demostrar el Teorema de Planck.

↪ De existir zonas convexas, el sistema no será elemental, se dividirá en fases. Por ende en un sistema elemental $S_{UV}$ es cóncava.

# 260.- Nota 20a: $S()$ en sis. ais. compuestos

↪ Para sistemas compuestos la entropía es la suma de las entropías de los subsistemas simples que los componen. Así definimos la entropía.

↪ Ahora la función $S$ ya no tendrá un sólo $U$ y los $V_i$ de un sistema simple, sino que incorporará las variables de todos los subsistemas simples que integran el sistema.

↪ Según las paredes existentes, algunas de las variables $U$ y $V_i$, de un sistema simple incluído, tendrán relaciones vinculantes con las de otro sistema. Otras propiedades serán constantes.

Por ejemplo con una pared diaterma entre dos sistemas, las ganancias de $U$ de un sistema serán las pérdidas de otro.

# 261.- Nota 20b: $S()$ en sis. ais. compuestos

↪ ¿Cómo se bloquea un sistema compuesto?, bloqueando las paredes que se requiera.

↪ Muchas veces hablamos de la entropía de un sistema que cambia. Aunque sólo hemos definido la entropía de estados de equilibrio. Si bien en otros estudios se puede hablar de una entropía mas general, la forma en que lo hacemos en este Resumen es la siguiente:

- En un sistema compuesto que va cambiando mediante flujos que atraviesan sus paredes a través en el tiempo, podemos imaginarnos un proceso similar a uno cuasiestático. Bloqueamos la pared, esperamos el equilibrio, y volvemos a liberarla. Cuando esto sea posible podremos determinar la entropía, punto a punto en el proceso.

# 262.- Nota 20c: $S()$ en sis. ais. compuestos

↪ Para que sea útil a nuestro propósito, en la función entropía de un sistema compuesto, hay que reemplazar algunas de las variables por sus relaciones, y tomar nota de lo que queda constante.
Para lo que sigue podemos pensar $S$ como una función de lo que realmente pueda cambiar.

↪ Pensamos en sistemas compuestos formados de sistemas simples y dispositivos del tipo mecánico, eléctricos, etc. con entropía cero. La entropía total es la suma entonces de la entropía de los sistemas simples.

# 263.- Nota 20e: $S()$ en sis. ais. compuestos

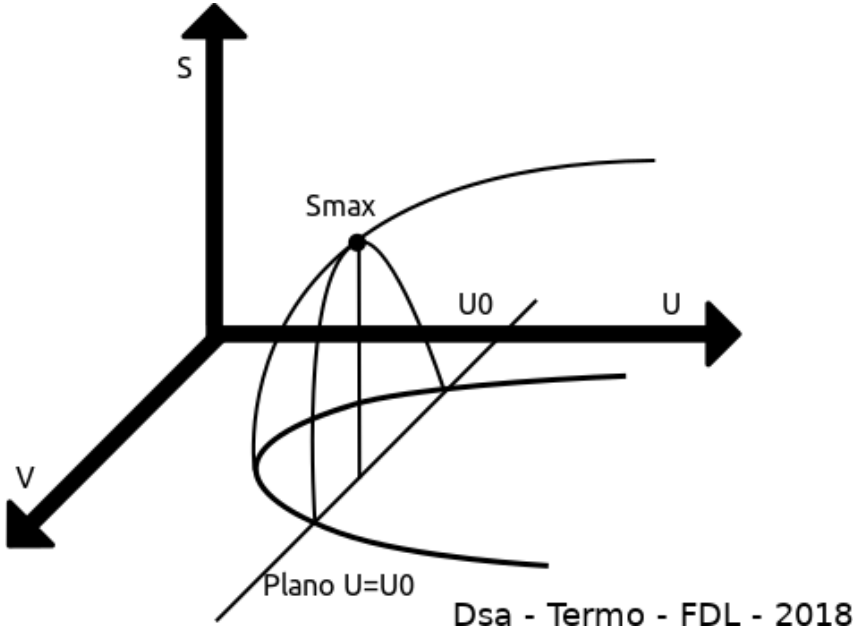



Figura 44: $S_V(V_i)$ máxima en sistemas compuestos aislados.

En la figura el estado de equilibrio estable, con la entropía máxima, para la línea con $U$ constante.

↪ La función menos entropía, en sistemas aislados compuestos, es apropiada para reemplazar a la altura de los sistemas mecánicos, en las metáforas sobre estabilidad de los sistemas térmicos.

Ésta página en el - INDICE

# 264.- Teorema 18a TUV: $T_{UV}()$ es creciente en $U$ a $V$ constante.

Hipotesis:

1. *Teorema 6: cálculo de la temperatura,* $T > 0$.
2. *Teorema 17: concavidad de* $S_{UV}()$*, sistema elemental.*

Teorema:

**Si ingresa calor a un sistema, y no entra ni sale trabajo, aumenta su temperatura.**

Ésta página en el - INDICE

# 265.- Teorema 18b: $T_{UV}()$ es creciente en $U$ a $V$ constante.

Demostración:

- ↪ Mantenemos constante $V$, o sea $dV = 0$ y aumentamos $U$, o sea $dU > 0$. En estas condiciones ingresa calor $dU > 0$ y no entra ni sale trabajo, $dV = 0$.
- ↪ Como $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$
  Vemos que $S$ aumenta con $U$, siempre $T > 0$.
- ↪ Pero por la concavidad, y ya usando $\Delta$ y no un diferencial para las variables que cambian, $S$ debe aumentar menos que la recta tangente, con $\Delta U$ crecientes.
- ↪ Entonces $\frac{1}{T}$ debe decrecer con $U$, y dado que $T > 0$, $T$ debe crecer con relación a $U$ a $V$ constante.

Lo cual es absolutamente razonable y de sentido común. Si uno ingresa calor a un sistema sin realizar otra acción, su temperatura aumenta.

# 266.- Teorema 18c: $T_{UV}()$ es creciente en $U$ a $V$ constante.

Podemos tentativamente dibujar una función $S_U()$ posible.

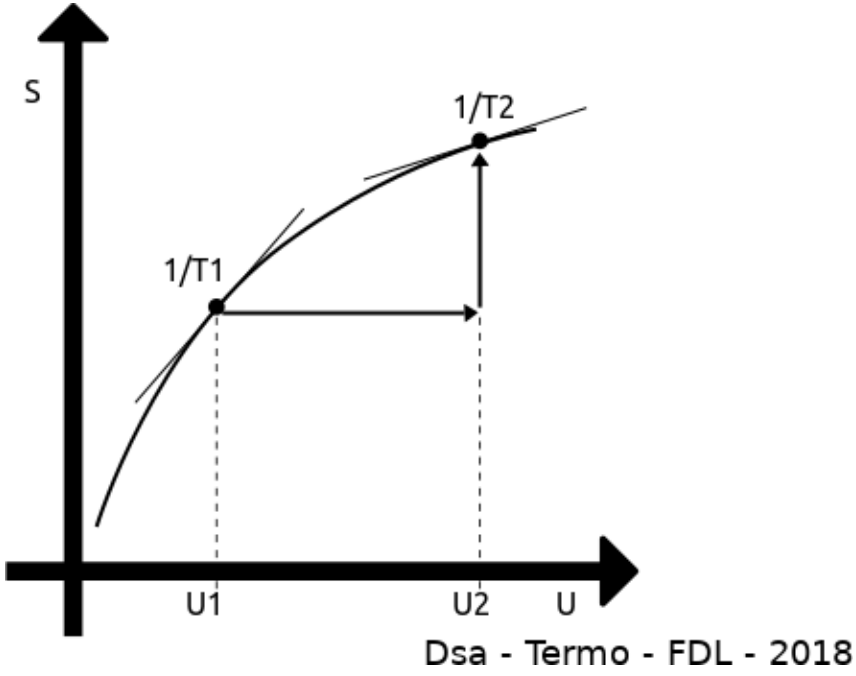



Figura 45: $S_U()$ a un volumen cualquiera.

La figura muestra en dos puntos, líneas tangentes, cuya pendiente es $\frac{1}{T}$, $T_2 > T_1$ $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$. No hay trabajo, dado que $V = cte.$. Usando diferenciales, $dU = \delta Q$. Como $\delta Q = TdS$, $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}$, la inversa de la temperatura es la tangente a curva.

Ésta página en el - INDICE

# 267.- Teorema 19a PVS: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.

Hipotesis:

1. *Teorema 6: cálculo de la temperatura,* $T > 0$.
2. *Teorema 17: concavidad de* $S_{UV}()$, *sistema elemental.*

Teorema:

**Si egresa trabajo de un sistema, por medio de un pistón, y no entra ni sale calor, disminuye su presión.**

Demostración:

↪ En el plano tangente a $S_{UV}()$ si mantenemos constante $S$, con $dS = 0$, y aumentamos $V$, $dV > 0$, egresa trabajo y no entra ni sale calor.

↪ Como $dU = TdS - pdV$, al ser $dS$ cero, $dU = -pdV$.

↪ Pero por la concavidad; y ya usando un $\Delta$ y no un diferencial para las variables; $\Delta U + p\Delta V$ debe decrecer, dado que la relación no es una recta, es cóncava. Manteniendo los valores de $\Delta U$ y $\Delta V$, en la misma relación que los diferenciales $dU$ y $dV$. Entonces $p$ debe decrecer al aumentar el volumen.

# 268.- Teorema 19b: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.

Lo cual es absolutamente razonable y de sentido común. Si uno agranda el volumen de un sistema, sin otro efecto involucrado (calor), su presión baja, si uno lo achica, lo comprime. Su presión aumenta.

# 269.- Teorema 19c: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.

Supongamos que $U = 1$, $V = 1$ y $p = 1$.
Cambiamos $V$ en $dV = 0{,}1$. Para que $dS = 0$, en la línea recta tangente a $S_{UV}()$, representada por $TdS = 0 = dU + pdV$ debemos cambiar $U$ en $dU = -pdV = -0{,}1$.
Ahora, si cambiamos $V$ en un valor mayor de $\Delta V = 0{,}5$, para que $\Delta S = 0$, sobre la recta, debemos cambiar $U$ en $\Delta U = -0{,}5$.
Pero sabemos que no es una recta, porque la función $S$ es cóncava.
Entonces en realidad la suma debe ser menor, por ejemplo, supongamos que disminuye a $-0{,}2$.
La única forma de que esto pase es que $p$ cambie.

Ésta página en el - INDICE

# 270.- Teorema 19d: $p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante.

Entonces si $\Delta V = 0{,}5$, y $\Delta U = -0{,}5$ y la suma cae en 0,2;

$$-0{,}2 = -0{,}5 + 0{,}5\,p; \qquad p = \frac{0{,}3}{0{,}5} = \frac{3}{5},$$

$p$ pasa de 1 a $\frac{3}{5}$.
Es decir $p$ se achica con $V$ a $S$ constante.

# 271.- Nota 21a: Principio de Le Chatelier

Los dos últimos teoremas se conocen como el Principio de Le Chatelier, y están vinculados con la estabilidad de los sistemas y la concavidad de $S_{UV}()$. En la próxima sección complementamos la idea.

$\hookrightarrow$ Existe además un principio conocido como Le Chatelier–Brown, que se aplica a cambios indirectos y a procesos dinámicos. No lo veremos.

Ésta página en el - INDICE

# 272.- Sección 8: RISF:RI esfuerzos, equilibrio y entropía

# 273.- Nota 22a: teorema cero de la termodinámica

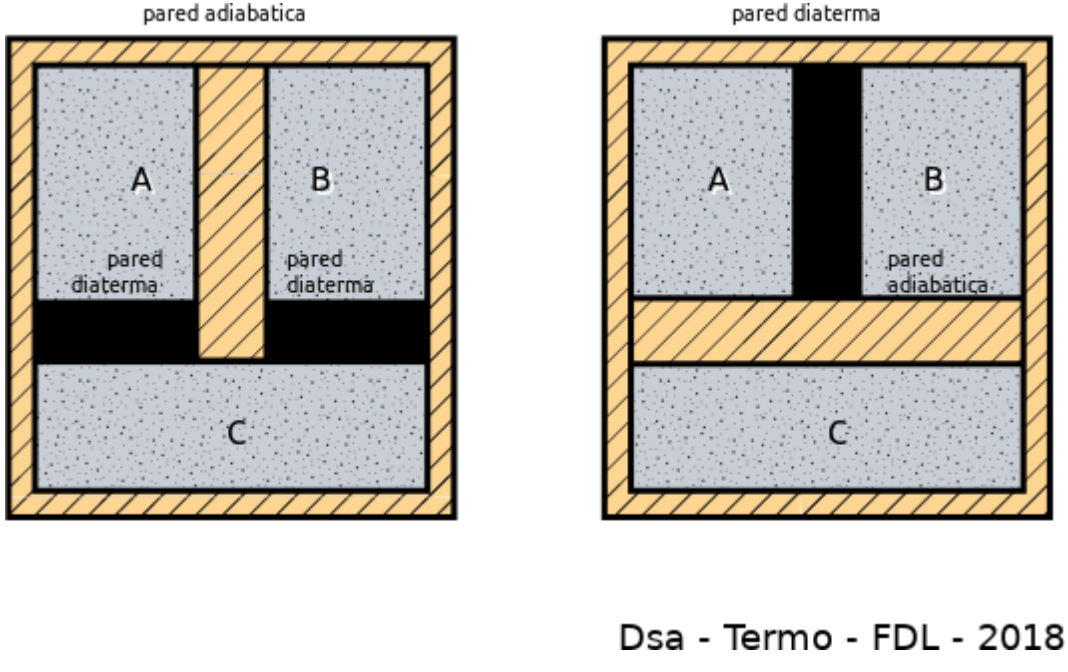



Figura 46: Teorema cero de la termodinámica.

El, para nosotros teorema cero, más conocido como principio cero de la termodinámica, establece que si un subsistema A está en equilibrio térmico con un subsistema C, y este subsistema C está en equilibrio térmico con otro subsistema B, entonces los subsistemas A y B están en equilibrio térmico entre sí.

# 274.- Nota 22b: teorema cero de la termodinámica

↪ Se podría demostrar a partir del mismo, como se hace en otras presentaciones de la termodinámica, que los estados en equilibrio de un tipo, comparten el valor de una variable. Así se suele plantear la existencia del equilibrio térmico. Y la existencia de la variable temperatura.

↪ No es necesario, en este Resumen, usar el teorema cero como postulado, para construir nuestra termodinámica, pues podemos probar la existencia de esfuerzos, vinculados a las paredes, directamente de nuestros postulados. Y con estas variables podemos demostrar que se cumple el "teorema cero".

Ésta página en el - INDICE

# 275.- Teorema 20a CTE: teorema cero de la termodinámica

Hipótesis:

1. *Postulado* ***a***.
2. *Postulado* ***d***.
3. *Teorema 4: segunda ley:* $T$, $\Delta S$ *y* $\Delta Q$
4. *Teorema 8: de la presión* ***p***

Teorema:

**Si dos subsistemas están en equilibrio parcial, de uno o varios tipos, con un tercero, están en equilibrio parcial, entre sí, para esos tipos.**

Corolario:

**Las variables de esfuerzo, son iguales en todos los subsistemas separados por paredes de equilibrio, y en todo el seno de un sistema simple, en el equilibrio, pensando en subsistemas virtuales en su interior.**

# 276.- Teorema 20b: teorema cero de la termodinámica

Demostración:

- **Dominios adiabáticos.**

  ↪ Podemos seguir la definición del pistón, y ver el "teorema de la presión". De cada lado de un pistón, hay fuerzas. Sólo si la resultante es cero, el pistón podrá estar en equilibrio, caso contrario habrá aceleración.

  ↪ Y las fuerzas son variables que en todos los dominios adiabáticos aparecen de una u otra forma en la fórmula del trabajo, acompañando el desplazamiento.

  ↪ Y definimos esfuerzo de ésta forma. Los esfuerzos, en el equilibrio parcial, deben ser iguales a ambos lados de una pared móvil, para cada dominio.

- **Dominio térmico,**

  ↪ Definimos la temperatura como una variable compartida por subsistemas, a ambos lados de una pared diaterma, en equilibrio térmico.

Ésta página en el - INDICE

# 277.- Teorema 20c: teorema cero de la termodinámica

Para todos los dominios, si varios subsistemas están en equilibrio parcial, compartirán el valor de la variable de equilibrio. A ambos lados de una pared de cada tipo de equilibrio, serán iguales.
Este teorema es en realidad una reexpresión de ideas que ya fueron probadas.

# 278.- Teorema 21a SGIUV: $S_g$ en intercambio de $V$ y $U$

Hipótesis:

1. *Teorema 9: del cambio combinado.*

Teorema:

**La generación de entropía ante un intercambio de $V$ y $U$ entre dos subsistemas simples es:**

$$\delta S_g = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1$$

Ésta página en el - INDICE

# 279.- Teorema 21b: $S_g$ en intercambio de $V$ y $U$

Demostración:
Despejamos $dS$ del "cambio combinado", es decir del primer y segundo principio combinados en su forma diferencial: $dU = TdS - pdV$. Expresamos $dS$ en dos subsistemas que son parte de un sistema compuesto aislado, que intercambian volumen y energía interna, sin patinaje, entre sí:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2$$

Identificamos los cambios y dado que no hay patinaje, sabemos que cumplen:

$$dU_1 = -dU_2, \qquad dV_1 = -dV_2$$

Nota: $dU$, $dV$ y $dS$ están relacionados, pero dos de ellos se pueden variar en forma independiente.

# 280.- Teorema 21c: $S_g$ en intercambio de $V$ y $U$

Entonces:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = -\frac{1}{T_2} dU_1 - \frac{p_2}{T_2} dV_1$$

así, la suma de $dS_1 + dS_2 = dS$, es el cambio total de la entropía de un sistema aislado. Si el proceso fuera reversible seria 0. Caso contrario, dado que no hay flujos de calor, o sea de entropía, externos, porque el sistema esta aislado, el cambio es la generación de entropía $\delta S_g = dS - \frac{\delta Q}{T} = dS$, así:

$$\delta S_g = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1$$

# 281.- Teorema 22a PSC: cuando pueda, la entropía crecerá

↪ Veremos la relación entre el equilibrio, el valor de las variables de equilibrio y el crecimiento de la entropía. En sistemas simples, y en compuestos. **En todos los casos hablamos de sistemas aislados.**

↪ Ya hemos visto que si se produce un cambio, la entropía no decrecerá, ahora afirmamos, además, que cuando pueda hacerlo la entropía crecerá. Como veremos, los únicos cambios que no aumentan la entropía se dan en sistemas compuestos con equilibrio indiferente.

↪ Muchas veces hablamos de procesos de entropía creciente, pero definimos la entropía sólo en estados de equilibrio. Así debemos pensar que el proceso o bien se detiene o lo imaginamos detenido un instante, a los efectos de determinar la entropía, y luego continúa. Esto se puede hacer, por ejemplo, poniendo bloqueos intermitentemente. Es difícil pensar en procesos cuasiestáticos pues son procesos en sistemas aislados, a los que a lo sumo se les pone y saca bloqueos.

↪ En relación a los sistemas simples, para estudiar el cambio de entropía, nos referiremos a sistemas con subsistemas virtuales, mas allá que existán otros procesos que tienden al equilibrio que no los involucran.

Ésta página en el - INDICE

# 282.- Teorema 22b: cuando pueda, la entropía crecerá

Hipotesis:

1. *Postulados* ***a***.
2. *Postulados* ***d***.
3. *Teorema 13: de la generación de entropía* $\Delta S_g \geq 0$.
4. *Teorema 20: teorema cero de la termodinámica.*
5. *Teorema 21:* $S_g$ *en intercambio de* $V$ *y* $U$.

Teorema:

- **En sistemas aislados, cuando pueda hacerlo, la entropía crecerá y los sistemas llegarán al equilibrio, donde la entropía es máxima.**

Ésta página en el - INDICE

# 283.- Teorema 22c: cuando pueda, la entropía crecerá

Corolario:

- **En sistemas compuestos con procesos reversibles, hay un conjunto continuo de puntos de equilibrio indiferente, todos con la misma entropía máxima.**
  O sea, una región en el espacio de estados, continua, con todos sus puntos con la misma entropía, mayor que la de otros puntos.
- **El sistema llega a este conjunto y puede detenerse en un punto o desplazarse por el conjunto, con inercia.**
  Si llega a un punto puede deternerse, o si llega con velocidad y el sistema tiene masa, o sea inercia, seguirá moviendose. Indefinidamente si no hay resistencia dinámica.

# 284.- Teorema 22d: cuando pueda, la entropía crecerá

Como hablamos de sistemas aislados ninguna variable de pared externa cambia. Todas sus variables adiabáticas de desplazamiento, y la variable de desplazamiento térmica o energía interna, son constantes.

Demostración:

↪ Ya vimos que en los sistemas aislados, de acuerdo a las hipótesis, se llega al equilibrio:

- si son simples, por el *(postulado **b**)*.
- si son compuestos, se llega al equilibrio parcial según las paredes que separen los sistemas simples que los componen *(postulados **a**, y **d**)*, **pero no necesariamente al equilibrio, según veremos.**
- la generación de entropía no puede ser negativa *(Teorema 13: "de la generación de entropía $\Delta S_g \geq 0$" )*.
- las variables de esfuerzo en los subsistemas en el equilibrio son iguales *(Teorema 20: "teorema cero de la termodinámica")*.
- la generación de entropia es cero cuando los esfuerzos son iguales *(Teorema 21: "$S_g$ en intercambio de $V$ y $U$")*.

# 285.- Teorema 22e: cuando pueda, la entropía crecerá

Un sistema puede tener las variables de equilibrio de pared, en sus subsistemas conectados por dichas paredes:

- Distintas. No hay equilibrio:

  ↪ Siempre que sean diferentes la entropía será menor que el estado con variables iguales.

  ↪ En este proceso la entropía crecerá:

  - Hasta llegar al equilibrio, consista éste en un punto, o en un conjunto continuo de puntos. En ambos casos dejará de crecer.
  - En forma indefinida en el caso infinito (ver siguientes ejemplos).

  ↪ Hablamos de sistemas aislados, así que no incluímos aquí estados estacionarios o fuera del equilibrio sostenidos desde afuera.

# 286.- Teorema 22f: cuando pueda, la entropía crecerá

- Distintas (continuación):

**Ejemplos:**

- Sistemas no cíclicos, que nunca llegan a un equilibrio, como un tubo infinito en el vacio con un gas bajo un pistón cuya tapa se aleja indefinidamente. Si hay un tope, se aleja hasta llegar al mismo.
  Es el caso de un gas ideal que se expande en forma libre, o de a saltos, por una isoterma aumentando su entropía en cada salto.
  Isoterma porque el subsistema conserva la energía y la energía interna sólo depende de la temperatura en un gas ideal.
  Las isotermas, a medida que aumenta el volumen, cruzan adiabáticas de entropía creciente.

# 287.- Teorema 22h: cuando pueda, la entropía crecerá

- Iguales. Los sistemas:
  - Simples. Estan en el único estado de equilibrio posible, por ende estable.
  - Compuestos. Es posible que:
    - No tengan flujos y esten detenidos, en un estado de equilibrio estable y único.
    - Estén en un estado de equilibrio indiferente. Moviendose con flujos o detenido sin flujos. **Cuando se está moviendo estamos en el caso en que hay equilibrio parcial pero no equilibrio.**
    - No incluiremos aquí estados estacionarios con flujos externos porque hablamos de sistemas aislados.

# 288.- Teorema 22i: cuando pueda, la entropía crecerá

- Iguales, caso de sistemas compuestos, con un conjunto continuo de puntos de equilibrio (continuación):
  Estos casos tienen un conjunto continuo de estados de equilibrio, todos con el mismo valor de entropía, y todos con las variables de esfuerzo, en sus subsistemas, iguales entre sí.

↪ Si el proceso se desarrolla en forma similar a un proceso cuasiestático podrá, en forma teórica, ser reversible.

↪ La entropía en este caso será constante a través del tiempo. En un máximo con relación a estados fuera de éste equilibrio.

↪ Podemos encontrar casos donde el sistema esté detenido en un punto, o circule por su inercia entre los diferentes estados con la misma entropía.

↪ Podemos encontrar casos donde todas las variables de esfuerzo:

- Van cambiando sincrónicamente en el sistema. O sea siempre valen lo mismo entre sí, pero momento a momento todas cambian a la vez.
- Siempre valen lo mismo, en todos los momentos, todas iguales.

# 289.- Teorema 22j: cuando pueda, la entropía crecerá

- Iguales, compuestos, conjunto continuo de equilibrio (continuación)

**Ejemplos que pueden tener movimiento:**

- Un par de sistemas simples conteniendo agua y hielo, separados por una pared diaterma. La cantidad total de agua es constante, y la de hielo también en el sistema compuesto. Pero estas cantidades en cada subsistema pueden variar. Este sistema no tiene inercia (dominio térmico), puede sostener flujos, pero no seguirá haciéndolo, donde se lo deja de impulsar se queda quieto. Para impulsar este proceso hay que adicionar mecanismos adicionales.
- La "trasmisión reversible de calor", presentada en la sección "entropía y temperatura", con dos pistones separados por una pared diaterma, y un medidor de temperatura incrustado en la misma. No tiene inercia. Donde se lo suelta queda.

# 290.- Teorema 22j: cuando pueda, la entropía crecerá

- Iguales, compuestos, con un conjunto continuo de puntos de equilibrio (continuación)

  - Un pistón con un mecanismo reversible que llamamos "mecanismo indiferente", que ingresa o egresa trabajo a un subsistema. Este sistema con un mecanismo en el dominio mecánico, tiene inercia. Si comienza a moverse, continurá haciéndolo.
  - Una bola, en una mesa de billar, en el vacio. Puede estar quieta o moviéndose sin parar nunca.
  - Un planeta girando alrededor de su sol. Hay inercia, combinada con las fuerzas centrales del sol.

# 291.- Teorema 23a FE: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius

Hipótesis

1. *Teorema 18:* $T_{UV}()$ *es creciente en* $U$ *a* $V$ *constante.*
2. *Teorema 19:* $p_{VS}()$ *es decreciente en* $V$ *a* $S$ *constante.*
3. *Teorema 21:* $S_g$ *en intercambio de V y U.*
4. *Teorema 22: cuando pueda la entropía crecerá.*

Teorema:

Pensamos en un sistema aislado con dos subsistemas conectados mediante una pared de equilibrio, así:

- **los flujos, si sólo dependen de los esfuerzos de su pared de equilibrio y sin mediar otros dispositivos, sólo avanzan en el sentido de igualar los esfuerzos.**

Ésta página en el - INDICE

# 292.- Teorema 23b: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius

Corolario:

- **El calor fluye sólo desde una temperatura mayor a una menor.**
  Lo que se conoce como primer enunciado de Clausius de la segunda ley.
  Hay un flujo de $U$, el que tomamos como desplazamiento de la pared diaterma.
- **El trabajo solo fluye desde mayores a menores presiones.**
  Esto último, en realidad, es una ley de la mecánica, o del dominio adiabático en cuestión, que se refleja en la termodinámica. El flujo de $V$ que tomamos como deplazamiento de la pared movil es contrario al flujo de trabajo.

Este teorema es en realidad una reescritura de ideas que ya fueron probadas, donde se muestra con más detalle los aspectos involucrados.

# 293.- Teorema 23c: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius

Demostración:

- Apenas exista una diferencia de esfuerzos, entre subsistemas conectados por paredes diatermas, adiabáticas móviles, o virtuales, habrá un flujo, con su generación de entropía asociada, dado que la entropía puede crecer, lo hará mediante esos flujos.
  Aplicando el teorema: "$T_{UV}()$ es creciente en $U$ a $V$ constante" y "$p_{VS}()$ es decreciente en $V$ a $S$ constante", los flujos tienen a disminuir las diferencias y finalmente igualar las temperaturas y presiones.
- En $\delta S_g = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1$. Como ambas variables $dU$ y $dV$, pueden cambiarse en forma independiente

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \geq 0$$

$$y \quad \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) \geq 0$$

# 294.- Teorema 23d: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius

↪ Así $T_2 \geq T1$ y el calor entra al sistema con menos temperatura. La temperatura mas baja sube, y la mas alta baja.

↪ Consideremos para el enunciado de Clausius, como reafirmación de lo anterior, una pared diaterma con resistencia. Sale calor $Q_C$ de un reservorio caliente a $T_C$ y entra calor frío $Q_F$ a $T_F$ a otro reservorio, desde la otra punta de la resistencia. Los calores son iguales por la primera ley.

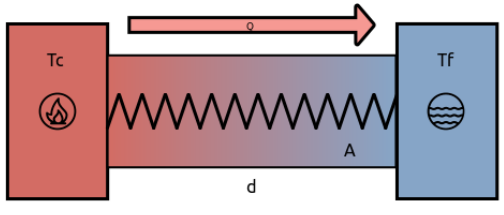
↪ Por lo tanto la creación de entropía es:

$$\Delta S_g = \frac{\Delta Q_F}{T_F} - \frac{\Delta Q_C}{T_C}, \qquad = \Delta Q \left( \frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right)$$

↪ Nuevamente, para que la creación sea positiva $T_C > T_F$, demostrando el corolario.

Ésta página en el - INDICE

# 295.- Teorema 23e: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius




Dsa - Termo - FDL - 2018

Figura 47: Resistencia térmica.

Ésta página en el - INDICE

# 296.- Teorema 23f: flujos para el equilibrio, en. 1 de Clausius

↪ El mismo razonamiento aplica a todos los esfuerzos, o sea también a las presiones generalizadas. En ese caso el volumen se desplaza hacia las menores presiones, pero mayor volumen implica menos presión. Es decir si bien el flujo de volumen va de menos a más esfuerzo, el ingreso de volumen, baja la presión. Son dos fenómenos con sentido diferente al de la temperatura, pero que en conjunto llevan al mismo comportamiento.

Ésta página en el - INDICE

# 297.- Nota 23a: Principio de Le Chatelier, re–explicado

↪ Juntando la última demostración, y la presentación del Principio de Le Chatelier, se muestra que un proceso inducido por una desviación de un equilibrio original, va hacia un equilibrio en el sentido del equilibrio original, restaurándolo parcialmente y "reduciendo" la perturbación.

Ésta página en el - INDICE

# 298.- Sección 9: RLEYES:RI leyes y balances

# 299.- Nota 24: 3 leyes

↪ A partir de 5 postulados conceptuales construimos 3 variables y 3 leyes numéricas.

↪ Estas leyes permiten su uso para realizar cálculos en todo tipo de procesos en sistemas materiales.

↪ De las leyes también se pueden demostrar los postulados.

Ésta página en el - INDICE

# 300.- Nota 25: ley 1

- Existe la variable de estado y la función energía interna $U$, de los estados del sistema.
- En condiciones no adiabáticas, en el dominio térmico, la diferencia entre el cambio de energía interna y el trabajo, se define como calor $\Delta Q$, entonces:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

- Se define la energía en general $E$, para un sistema, como:
  - Una variable de estado con conservación local.
  - La suma de las energías en cada dominio, de las cuales la energía interna $U$ es la del dominio térmico.
  - Una variable cuyo valor, en cada dominio, se determina haciendo que el subsistema intercambie trabajo en forma adiabática con subsistemas mecánicos y así calculando el cambio de energía, para cada estado.

Ésta página en el - INDICE

# 301.- Nota 26a: ley 2

- Existe la variable de estado, y la función entropía $S$; balanceable localmente; que vale lo mismo en estados que pueden ser recorridos en forma reversible, en procesos adiabáticos.
- Nunca se achica en sistemas aislados, y crece hasta el máximo valor posible llegando en su caso al equilibrio. La generación de entropía es siempre positiva o cero.

# 302.- Nota 26b: ley 2

Los desplazamientos ocurren de forma de igualar las diferencias de los esfuerzos entre subsistemas. Las variables de esfuerzo son iguales en los equilibrios parciales y en los equilibrios de sistemas simples. Si son diferentes, el sistema compuesto, incrementando su entropía, llega al equilibrio igualándolas. Así:

- **Dominio térmico:** La temperatura, que es mayor que cero $T > 0$, es la variable de estado de esfuerzo de las paredes diatermas, indicativa del equilibrio parcial térmico. Asumimos que la energía interna es la variable de desplazamiento. El calor, si no hay trabajo involucrado, va de los subsistemas con mayor temperatura a los de menos. En estas condiciones el subsistema que recibe calor aumenta su temperatura.
- **Dominios adiabáticos:** La presión es la variable de estado de esfuerzo de las paredes adibáticas móviles, indicativa del equilibrio parcial. El volumen la variable de desplazamiento. El trabajo realizado por un pistón, si no hay calor involucrado, va de los subsistemas con mayor presión a los de menos. En estas condiciones el subsistema que recibe el trabajo y disminuye su volumen aumenta su presión.

# 303.- Nota 26c: ley 2

↪ Para recorrer estados que conservan la entropía, estos deben ser estados de equilibrio indiferente, puntos cuya entropía son iguales entre sí y máximos con relación a otros estados posibles.

↪ La función $S_{UV}()$ es cóncava para sistemas simples.

↪ Si a un subsistema se le introduce calor en forma reversible a una temperatura $T$, el cambio de entropía es:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

↪ La combinación de las dos primeras leyes da:

$$dU = TdS - pdV$$

↪ Se cumple que:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

y: $\Delta Q \leq T\Delta S$, junto a $\Delta W \leq p\Delta V$.

# 304.- Nota 27: ley 3

Cuando la entropía tiende a cero, la temperatura tiende a cero.

↪ Esta ley es copia fiel del *postulado* **e,** el quinto, y no la hemos usado en ningún momento en nuestro Resumen.

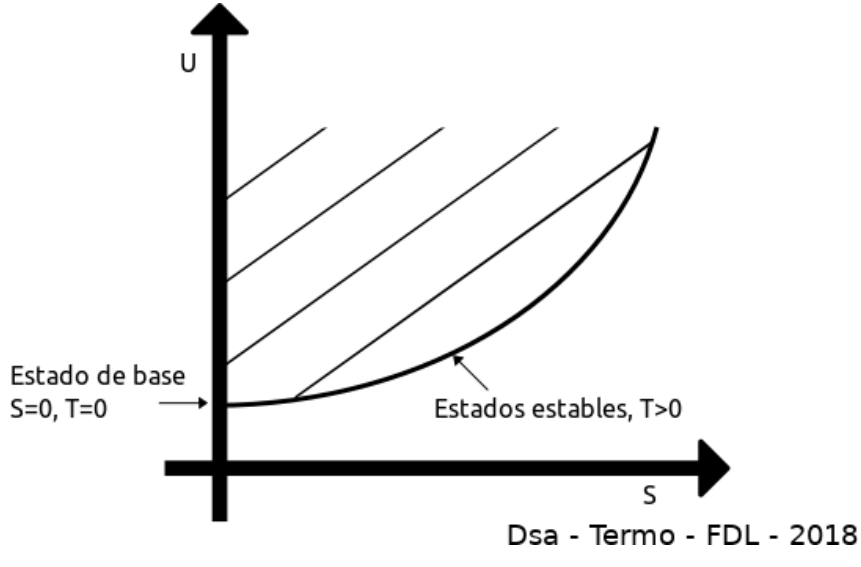



Figura 48: Entropía 0, temperatura 0.

La figura muestra la forma habitual de $U_S()$ a un volumen dado. La temperatura es la pendiente de la curva $U_S()$. Cerca de $S = 0$, es horizontal, o sea $T = 0$.

# 305.- Nota 28a: balances en sistemas cerrados

En las definiciones presentamos el concepto de balance.

↪ La masa o los moles y las dos principales variables extensivas de la termodinámica: energía y entropía, están vinculadas al concepto de balance local. Así, podemos estudiar sus cambios, sus entradas y salidas, sus generaciones y destrucciones, en todos los lugares donde están presentes.

↪ No estudiamos sistemas abiertos, sólo cerrados, así que la masa y los moles, en este Resumen, son constantes.
No entra ni sale masa en los sistemas que estudiamos. Tampoco vemos reacciones químicas, así que no necesitamos balancear los moles de diversas sustancias.

# 306.- Nota 28b: balances en sistemas cerrados

↪ Para que las irreversibilidades queden adentro del sistema, en las ecuaciones de balance, se indica que el punto de ingreso de calor al mismo tenga la misma temperatura que el ambiente, $T_A$.

↪ Suelen usarse tres ecuaciones de balance en termodinámica: Masa, Energía, y Entropía; en Mecánica de Fluidos se le agregan las de Momentos (son 3 para las 3 dimensiones), y si tenemos diversos componentes químicos las de balance especie por especie, reacciones químicas y las de difusión.

# 307.- Nota 28c: balances en sistemas cerrados

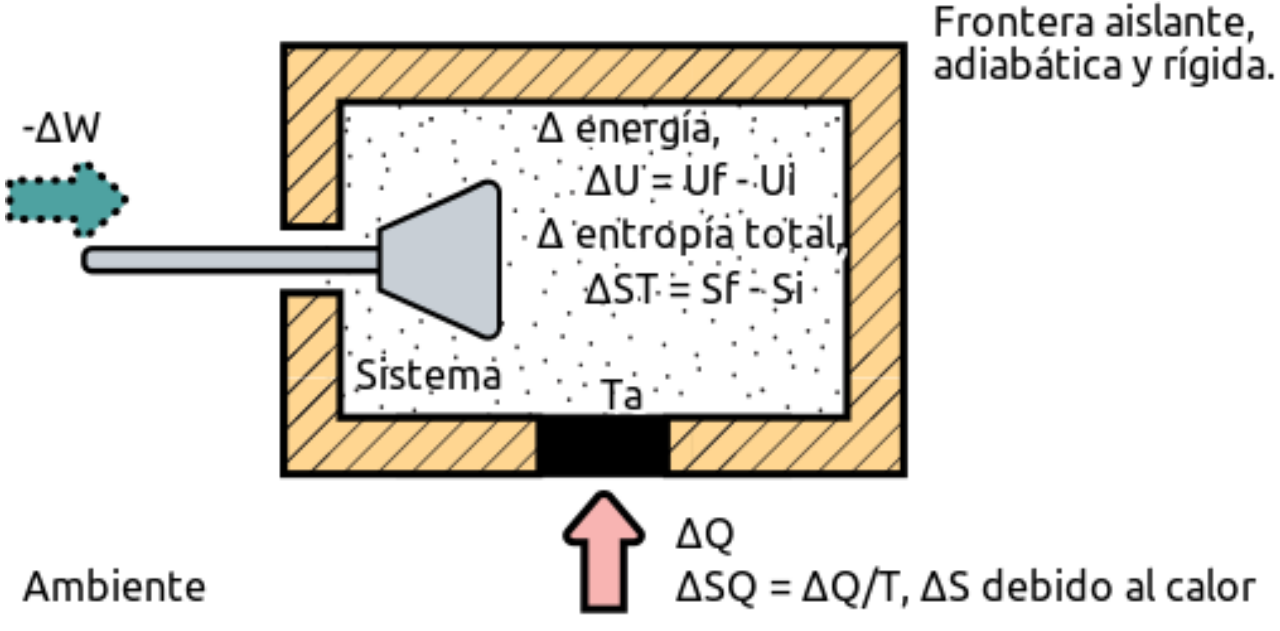



Figura 49: Sistema cerrado en análisis, con pared diaterma y turbina.

Ésta página en el - INDICE

# 308.- Nota 28d: balances en sistemas cerrados

Los balances globales:

$$\Delta M = 0$$

$$\Delta U = \overrightarrow{\Delta Q} - \overrightarrow{\Delta W}$$

$$\Delta S = \frac{\overrightarrow{\Delta Q}}{T_a} + \Delta S_g$$

$$\Delta S_g \geq 0$$

Ésta página en el - INDICE

# 309.- CAPÍTULO 2: índice alfabético

Ésta página en el - INDICE

0, temperatura $T$ y entropía $S$ en el, 163
$A$ área, 50
$a$ aceleración, 87
abierto, teorema de la desigualdad de Clausius, 236
absoluta o Kelvin, escala de temperatura $T$, 215
aceleración $a$, 87
adiabática, 186
adiabática rígida y móvil, pared, 157
adiabáticas, teorema de las, 194
aditiva, entropía $S$, 186
aditiva, variable, 68
agua, punto triple del, 215
aislado, sistema, 40
aislante, pared, 157
ambiente, 37
ampliada, primera ley, $E$, 180
área o superficie $A$, 50
balanceable, variable, 77

Ésta página en el - INDICE
bloqueado, equilibrio, 145
cíclica, pared, 88
cóncavo, 56
cálculo de la temperatura $T > 0$, teorema del, 220
calor $\Delta Q$, 171, 172
calor $\Delta Q$, desplazamiento espontáneo, 281
cambio, 38
cambio combinado, teorema del, 226
cambio espontáneo, 106, 158
cambio espontaneo, 281
cambio irreversible, 41, 188
cambio reversible, 41, 89, 114, 115, 117, 133, 142, 144, 149, 153, 157, 159, 161, 162, 186–188, 191, 194, 198, 199, 202, 208, 210, 223, 225, 230, 236, 238, 241, 281, 290, 301, 306
cambio, estado, 39
cambio, paso, proceso, camino, 101
camino, 65
caminos distintos, igual trabajo $\Delta W$, 159

Ésta página en el - INDICE
cantidad, variable de, 71
Carnot, teorema de, 222
cero, desplazamiento y esfuerzo, teorema de, 275
ciclo, 65
ciclo, teorema de la desigualdad de Clausius, 232
cinética $E_k$, energía, 176
Clausius – enunciado 1, segunda ley, teorema de, 293
Clausius, abierto, teorema de la desigualdad, 236
Clausius, ciclo, teorema de la desigualdad, 232
combinada, primera y segunda ley, 226
compuesto, sistema material, 96
compuesto, teorema de la entropía $S(\psi)$ con máximo, 281
concavidad de la entropía $S_U()$, teorema de, 247
concavidad de la entropía $S_{UV}()$, teorema de, 257
conexo, espacio, 66, 156
conservación, 175
conservación de la energía, $E$, 179
conservación local, 175

Ésta página en el - INDICE
conservativa local, variable, 78, 178
conservativa, variable, 78
conservativo, sistema mecánico, 181
construcción, energía interna $U$, 168
construcción, entropía $S$ , 187
construcción, temperatura $T$, 188
continuo, espacio, 65, 156
control o volumétrico, sistema, 72
convexo, 56
coordenada, 46
crece, la entropía $S(t)$, 186
creciente, teorema de $S_U()$, 245
cuasiestáticamente, 188
cuasiestático, proceso, 101
$\Delta D$ desplazamiento sin restricciones, 141, 281
$\Delta D$ desplazamiento, de equilibrio variable de pared, 130
$\Delta D$ desplazamiento, variable de pared, 100
deformable, variable, 130

Ésta página en el - INDICE
delta, $\Delta$, 57
desigualdad de Clausius, abierto, teorema de la, 236
desigualdad de Clausius, ciclo, teorema de la, 232
desplazamiento $\Delta D$ sin restricciones, 141, 281
desplazamiento $\Delta D$ variable de pared, 100
desplazamiento de equilibrio $\Delta D$ variable de pared, 130
desplazamiento general, 71
desplazamiento general de trabajo $\Delta W$, 178
desplazamiento y esfuerzo, teorema cero, 275
diaterma, pared de equilibrio, 162
diferencia, 38
diferencial, $d$, $\delta$, 57
dinámico, 80
disipativo, sistema mecánico, 181
dispositivo, 88
dominio, 25, 99, 118, 174
dominio adiabático, 118
dominio térmico, 118

Ésta página en el - INDICE
$E$, conservación de la energía, 179
$E$, primera ley ampliada, 180
$E$ esfuerzo, variable pared de equilibrio, 137
ecuación fundamental, 228
$E_k$, cinética, energía, 176
elemental, sistema material, 96
$E_M$ mecánica, energía, 176
energía, 174
energía $E$, conservación de la, 179
energía interna $U$, 168, 175
energía interna $U$, construcción de la, 168
energía interna $U$, estado de referencia de, 168
energía mecánica $E_M$, 176, 181
energía, 178
energía cinética $E_k$, 176
energía potencial $E_p$, 176
entorno, 40
entropía $S$, 186

Ésta página en el - INDICE
entropía $S$ en mecanismos, 186
entropía $S$ y temperatura $T$ en el 0, 163
entropía $S$, aditiva, 186
entropía $S$, construcción, 187
entropía $S$, pro, 199
entropía $S(t)$, crece, 186
entropía $S_\psi()$ máxima, único punto de equilibrio estable, 290
entropía, generación $\Delta S_g$, 34
entropía, generación $\Delta S_g$, 241, 308
entropía, pro–, $S$, 199
entropía $S$, expresión matemática, 216
entropía $S$, referencia de la, 215
entropía $S$, teorema de la existencia, 216
entropía $S(\psi)$ con máximo en sis. compuesto, teorema de la, 281
entropía $S(t)$ en procesos irreversibles, 236
entropía $S(t)$, irreversibilidad, 236
entropía $S_U()$ lineal, fases, teorema de, 253
entropía $S_U()$, teorema de la concavidad de la, 247

entropía $S_{UV}()$, teorema de la concavidad de la , 257
$E_p$ potencial, energía, 176
equilibrio, 80
equilibrio bloqueado, 145
equilibrio de estado muerto, 98
equilibrio estable, 145
equilibrio indiferente, 153, 290
equilibrio inestable, 145
equilibrio metaestable, 145
equilibrio parcial, 127, 281
equilibrio parcial, pared con, 127
equilibrio pleno o mutuo, 98
equilibrio térmico, 135
equilibrio, estabilidad, 145
equilibrio, estado, 85
equilibrio, variable de esfuerzo $e$ de pared de, 137
equilibrio, variable de estado de, 101
escala Kelvin o absoluta de temperatura $T$, 215

Ésta página en el - INDICE
esfuerzo $e$, variable pared de equilibrio, 137
esfuerzo y desplazamiento, teorema cero, 275
espacio conexo, 66, 156
espacio continuo, 65, 156
espacio de estados de equilibrio, 85
espacio simplemente conexo, 66
espacio, folio, 194
espontáneo, cambio, 106, 158
espontaneo, cambio, 281
estático, 80
estabilidad del equilibrio, 145
estable, equilibrio, 145
estado, 38
estado de cambio, 39
estado de equilibrio, 85
estado de equilibrio, variable de, 101
estado de referencia de energía interna $U$, 168
estado muerto de equilibri, 98

Ésta página en el - INDICE
estado, variables, 175
existencia de la entropía $S$, teorema del, 216
expansión libre, 143
extensiva, variable, 69
exterior, 37
extremo, definición, 60
físico, sistema, 175
fases, 61
fases, teorema de la entropía $S_U()$ lineal, 253
flujo $J$, variable de pared, 123
flujo general, 79
folio en el espacio, 194
frontera, 51
fuerza, 176
función, 53
función real, 53
fundamental, relación, ecuación, 228
futuro, 45

Ésta página en el - INDICE
generación de entropía $\Delta S_g$, 34
generación de entropía $\Delta S_g$, 241, 308
general, desplazamiento, 71
general, flujo, 79
generalizados, presión $p$ y volumen $V$, 120
igual trabajo $\Delta W$, caminos distintos, 159
imaginaria o virtual, pared, 88
indiferencia, 133
indiferente, equilibrio, 290
inestable, equilibrio, 145
inflexión, punto de, definición, 60
información pertinente, 45
integral de línea, 108
intensiva, variable, 69
interacción, 40
intercambio, 71
interfaz, 88
interna $U$, energía, 175

Ésta página en el - INDICE
interna, energía $U$, 168
irreversibilidad, entropía $S(t)$, 236
irreversible, cambio, 41, 188
isotermas, $T$ cte., 208
$J$ variable flujo de pared, 123
Kelvin o absoluta, escala de temperatura $T$, 215
Le Chatelier, principio, 271, 297
ley segunda, teorema de Clausius – enunciado 1, 293
ley tercera, 304
ley, primera, 171
ley, primera ampliada, $E$, 180
ley, primera y segunda combinadas, 226
ley, segunda, 199
ley, teorema de la primera, 165
ley, teorema de la segunda, 209
leyes de Maxwell, 174
leyes de Newton, 174
liberación, 133

Ésta página en el - INDICE
lineal, entropía $S_U()$, fases, teorema de, 253
local, conservación, 175
local, conservativa, variable, 178
local, variable, 72
$M$ masa, 49
mínimo, definición, 60
máquina de Carnot, 230
máquina térmica, 229
máximo de entropía $S_\psi()$, único punto de equilibrio estable, 290
máximo, definición, 60
móvil y rígida, pared adiabática, 157
macroscópico, 37
magnitud, 46
masa $M$, 49
matemática, expresión de la entropía $S$, 216
matemática, expresión de la temperatura $T$, 220
material, sistema, 175
Maxwell, leyes de, 174

Ésta página en el - INDICE
mecánico, sistema, 176
mecánico, sistema conservativo, 181
mecánico, sistema disipativo, 181
mecánica $E_M$, energía, 176
mecanismo, 87, 181
mecanismo indiferente, 152
mecanismos, entropía $S$ en, 186
metaestable, equilibrio, 145
microscópico, 37
mol $N$, 49
momento $Pm$, 87
muerto, estado de equilibrio, 98
mutuo o pleno, equilibrio, 98
$N$ mol, 49
Newton, leyes de, 174
$p$ presión, 64
$p$ presión generalizada, 120
palanca de relación variable, 153

Ésta página en el - INDICE
paletita, 112, 166
parcial, equilibrio, 281
pared, 88
pared adiabática móvil, 126
pared adiabática rígida, 126
pared adiabática rígida y móvil, 157
pared aislante, 124, 157
pared cíclica, 88
pared de equilibrio, 127
pared de equilibrio, diaterma, 162
pared de equilibrio, variable esfuerzo $e$ de, 137
pared impermeable, 124
pared permeable, 124
pared real, 88
pared semi permeable, 124
pared virtual o imaginaria, 88
pared, desplazamiento $\Delta D$ variable de, 100
pared, desplazamiento de equilibrio $\Delta D$ variable de, 130

Ésta página en el - INDICE
pared, flujo $J$ variable de, 123
partícula, 176
partes, 37
paso, cambio, proceso, camino, 101
patinaje, 139
perturbación, 144
peso, 87
pistón, 87, 112
Planck, teorema de, 189
pleno o mutuo, equilibrio, 98
$Pm$, momento, 87
posición $x$, 176
postulado **e** , 304
postulado **a**, 157, 165, 166
postulado **b**, 158, 258
postulado **c**, 159, 165, 166, 189–193
postulado **d**, 162, 203
postulado **e**, 163

Ésta página en el - INDICE
potencial $E_p$, energía, 176
predecir el futuro, 45
presión $p$, 64
presión $p$ generalizada, 120
presión $p$, teorema de la, 223
primera ley, 171
primera ley ampliada, $E$, 180
primera ley, teorema de la , 165
primera y segunda ley combinadas, 226
principio de Le Chatelier, 271, 297
pro–entropía $S$, 199
pro–temperatura $T$, 208
proceso cuasiestático, 101
proceso termodinámico, 101
proceso, variable de, 101
procesos irreversibles, entropía $S(t)$, 236
procesos irreversibles, teorema del trabajo $W$ en, 238, 242
punto, 48

Ésta página en el - INDICE
punto triple del agua, 215
$\Delta Q$ calor, 171, 172
$\Delta Q$ calor, desplazamiento espontáneo, 281
rígida y móvil, pared adiabática, 157
real, pared, 88
referencia de energía interna $U$, estado de, 168
referencia de la entropía $S$, 215
referencia de la temperatura $T$, 215
relación fundamental, 228
relación variable, palanca de, 153
resistencia, 133, 140, 142
restricciones, desplazamiento $\Delta D$ sin, 141, 281
reversible, cambio, 41, 89, 114, 115, 117, 133, 142, 144, 149, 153, 157, 159, 161, 162, 186–188, 191, 194, 198, 199, 202, 208, 210, 223, 225, 230, 236, 238, 241, 281, 290, 301, 306
$S$ entropía, 186
$S$ entropía en mecanismos, 186
$S$ entropía y temperatura $T$ en el 0, 163

Ésta página en el - INDICE
$S$ entropía, aditiva, 186
$S$ entropía, construcción, 187
$S$ entropía, expresión matemática, 216
$S$ entropía, referencia de la, 215
$S$, teorema de la existencia de la entropía, 216
$S(\psi)$ entropía con máximo en sis. compuesto, teorema de la, 281
$S(t)$ entropía en procesos irreversibles, 236
$S(t)$ entropía, irreversibilidad, 236
$S(t)$ la entropía, crece, 186
$S$ pro–entropía, 199
secuencia, 65
segunda ley, 199
segunda ley, teorema de Clausius – enunciado 1, 293
segunda ley, teorema de la, 209
segunda y primera ley combinadas, 226
sentido, 65
$\Delta S_g$, generación de entropía, 34
$\Delta S_g$, generación de entropía, 241, 308

Ésta página en el - INDICE
simple, sistema material, 96
simplemente conexo, espacio, 65
sistema aislado, 40
sistema bloqueado en equilibrio, 145
sistema compuesto, teorema de la entropía $S(\psi)$ con máximo en, 281
sistema físico, 175
sistema físico o material, 36
sistema material, 175
sistema material o físico, 36
sistema mecánico, 87, 176
sistema mecánico conservativo, 181
sistema mecánico disipativo, 181
sistema superficial, 51
sistema volumétrico, 51
sistema volumétrico o de control, 72
$S_U()$ creciente, teorema de, 245
subsistema virtual, 246
subsistemas, 37

Ésta página en el - INDICE
superficial, sistema, 51
superficie, o área $A$, 50
$S_U()$ entropía lineal, fases, teorema de, 253
$T$ temperatura y entropía $S$ en el 0, 163
$T$ temperatura, construcción, 188
$T$ temperatura, referencia de la, 215
$T > 0$, teorema del cálculo de la temperatura, 220
temperatura $T$ y entropía $S$ en el 0, 163
temperatura $T$, construcción, 188
temperatura $T$, escala Kelvin o absoluta, 215
temperatura $T$, expresión matemática, 220
temperatura $T$, pro, 208
temperatura $T$, referencia de la , 215
temperatura $T > 0$, teorema del cálculo de la, 220
teorema cero, desplazamiento y esfuerzo, 275
teorema de $S_U()$*creciente*, 245
teorema de Carnot, 222
teorema de Clausius – enunciado 1, segunda ley, 293

Ésta página en el - INDICE
teorema de concavidad de la entropía $S_U()$, 247
teorema de concavidad de la entropía $S_{UV}()$, 257
teorema de la desigualdad de Clausius, abierto, 236
teorema de la desigualdad de Clausius, ciclo, 232
teorema de la entropía $S(\psi)$ con máximo en sis. compuesto, 281
teorema de la entropía $S_U()$ lineal, fases, 253
teorema de la existencia de la entropía $S$, 216
teorema de la presión $p$, 223
teorema de la primera ley, 165
teorema de la segunda ley, 209
teorema de las adiabáticas, 194
teorema de Planck, 189
teorema del cálculo de la temperatura, $T > 0$, 220
teorema del cambio combinado, 226
teorema del generación de entropía $\Delta S_g \geq 0$ , 242
teorema del trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles, 238
tercera ley, 304
termodinámico, proceso, 101

Ésta página en el - INDICE
trabajo $\Delta W$, 112, 176
trabajo $\Delta W$ en procesos irreversibles, teorema del, 238, 242
trabajo $\Delta W$, desplazamiento general, 178
$U$ energía interna, construcción de la , 168
$U$ energía interna, estado de referencia de, 168
único punto de equilibrio estable, 158
único punto de equilibrio estable, máximo de entropía $S_\psi()$, 290
universo, 37
$V$ volumen, 50
$V$ volumen generalizado, 120
variable, 46
variable aditiva, 68
variable balanceable, 77
variable conservativa, 78
variable conservativa local, 78
variable de cantidad, 71
variable de esfuerzo $e$ de pared de equilibrio,, 137
variable de estado de equilibrio, 86, 101

Ésta página en el - INDICE
variable de pared de flujo $J$, 123
variable de proceso, 101
variable deformable, 130
variable dependiente, 54
variable desplazamiento $\Delta D$ de pared, 100
variable desplazamiento de equilibrio $\Delta D$ de pared, 130
variable extensiva, 69
variable intensiva, 69
variable local, 72
variable que se conserva localmente, 178
variable, conservativa local, 178
variable, palanca de relación, 153
variables de estado, 175
variables independientes, 54
*vel* velocidad, 176
velocidad *vel*, 176
virtual, 51
virtual o imaginaria, pared, 88

Ésta página en el - INDICE
virtual, subsistema, 246
volumétrico o control, sistema, 72
volumétrico, sistema, 51
volumen $V$, 50
volumen $V$ generalizado, 120
$\Delta W$ trabajo, 112, 176
$\Delta W$ trabajo en procesos irreversibles, teorema del, 238, 242
$\Delta W$ trabajo, desplazamiento general de, 178
$x$ posición, 176