

Dado un sistema cerrado (fluido), si ignoramos **efectos electromagnéticos** tal que nuestro fluido es puro, N, V y E determinan el **estado termodinámico** del sistema de manera única.

La presión será dada por $P = P(E, V, N)$, mientras que no tenemos garantía de que $E = E(P, N, V)$.

Trabajo



La fuerza que ejerce el fluido sobre la pared es

$$F_{\text{fluido}} = pA$$

Para que el fluido esté en equilibrio debería sentir la pared una fuerza $\vec{F} = -F_{\text{fluido}} \hat{i}$.

(i) $F > pA$ comprime

(ii) $F < pA$ expande

En ambos casos, el volumen cambia $\Delta V = A \Delta x$, teniendo que

* $\Delta x > 0$ expansión $\Rightarrow \Delta V > 0$ * $\Delta x < 0$ compresión $\Rightarrow \Delta V < 0$

Más aún, como $\Delta E \neq 0$ en cualquier caso, entonces

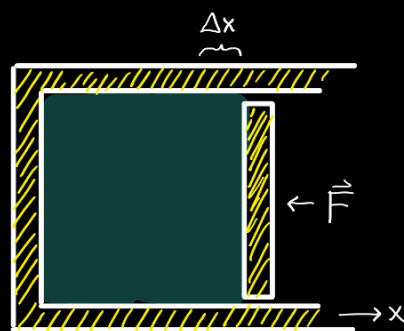
$$\begin{aligned} \Delta E &= -\Delta E^{\text{ext}} \Rightarrow E_f - E_i = -E_f^{\text{ext}} + E_i^{\text{ext}} \\ &\Rightarrow E_f + E_f^{\text{ext}} = E_i + E_i^{\text{ext}} = E_{\text{universo}} \end{aligned}$$

Decimos que $\Delta E_{\text{ext}} = W$.

Suponiendo un cambio Δx "pequeño" del pistón

$\Delta W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{x}$ donde $\Delta \vec{x} = \Delta x \hat{i}$ y $\vec{F} = -F \hat{i}$, $F > 0$, entonces $\Delta W = -F \hat{i} \cdot \Delta x \hat{i} = -F \Delta x$.

$$W = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \vec{F} \cdot d\vec{x}$$



Caso especial Un proceso (compresión o expansión) lo hace **quasiestáticamente...** i.e. es tan lento que siempre hay equilibrio entre el agente externo y el fluido.

Dado que Δx es "pequeño", $\Delta W = -F \Delta x \Rightarrow \Delta W \approx -p A \Delta x \therefore \Delta W \approx -p(V) \Delta V$. Pero, si el volumen cambia, entonces $\Delta W \approx -p(V + \Delta V) \Delta V$, lo cual por Taylor es:

$$\frac{\Delta W}{\Delta V} \approx -p(V) + \left. \frac{dp}{dV} \right|_V \Delta V$$

$$\Rightarrow \frac{dW}{dV} = -p(V)$$

diferencial inexacta

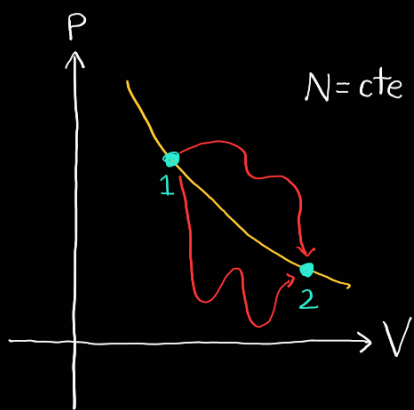
$$\Rightarrow dW = -p(V, N, E) dV$$

Por lo tanto, para un proceso cuasiestático de V_i a V_f el trabajo cuasiestático es:

$$W = \int_i^f dW = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

↪ en cada "instante" está en equilibrio consigo mismo y con el agente externo.

Diagrama p-V (Clapeyron)



1→2 proceso cuasiestático... pero NO necesariamente con paredes aislantes.

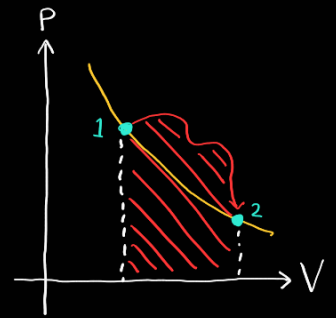
Tenemos entonces $W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 p dV = - (\text{Área bajo curva})$

Es decir, el trabajo depende de la trayectoria del proceso

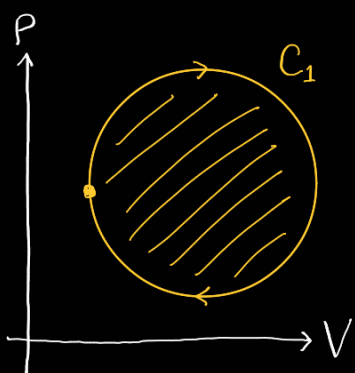
$$\therefore \int_1^2 dW \neq W_2 - W_1$$

• estado de equilibrio

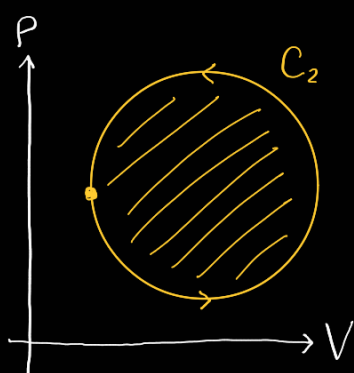
de donde deducimos que W no es una variable del estado termodinámico, $W \neq W(E, V, N)$



Proceso: Ciclo



$$W = \oint_{C_1} dW = - \text{Área} \neq 0$$



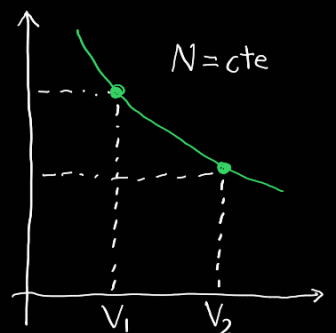
$$W = \oint_{C_2} dW = + \text{Área} \neq 0$$

$$\oint dE = 0 \quad \forall \text{ ciclo}$$

$W > 0$ alrededores hacen trabajo sobre el sistema

$W < 0$ el sistema hace trabajo sobre los alrededores

Dado un sist. de paredes impermeables y AISLANTES con un proceso cuasiestático entonces ocurre que **solo** \exists **trabajo cuasiestático**, decimos que tenemos un **proceso adiabático**.



Ahora bien, dado un proceso en un sist. con paredes arbitrarias (e.g. diatérmicas \equiv no aislante) $\Rightarrow \exists$ trabajo $W \neq 0$ y encontramos que el cambio de energía no es el trabajo $\Delta E \neq W$. Dado esto último definimos

$$Q = \Delta E - W$$

En lengua vernácula... en un proceso dado (interacción del sistema con alrededores) el cambio de energía del sistema que NO es trabajo lo llamaremos **CALOR**.

1ª Ley de la Termodinámica

$$\Delta E = W + Q$$

W y Q son intercambio de energía c/alrededores

ΔE : cambio de la energía del sistema