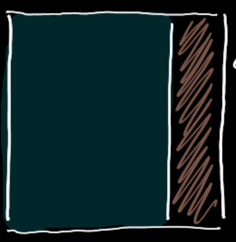
10 feb 23

Trabajo: (Mecánico) cambio en las condiciones externas de un sistema.

fluido



paredes $\Leftrightarrow$ Volumen V

Cambio de volumen $\Delta V \neq 0 \Rightarrow W \neq 0$ (excepto en una expansión libre).

$$W \neq 0 \Rightarrow \Delta E \neq 0$$

Sabíamos que $\Delta V < 0$, $W > 0$ y $\Delta V > 0$, $W < 0$.

Proceso "arbitrario" $\rightarrow$ las propiedades de las paredes cambian de manera general

Rígidas $\rightarrow$ No rígida
Aislantes $\rightarrow$ Diatérmica
Impermeable $\rightarrow$ Permeable

} otra forma de transferir energía que NO es trabajo

CALOR Q

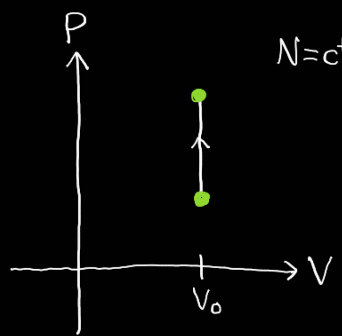
El calor está dado por $Q = \Delta E - W \Rightarrow \boxed{\underbrace{\Delta E}_{\text{sistema}} = \overbrace{W + Q}^{\text{alrededores}}}$

1ª Ley de la Termodinámica

Supongamos un proceso quasiestático (tan lento que en cada instante el sistema se encuentra en equilibrio con sus alrededores y consigo mismo).

* Proceso de paredes rígidas

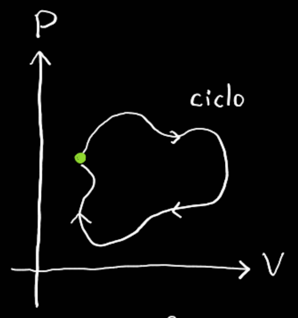
$N = cte$



$\Delta E = E_2 - E_1$,

$dE = đW = \underbrace{-pdV}_{\text{props. del sistema}}$

Para un ciclo, $\Delta E = 0$ y además $W = \oint đW \neq 0$



Entonces $\Delta E = W + Q = \oint_{ciclo} dE = E_i - E_i = 0$

$\Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W$. Por lo tanto,

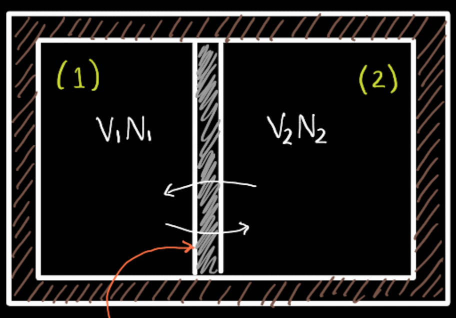
$$W = \oint_i^f đW = -\oint_{V_1}^{V_1} pdV \neq 0 \quad (\text{-área bajo el ciclo})$$

Pero $Q \neq -W \Rightarrow Q \neq 0$.

Si en el proceso...

* $Q > 0$, los alrededores cedieron calor al sistema.
* $Q < 0$, el sistema cedió calor a los alrededores.

Contacto térmico



rígida, impermeable y DIATERMICA

Suponga que en t_i la pared de en medio es aislante.

(1) E_{i1} N_1 V_1
(2) E_{i2} N_2 V_2
} equilibrio

En t_f la pared deja de ser aislante y se convierte en diatérmica

nosotros hacemos que sea aislante

(1) E_{f1} N_1 V_1

(2) E_{f2} N_2 V_2

$\therefore \quad E_{i1} + E_{i2} = E_{f1} + E_{f2} \Rightarrow E_{f1} - E_{i1} = -(E_{f2} - E_{i2})$

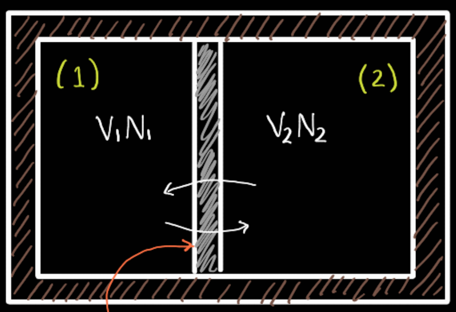
$\Rightarrow \Delta E_1 = -\Delta E_2$

$\Rightarrow \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0$

Si $\Delta E_i \neq 0$, sin pérdida de generalidad, $\Delta E_1 = Q_1$, $\Delta E_2 = Q_2$, $Q_1 = -Q_2$

... al final ambos sistemas llegan de equilibrio (flujo neto de energía es cero).

Por la 1ª Ley, $\Delta E = W + Q \Rightarrow E_f - E_i = \cancelto{0}{W} + Q \Rightarrow \Delta E = Q$



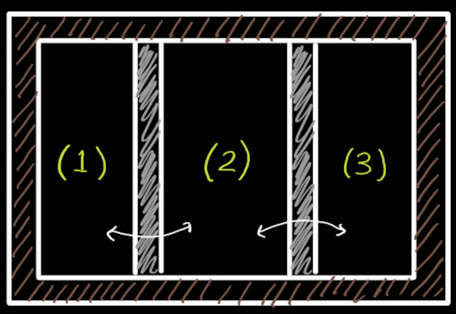
no rígida, impermeable y DIATERMICA

En este caso ΔE ocurre solo por el trabajo.

Tenemos que $\Delta E_1 = -\Delta E_2$.

Observación empírica $\rightsquigarrow$ Ley Cero de la Termodinámica

(... a ser demostrada con la 2ª Ley)



Contacto térmico

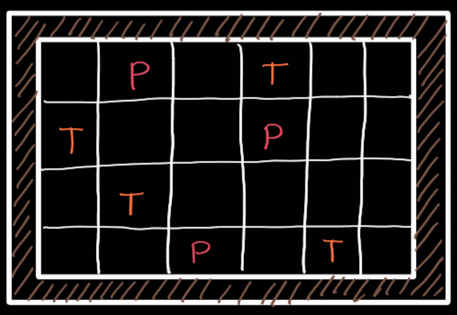
(1) con (2) está en equilibrio térmico

(2) con (3) " " " "

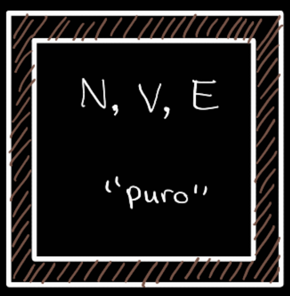
$\Rightarrow$ (1) con (3) está en equilibrio térmico

$\Rightarrow T_1 = T_2 = T_3$

Ahora bien, suponga tenemos un cuerpo químicamente puro. Si cada "pedazo" está en equilibrio con cualquier otro "pedazo"... todos tienen la misma temperatura y entonces el cuerpo tiene una temperatura T.



$\therefore$ T es una propiedad del estado termodinámico



$\xrightarrow{\text{"} t \to \infty \text{"}}$ equilibrio

La temperatura es una función únicamente valuada.

"La primera ley nos dice que a lo más empatas y la segunda que siempre pierdes"

Variables EXTENSIVAS e INTENSIVAS

* N y V son extensivas (aditivas), i.e. $N = \sum N_i$, $V = \sum V_i$.
* Suponemos que E también es extensiva, i.e. $E = \sum E_i$
* T y P son intensivas (no dependen del tamaño del sistema)
* Las densidades N/V, E/V, E/N son intensivas

$\hookrightarrow P = P\left(\frac{E}{V}, \frac{N}{V}\right)$, $T = T\left(\frac{E}{V}, \frac{N}{V}\right)$, $E = E(T, V, N/V) = V\, e\left(\frac{N}{V}, T\right)$