

Termodinamica: 1 Ley

1 Ley de la termodinámica

Principio de conservación de la energía:

Si un sistema hace un intercambio de calor con otro, su propia energía interna se transformará. El calor, en este sentido, constituye la energía que un sistema tiene que permutar si necesita compensar los contrastes surgidos al comparar el esfuerzo y la energía interior.

“La energía no se crea ni se destruye solo se transforma”

2 Ley de la termodinámica

Propone restricciones para las transferencias de energía que podrían llevarse a cabo si se tiene en cuenta la primera ley.

Sirve como regulador de la dirección en la que se llevan a cabo los procesos termodinámicos e impone la imposibilidad de que se desarrollen en sentido opuesto.

Concepto de “**entropía**”, una magnitud física encargada de medir la cantidad energía inservible para generar trabajo.

Ley cero de la termodinámica

Si dos sistemas están por separado en equilibrio con un tercero, entonces también deben estar en equilibrio entre ellos.

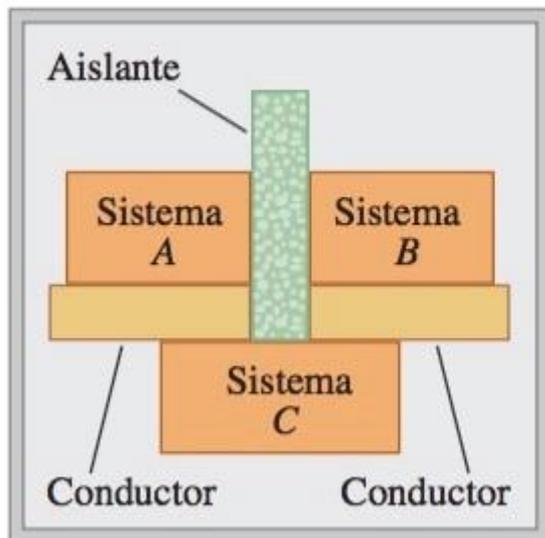
3 Ley de la termodinámica

Teorema de la inaccesibilidad del cero absoluto: No existe ningún proceso capaz de reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto en un número finito de pasos.

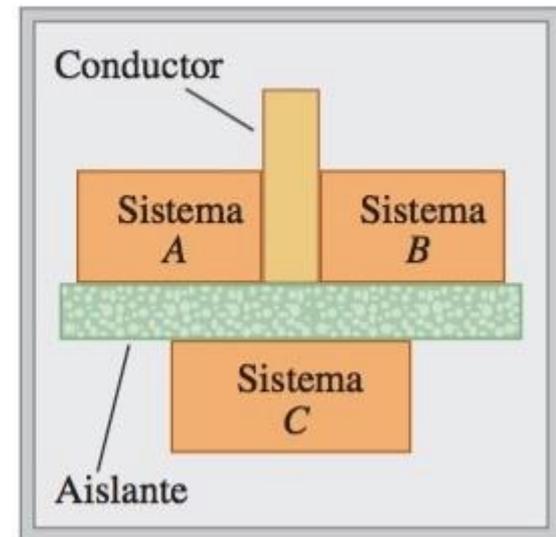
Ley cero de la termodinámica

Si dos sistemas están por separado en equilibrio con un tercero, entonces también deben estar en equilibrio entre ellos.

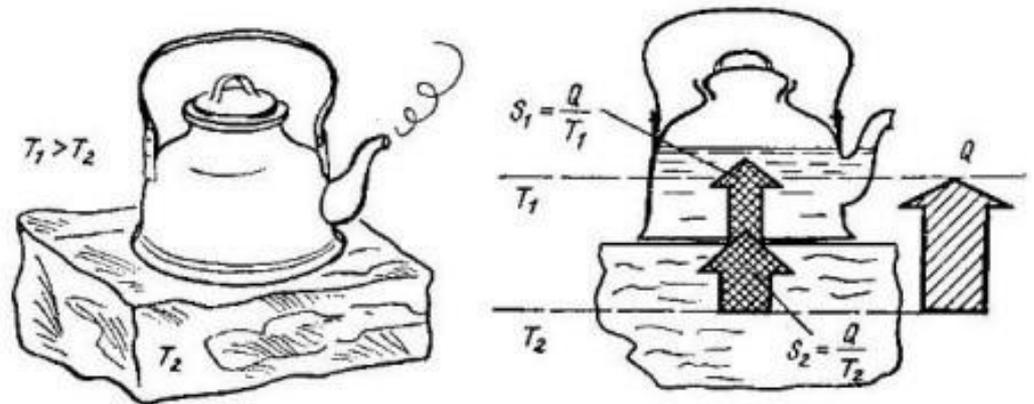
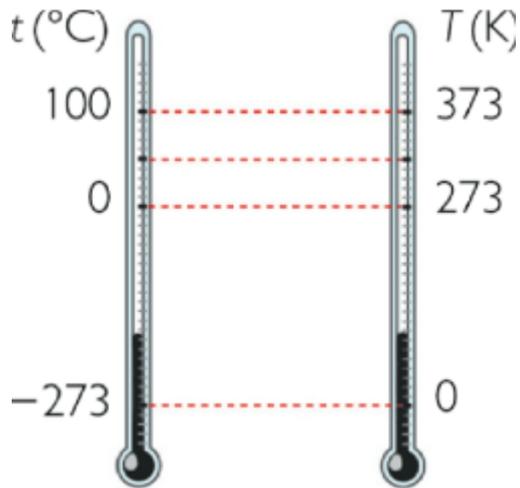
a) Si los sistemas *A* y *B* están cada uno en equilibrio térmico con el sistema *C* ...



b) ... los sistemas *A* y *B* están en equilibrio térmico entre sí.

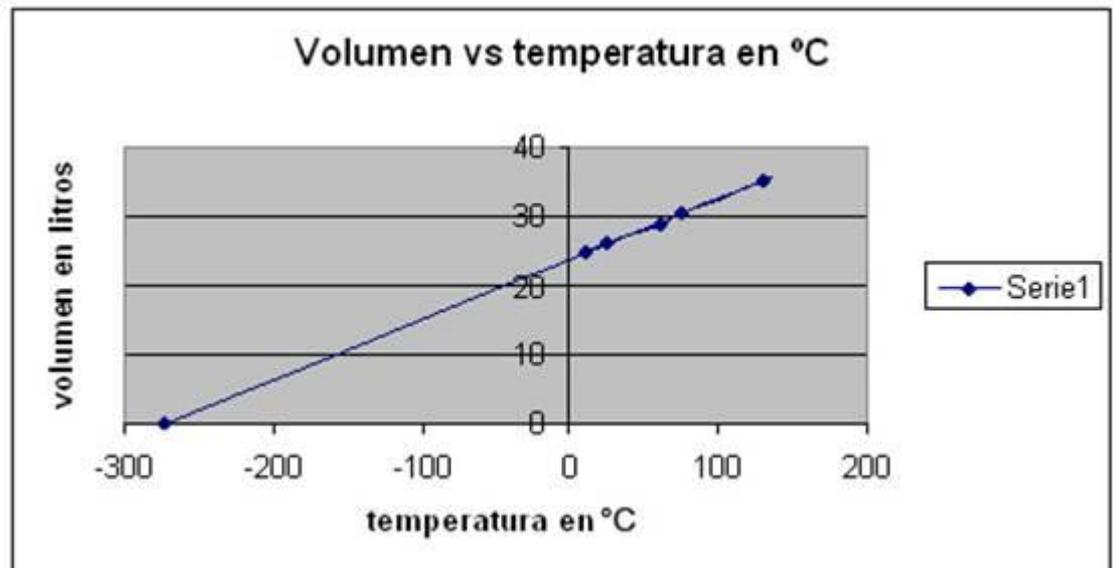


Ley cero de la termodinámica



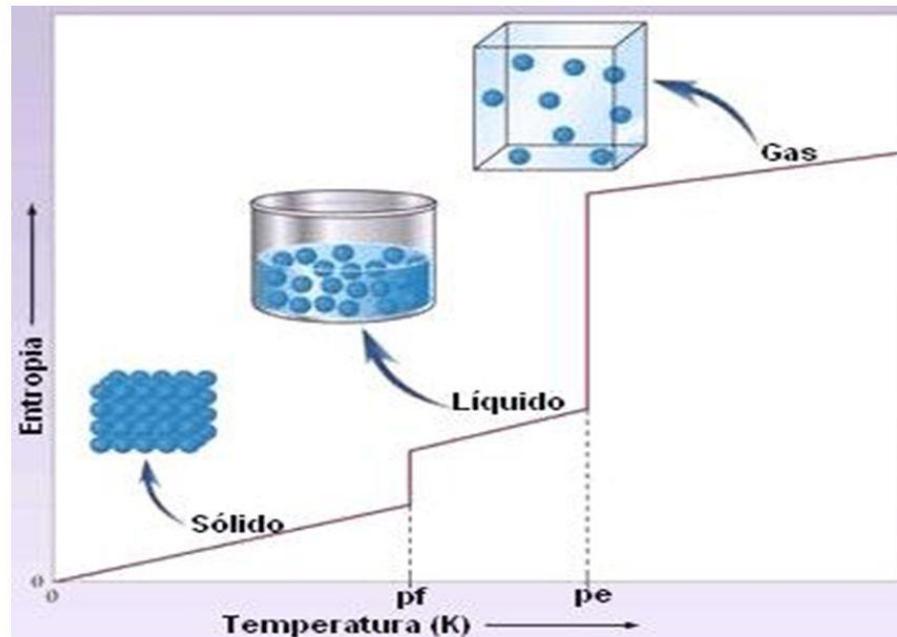
Temperatura absoluta

$$PV = nRT$$



3 Ley de la termodinámica

Teorema de la inaccesibilidad del cero absoluto: No existe ningún proceso capaz de reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto en un número finito de pasos.



1 Ley de la termodinámica

Principio de conservación de la energía:

Si un sistema hace un intercambio de calor con otro, su propia energía interna se transformará. El calor, en este sentido, constituye la energía que un sistema tiene que permutar si necesita compensar los contrastes surgidos al comparar el esfuerzo y la energía interior.

“La energía no se crea ni se destruye solo se transforma”

1 Ley de la termodinámica

Sistemas termodinámicos

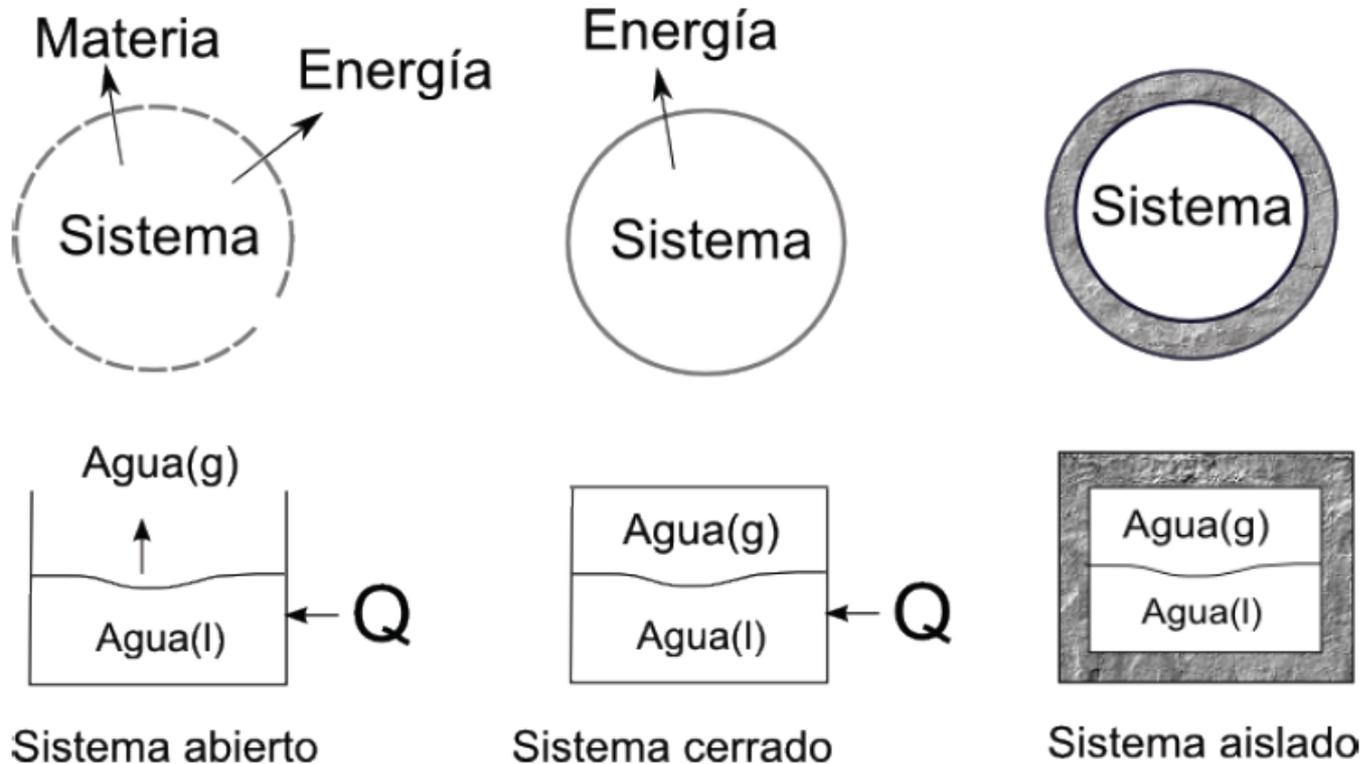


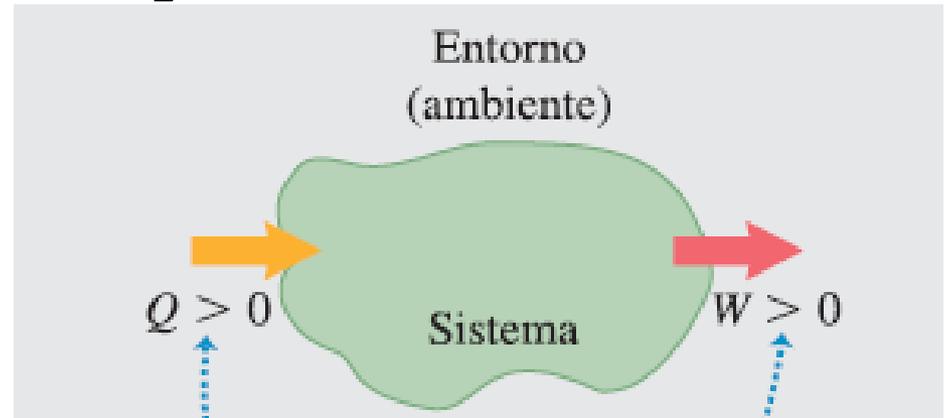
Figura 1.3: Tipos de Sistemas Termodinámicos

Trabajo

Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno mediante calor, trabajo o ambos.

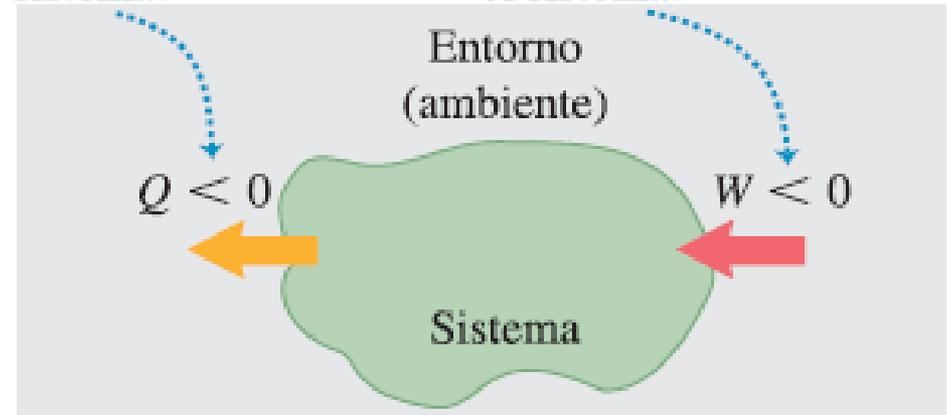
En una contracción, el trabajo realizado sobre el sistema es positivo ($dw > 0$).

En una expansión, el trabajo realizado sobre el sistema es negativo ($dw < 0$). En una expansión, el trabajo realizado sobre el entorno es positivo.



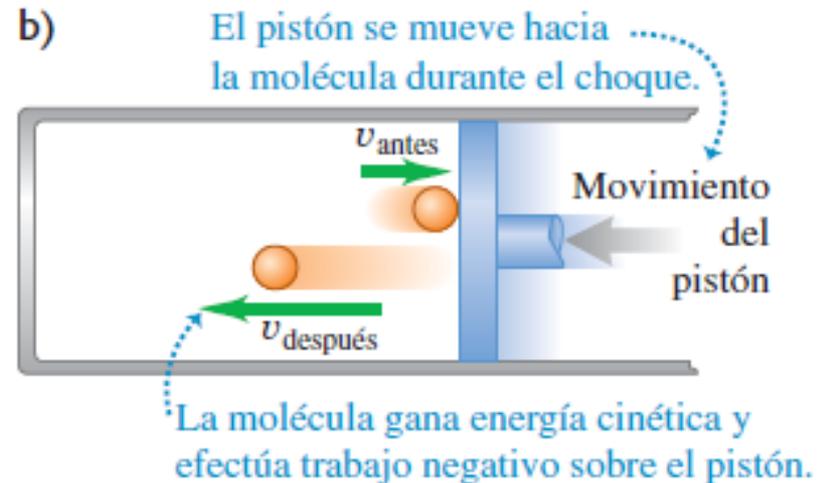
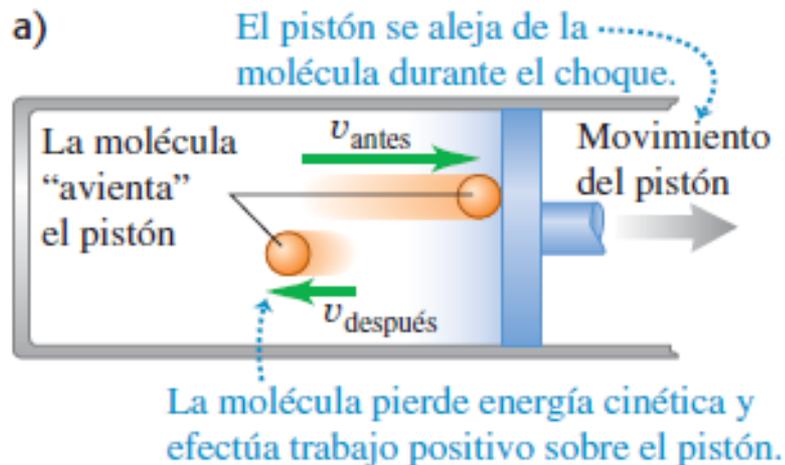
El calor es positivo cuando *entra* al sistema, y es negativo cuando *sale* del sistema.

El trabajo es positivo cuando es efectuado *por* el sistema, y negativo cuando se efectúa *sobre* el sistema.



Trabajo

Una molécula que golpea un pistón (a) efectúa trabajo positivo si el pistón se aleja de la molécula y (b) efectúa trabajo negativo si el pistón se acerca a la molécula. Por lo tanto el gas efectúa trabajo positivo cuando se expande (a) y trabajo negativo cuando se comprime en (b)



Trabajo

El trabajo infinitesimal realizado por el sistema durante una expansión infinitesimal dx

Fuerza ejercida por el sistema:

$$F = PA$$

El pistón se mueve infinitesimalmente dx :

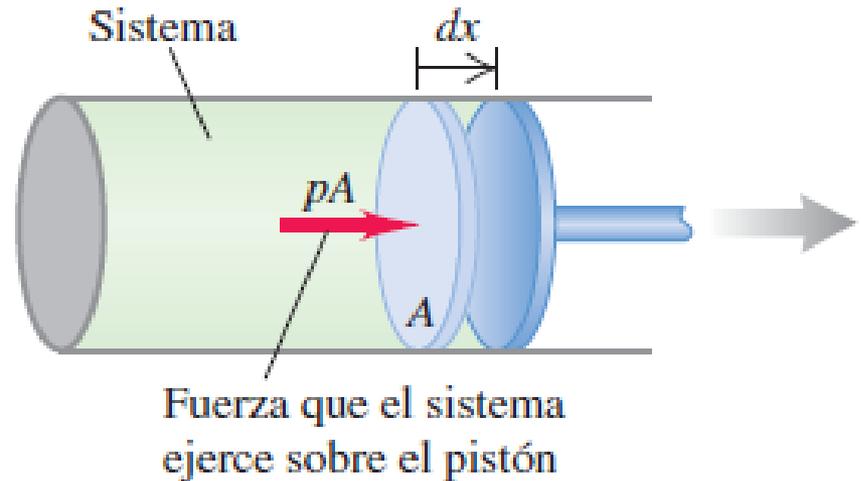
$$dW = Fdx = pAdx$$

$$Adx = dV$$

$$dW = pdV$$

Cambio finito de V_1 a V_2 :

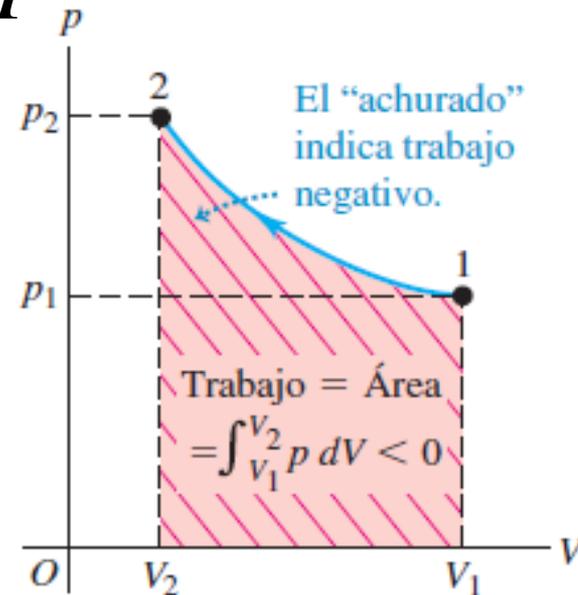
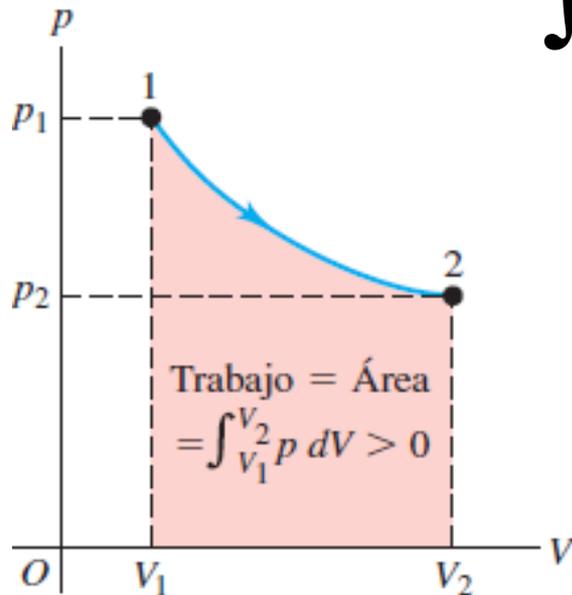
$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$



Trabajo

Para evaluar la integral hay que conocer como varía la presión en función del volumen

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



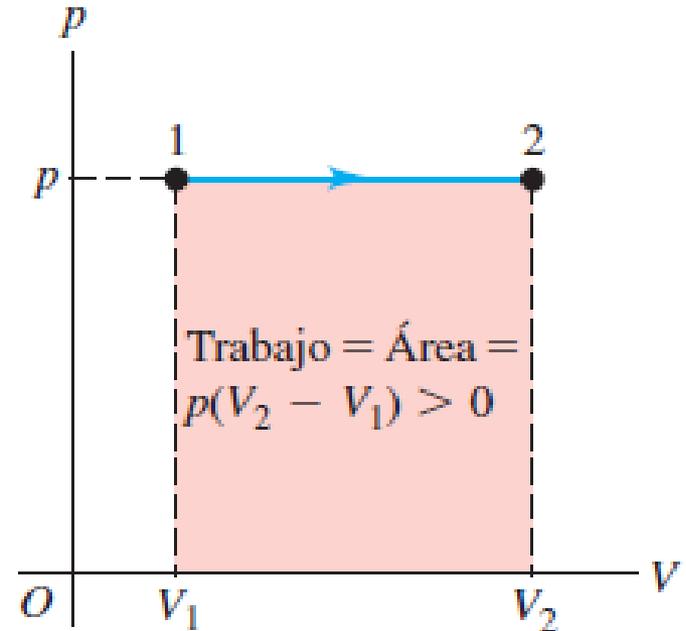
- a) El trabajo es positivo cuando el sistema se expande
- b) El trabajo es negativo cuando el sistema se comprime

Trabajo

Si la presión permanece constante en un cambio de volumen:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$W = p(V_2 - V_1)$$



Si no hay cambio de volumen no existe trabajo P-V

Trabajo

Un gas de comportamiento ideal sufre una expansión isotérmica (a temperatura constante) a una T , durante la cual su volumen cambia de V_1 a V_2 ¿Cuánto trabajo efectúa el gas?

Trayectorias entre estados termodinámicos

Inicio:

- Si un proceso termodinámico implica un cambio de volumen, entonces existe un trabajo P-V positivo o negativo.
- Entrará calor o saldrá calor, si existe una diferencia de temperatura entre el sistema y el entorno.

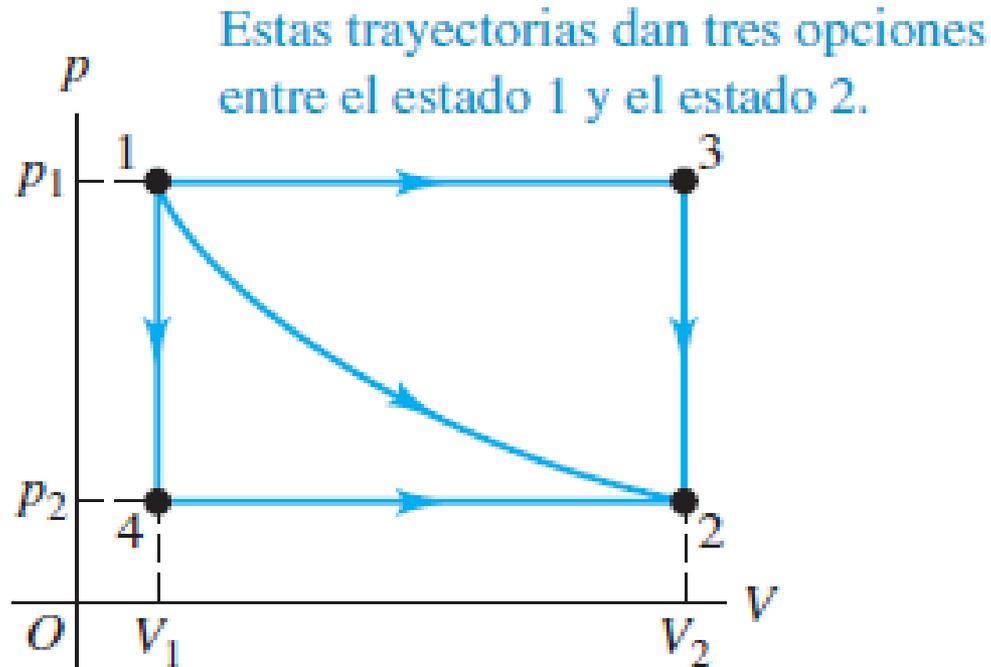
Ahora:

Cómo el trabajo efectuado por el sistema y el calor agregado a él durante un proceso termodinámico, dependen del cómo se realiza el proceso

Trabajo efectuado en un proceso termodinámico

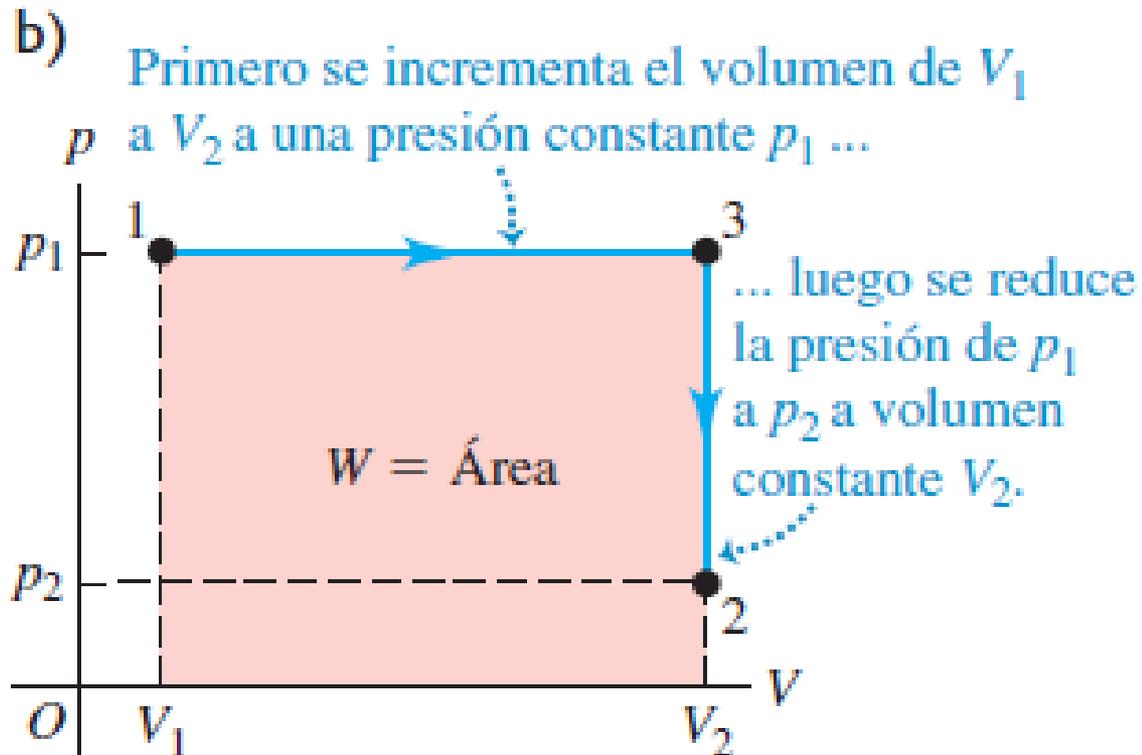
Cuando un sistema termodinámico cambia de un estado inicial a uno final, pasa por una serie de estados intermedios, llamados trayectoria

a)



Trabajo efectuado en un proceso termodinámico

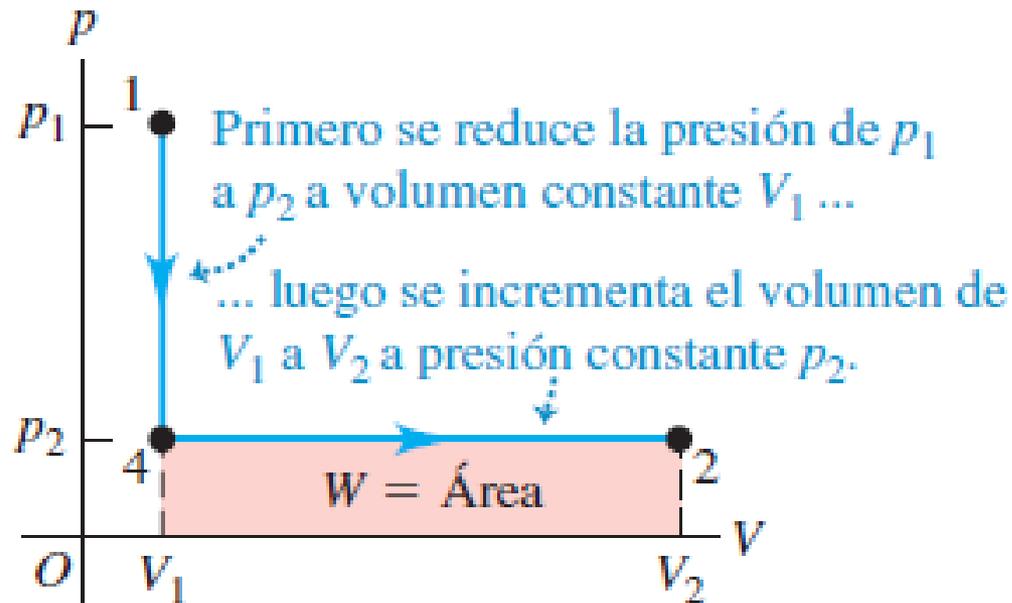
Trayectoria 1-3-2



Trabajo efectuado en un proceso termodinámico

Trayectoria 1-4-2

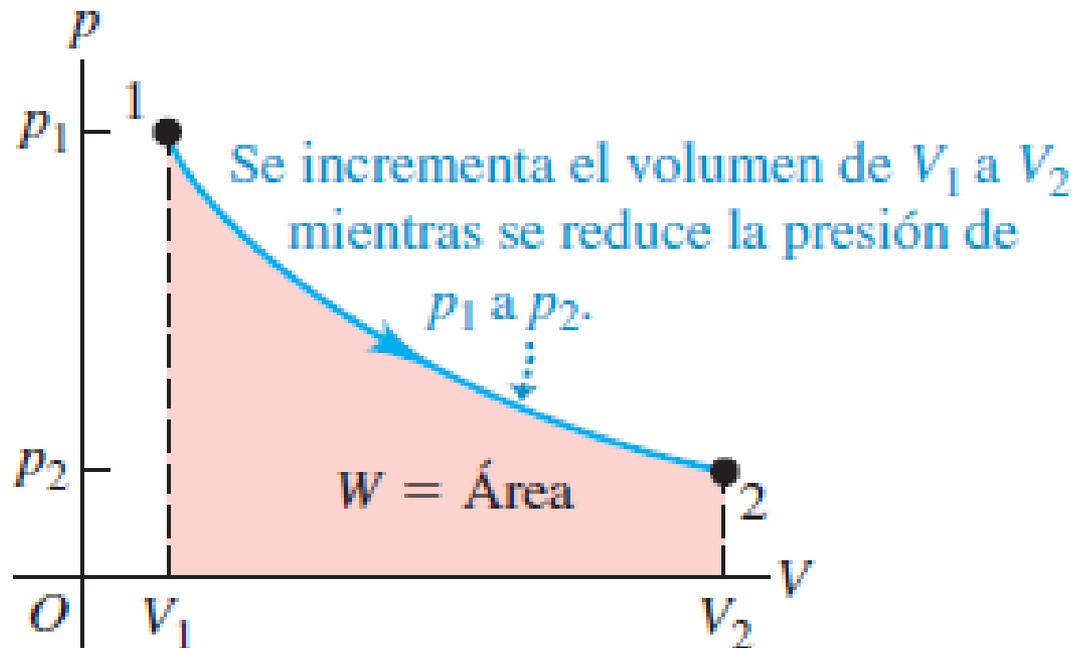
c)



Trabajo efectuado en un proceso termodinámico

Trayectoria 1-2

d)



Trabajo efectuado en un proceso termodinámico

Trabajo realizado por el sistema depende:

Estado inicial y final

Trayectoria, es decir, de los estados intermedios

¿Que sucede en el ciclo 1-3-2-4-1?

El trabajo total del sistema es:

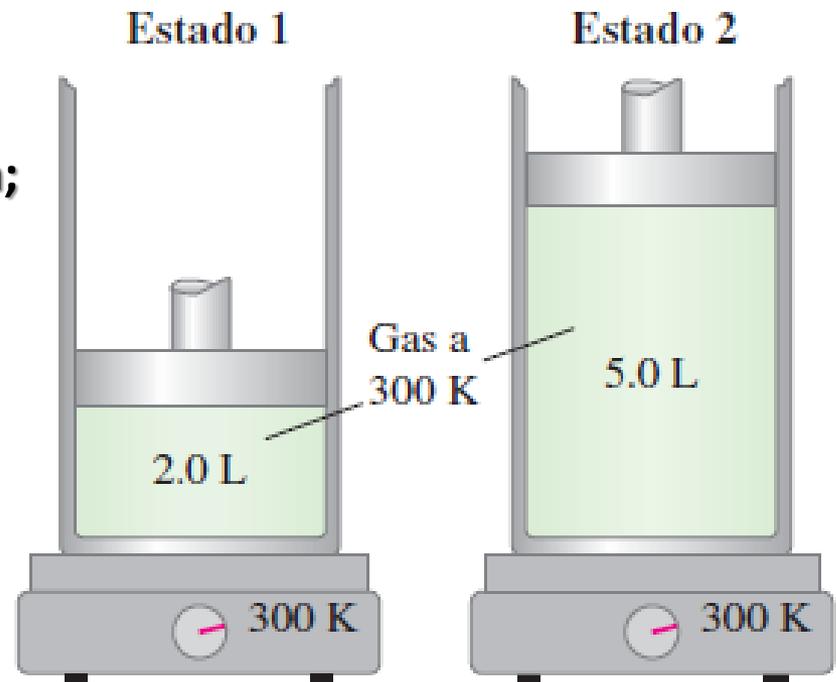
W_{sist} diferente de 0

Calor agregado en un proceso termodinámico

El calor agregado a un sistema termodinámico también depende de la trayectoria que se sigue desde el estado inicial al final.

Expansión isotérmica de un gas

El sistema realiza trabajo sobre el pistón;
la placa caliente agrega calor al sistema
 $W > 0$ y $Q > 0$

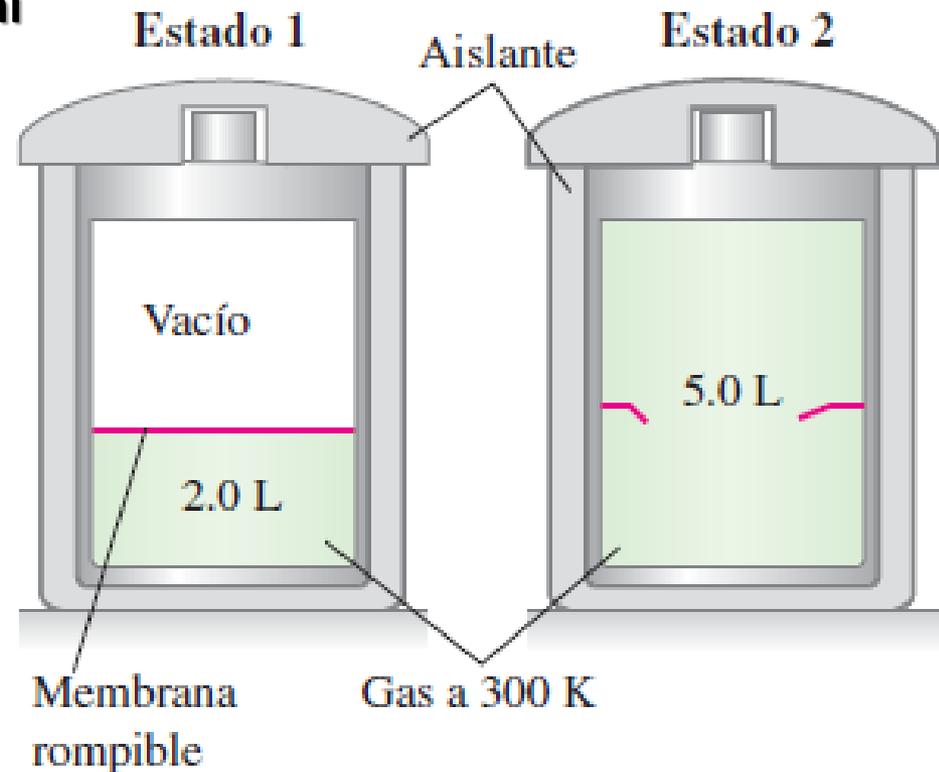


Calor agregado en un proceso termodinámico

El sistema está rodeado por paredes aislantes, no permiten el flujo de calor.

El sistema no realiza trabajo; ni entra ni sale calor
 $W=0$ y $Q=0$

Expansión libre de un gas ideal:
no hay cambio de temperatura
Por lo tanto el estado inicial del gas es igual al estado del gas en ejemplo anterior



Energía Interna y la primera ley de la termodinámica

Cuando calentamos un cuerpo su energía interna aumenta y al enfriarlo disminuye

La materia consiste de átomos y moléculas, y estas se componen de partículas que tienen energía cinética y potencial

Energía interna (U): la suma de las energía cinética de todas las partículas constituyentes, más la suma de todas las energías potenciales de interacción que ocurren entre ellas

Durante un cambio de estado del sistema, la energía potencial podría cambiar de un valor inicial U_1 a uno final U_2

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Energía Interna y la primera ley de la termodinámica

Si agregamos calor al sistema y este no realiza trabajo:

$$\Delta U = Q$$

Si el sistema realiza trabajo W expandiéndose contra su entorno y no se agrega calor durante el proceso, sale energía del sistema y la energía interna disminuye:

$$\Delta U = -W$$

Si existe transferencia de calor y a su vez se realiza trabajo de expansión el cambio total de energía interna es:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W$$

Primera ley de la termodinámica

Energía Interna y la primera ley de la termodinámica

Reordenando:

$$\Delta U = Q + W$$

Cuando se agrega calor Q a un sistema, parte de esta energía agregada permanece en el sistema modificando su energía interna en una cantidad ΔU

El resto sale del sistema cuando se efectúa un trabajo W contra su entorno

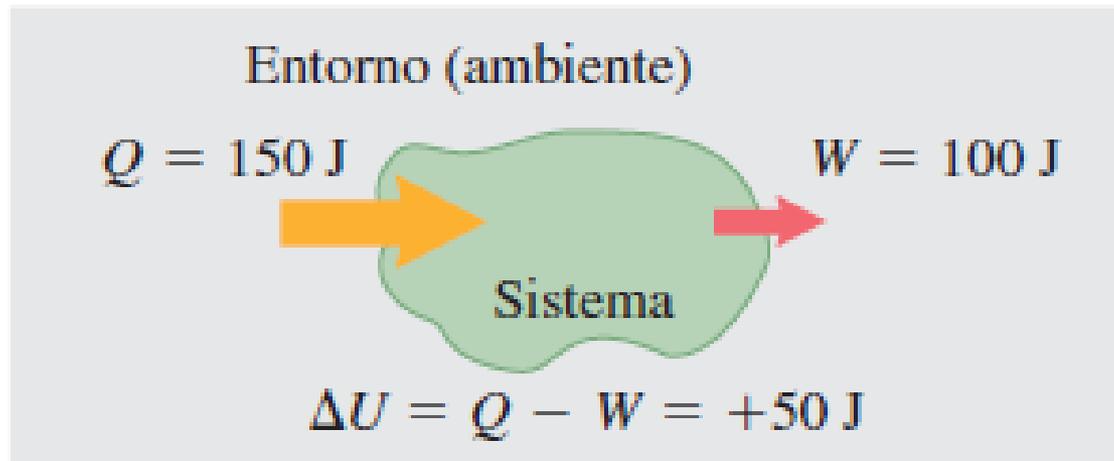
Puesto que Q y W pueden tener valores positivos y negativos o cero: ΔU puede ser positiva, negativa o cero

Primera ley de la termodinámica es la generalización del principio de la conservación de la energía como calor y trabajo mecánico

Energía Interna y la primera ley de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

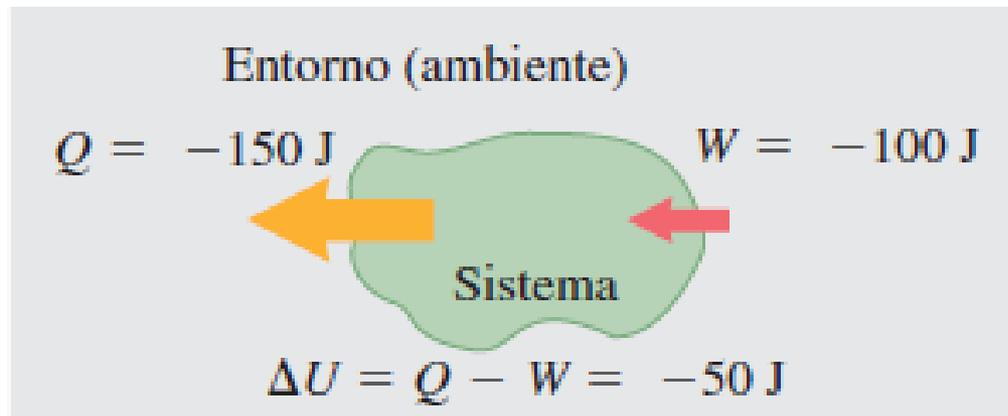
a) Se agrega al sistema más calor que el trabajo efectuado por éste: aumenta la energía interna del sistema.



Energía Interna y la primera ley de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

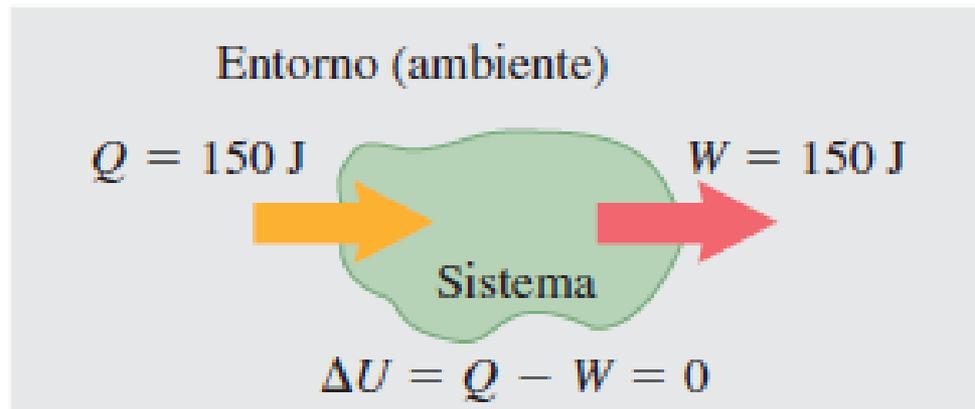
b) Sale del sistema más calor que el trabajo efectuado: disminuye la energía interna del sistema.



Energía Interna y la primera ley de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

c) El calor agregado al sistema es igual al trabajo que éste realiza: no cambia la energía interna del sistema.



Comprensión de la primera ley de la termodinámica

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = Q + W$$

La energía interna en términos de energía cinética y potencial es difícil de medir.

Las ecuaciones tienen una definición operativa, por que podemos medir Q y W ; no definimos U misma, sólo ΔU

Podemos decir la energía interna de un sistema tiene cierto valor en algun estado de referencia

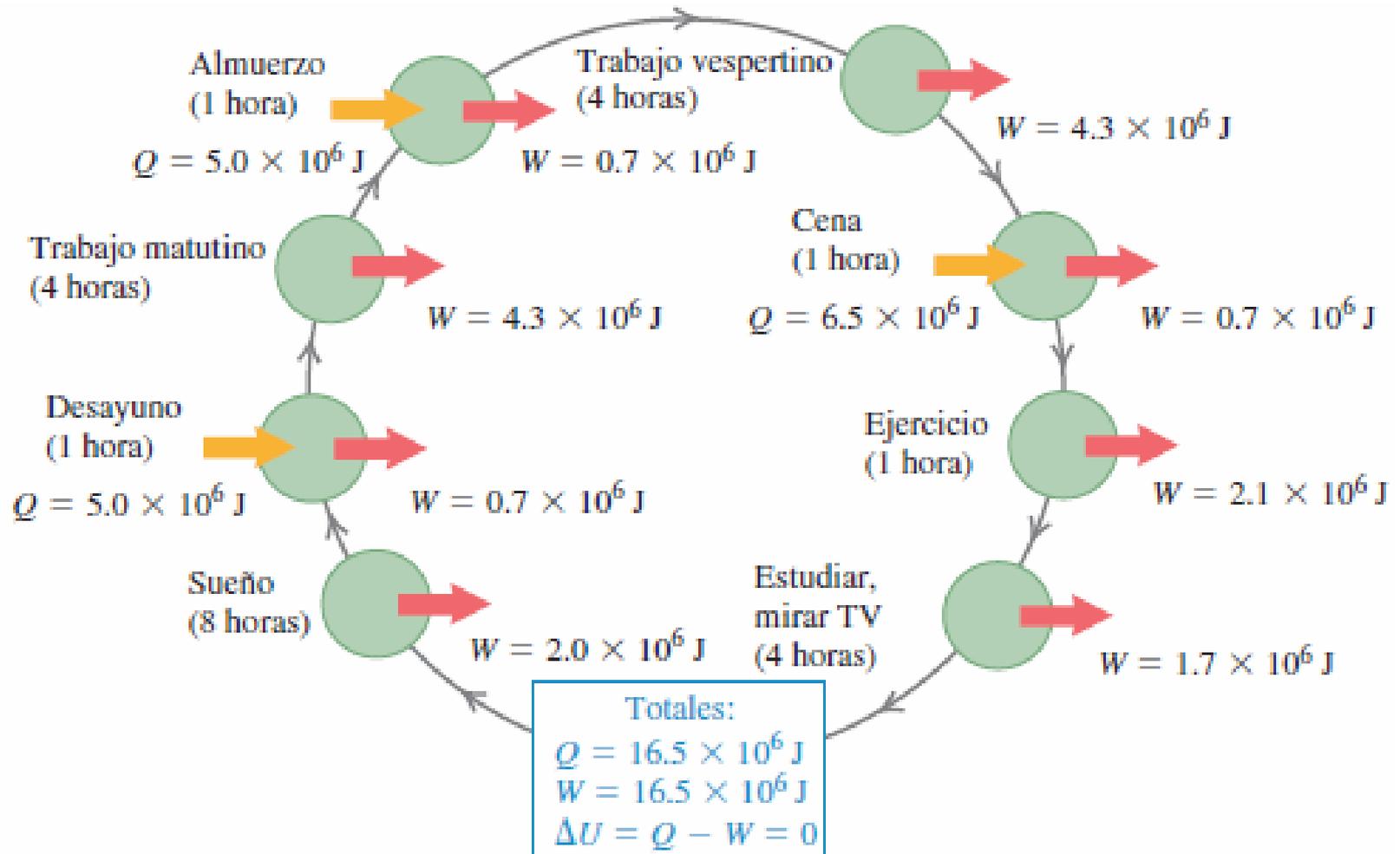
Aunque Q y W dependen de la trayectoria del proceso termodinámico ΔU no depende de la trayectoria

El cambio de energía interna de un sistema durante un proceso termodinámico depende solo de los estados inicial y final, no de la trayectoria que lleva de uno al otro lado.

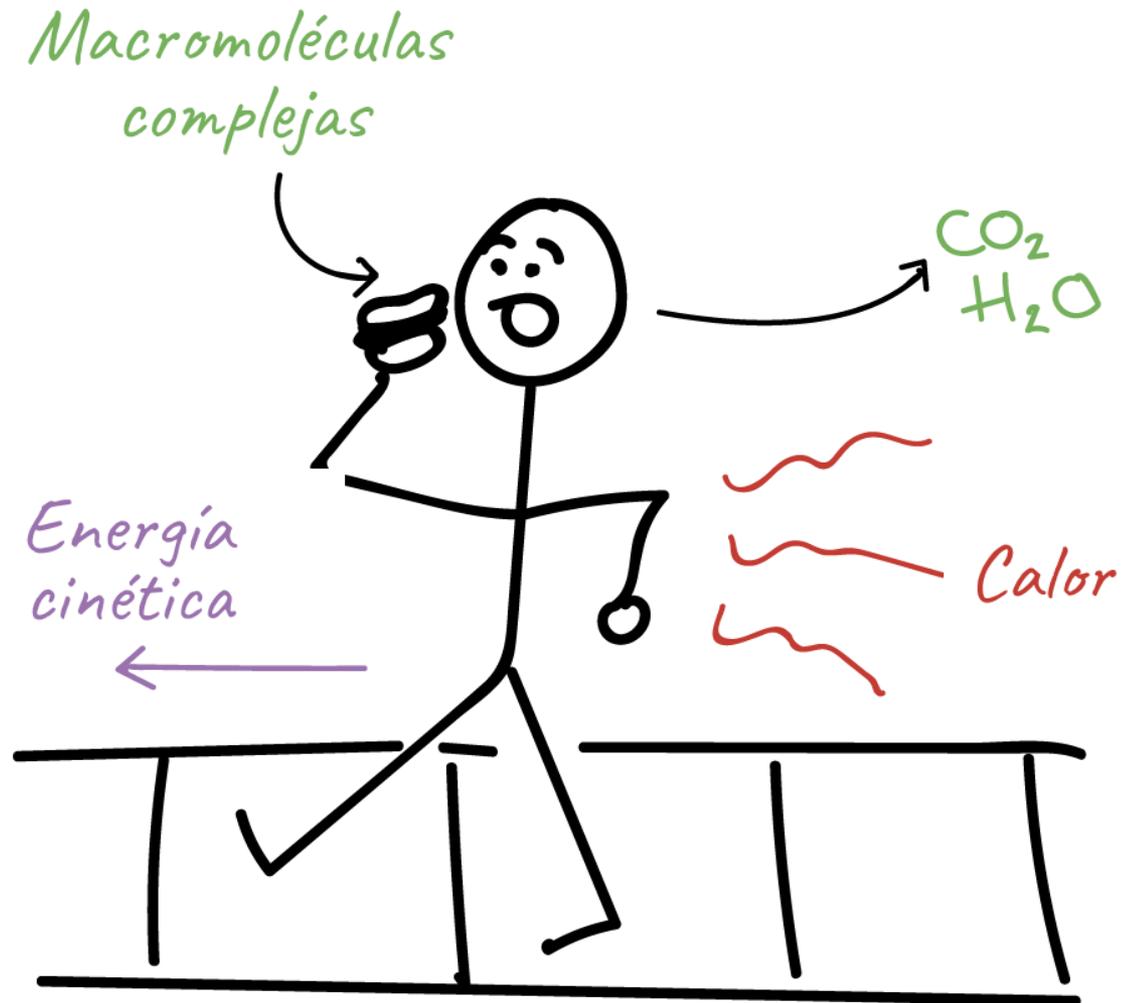
Proceso Cíclico

$$\Delta U = 0$$

$$Q - W = 0$$



Proceso Cíclico

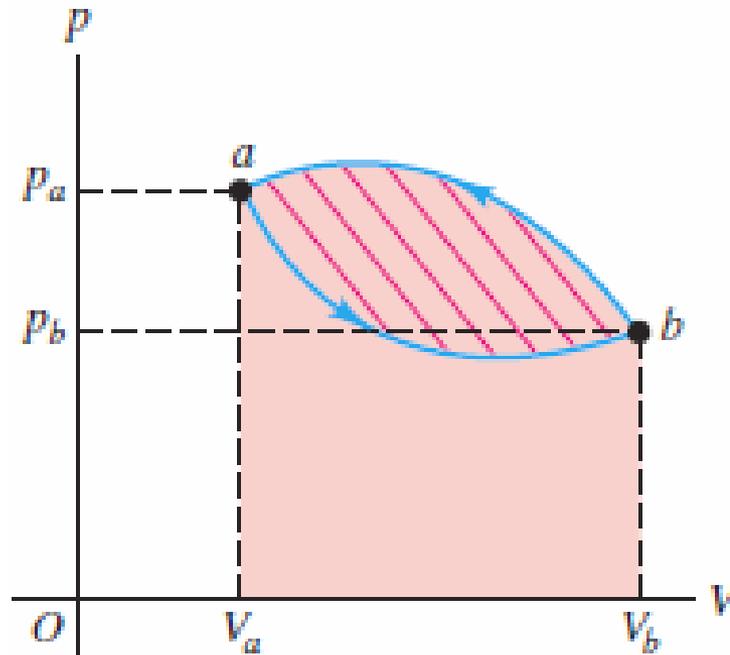


Problemas

Un estudiante se propone comer un mantecado de 900 calorías (con crema batida) y luego subir corriendo varios tramos de escaleras para quemar la energía que ingirió. ¿A qué altura debe ascender? Suponga que la masa del estudiante es de 60.0 kg.

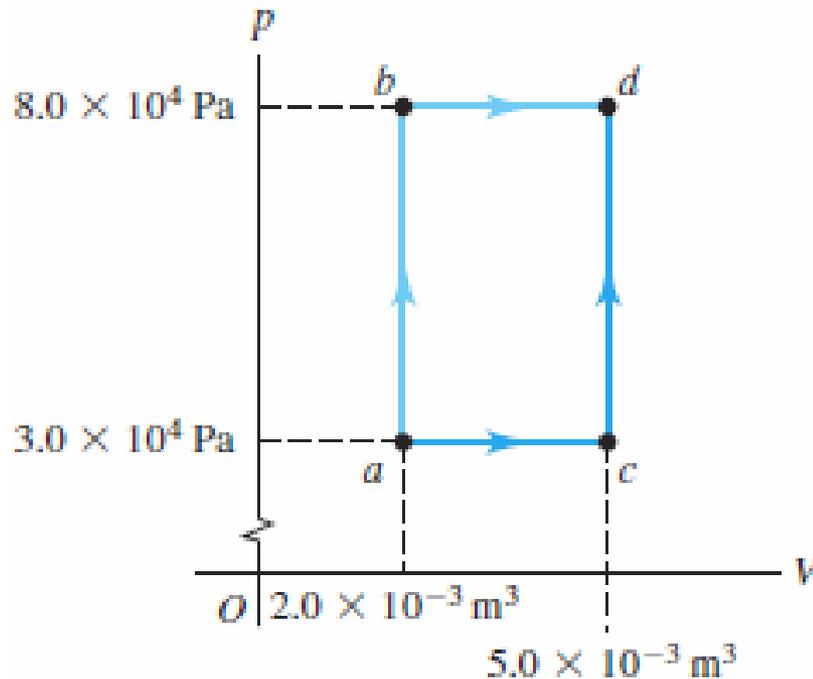
Problemas

La figura es una gráfica pV para un proceso cíclico, donde los estados inicial y final son el mismo. Inicia en a y procede en sentido antihorario en la gráfica pV hasta b y vuelve a a , siendo el trabajo total $W = -500$ J. a) ¿Por qué es negativo el trabajo? b) Calcule el cambio de energía interna y el calor agregado en el proceso.



Problemas

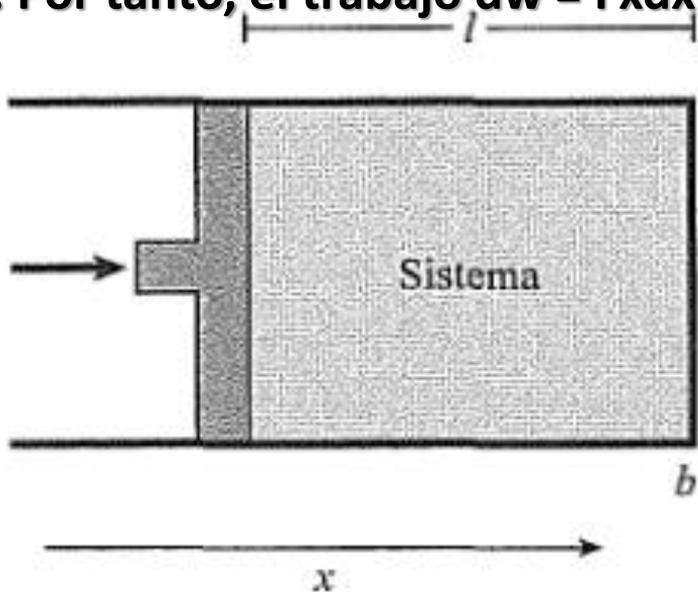
La gráfica pV de la figura muestra una serie de procesos termodinámicos. En el proceso *ab*, se agregan 150 J de calor al sistema; en el proceso *bd*, se agregan 600 J. Calcule a) el cambio de energía interna en el proceso *ab*; b) el cambio de energía interna en el proceso *abd* (azul claro); y c) el calor total agregado en el proceso *acd* (azul oscuro).



Problemas

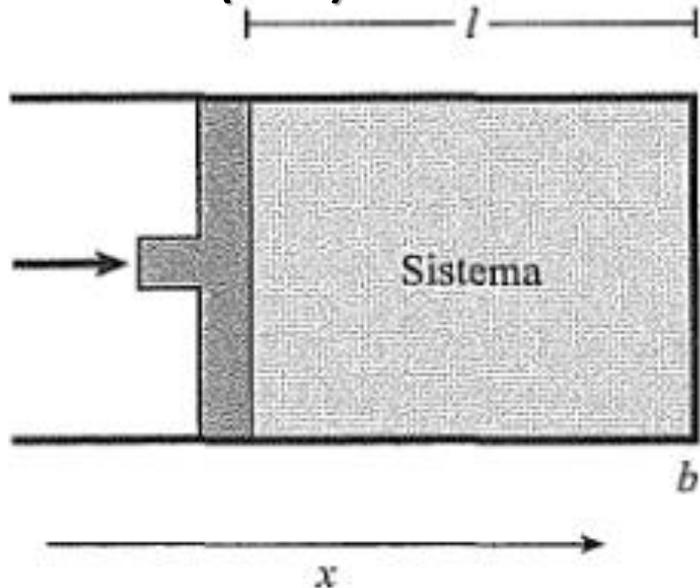
Un gramo de agua (1 cm^3) se convierte en 1671 cm^3 de vapor cuando se hierve a presión constante de 1 atm ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$). El calor de vaporización a esta presión es $L_v = 2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}$. Calcule *a) el trabajo efectuado por el agua al vaporizarse y b) su aumento de energía interna.*

El pistón, que es parte del entorno, ejerce una fuerza, que indicamos por F_x , sobre la materia del sistema en la frontera sistema-pistón, de modo que esta materia se ha movido una distancia dx . El entorno, por tanto, ha realizado un trabajo $dw = F_x dx$ sobre el sistema. Sea F la magnitud de la fuerza ejercida por el sistema sobre el pistón. La tercera ley de Newton (acción = reacción) implica que $F = F_x$. La definición $P = F/A$ de la presión del sistema P proporciona $F_x = F = PA$, donde A es el área del pistón en contacto con el sistema. Por tanto, el trabajo $dw = F_x dx$ realizado sobre el sistema es



$$W = PAdx$$

El sistema tiene una sección transversal de área A y una longitud $l = b - x$, donde x es la posición del pistón y b es la posición del fondo del cilindro. El volumen de este sistema cilíndrico es $V = Al = Ab - Ax$. El cambio de volumen del sistema cuando el pistón se mueve una distancia dx es $dV = d(Ab - Ax) = -A dx$. La Ecuación (2.29) se transforma en



$$W = -PA dx$$

En una contracción, el trabajo realizado sobre el sistema es positivo ($dw > 0$).

En una expansión, el trabajo realizado sobre el sistema es negativo ($dw < 0$).

2 Ley de la termodinámica

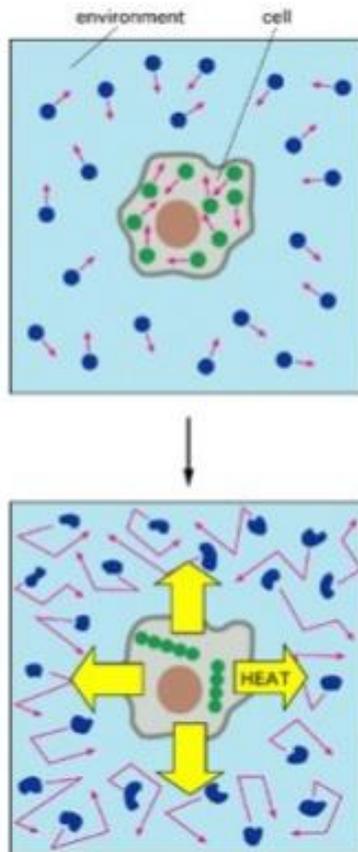
Propone restricciones para las transferencias de energía que podrían llevarse a cabo si se tiene en cuenta la primera ley.

Sirve como regulador de la dirección en la que se llevan a cabo los procesos termodinámicos e impone la imposibilidad de que se desarrollen en sentido opuesto.

Concepto de “**entropía**”, una magnitud física encargada de medir la cantidad energía inservible para generar trabajo.

2 Ley de la termodinámica

Todo proceso ocurre desde un estado de baja probabilidad (ordenado) a otro de mayor probabilidad (desordenado)



ENTROPÍA (S): Medida del desorden o azar del sistema.

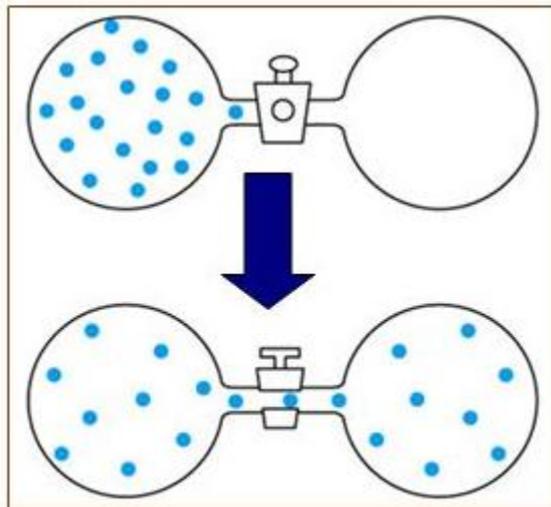
Cada proceso se acompaña de un incremento de la entropía del universo

- “En todo sistema aislado, la entropía siempre aumenta hasta alcanzar el estado de equilibrio”

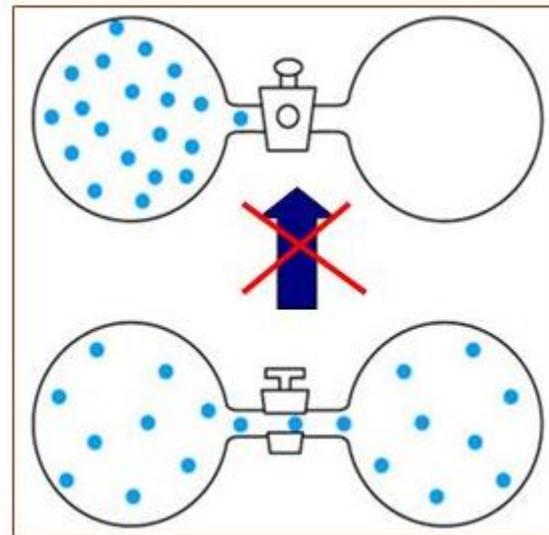
2 Ley de la termodinámica

¿Por qué unos procesos ocurren en un sentido y no en el contrario?

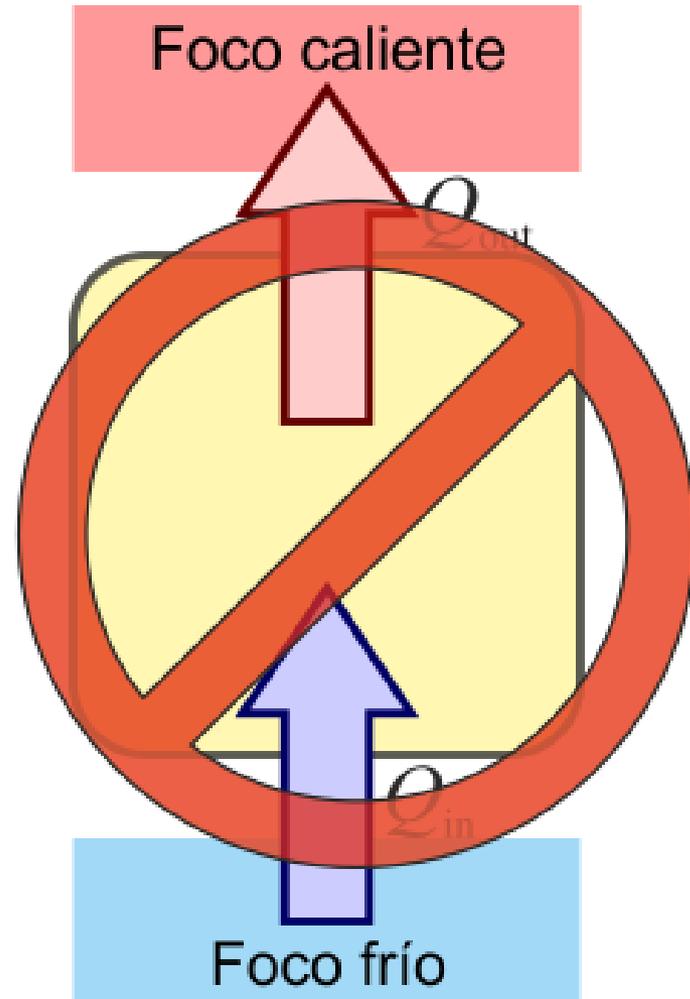
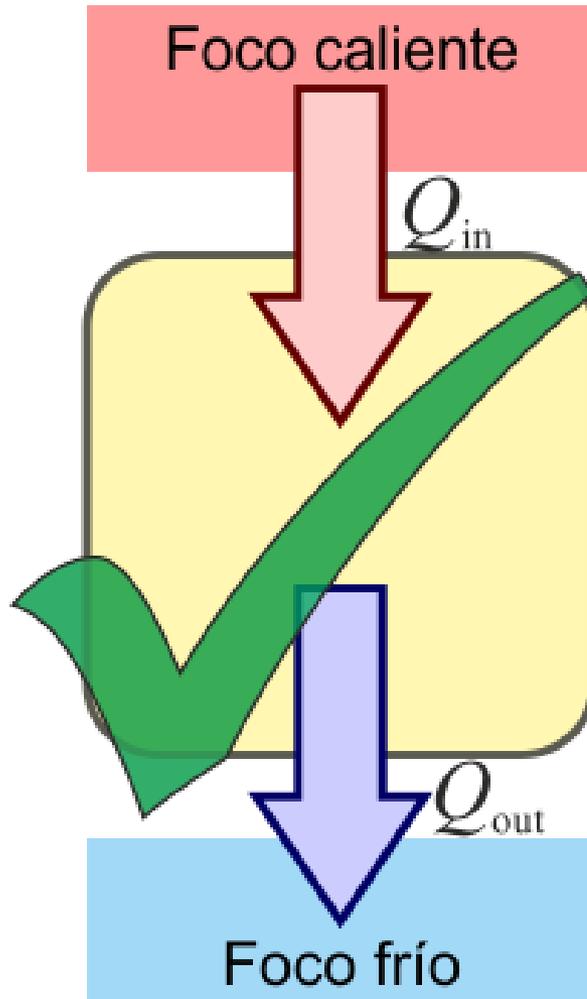
ESPONTANEO



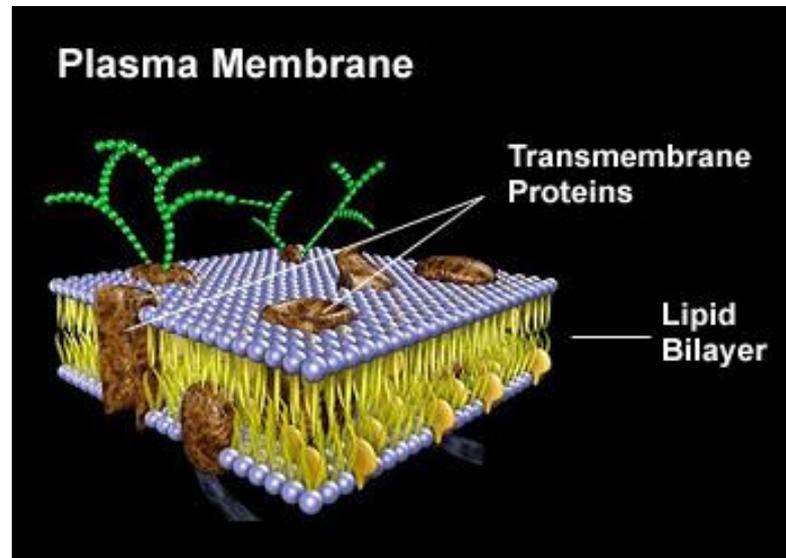
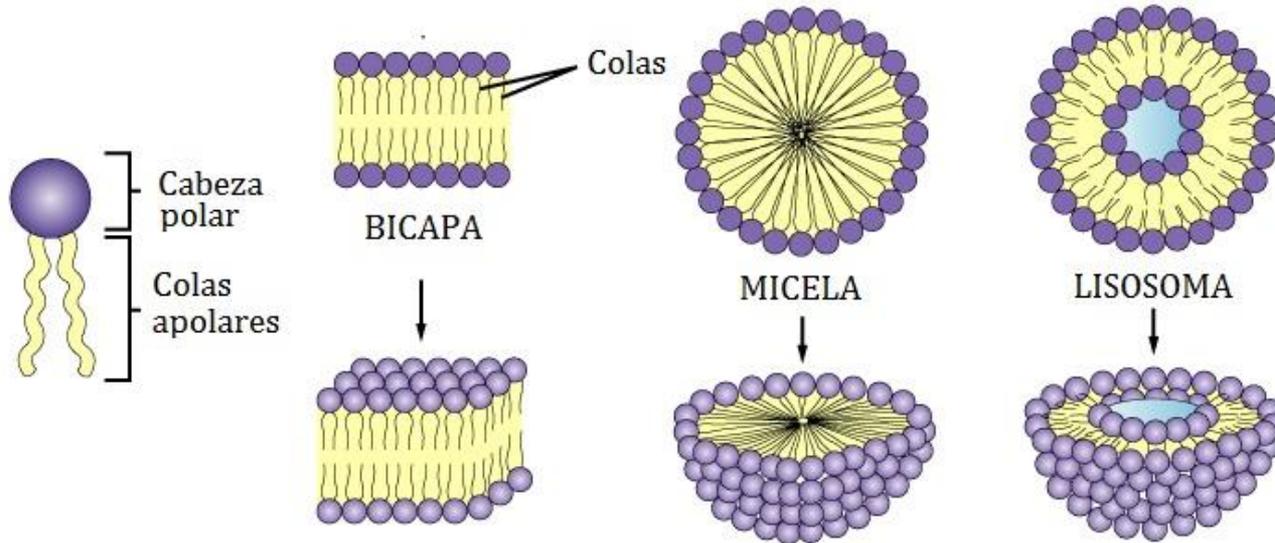
NO ESPONTANEO



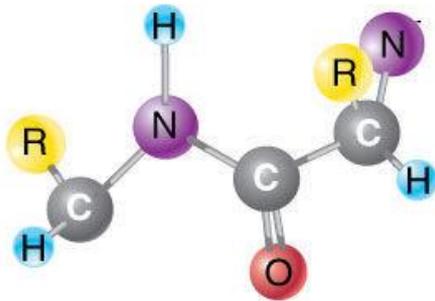
2 Ley de la termodinámica



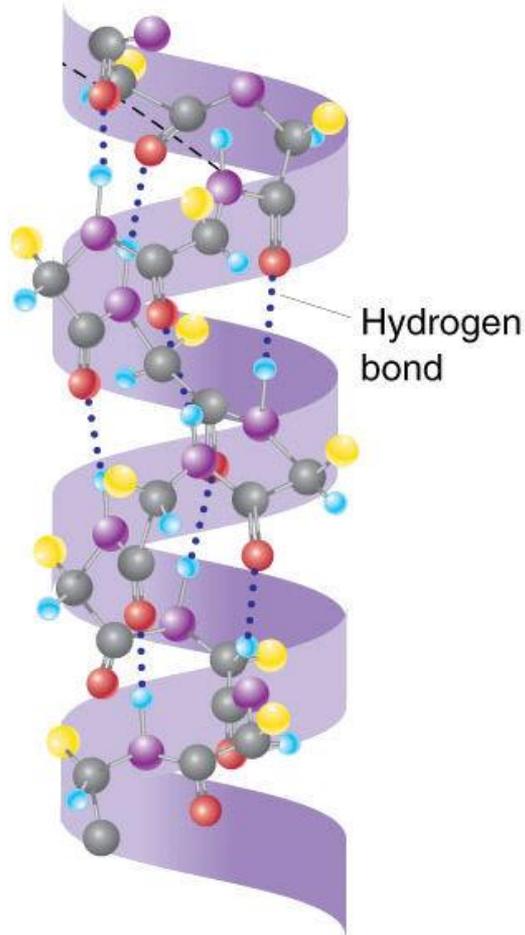
2 Ley de la termodinámica



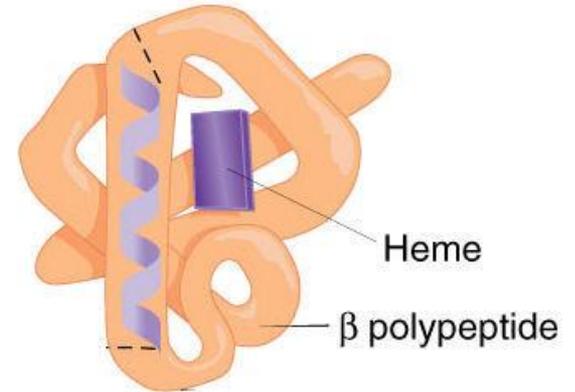
2 Ley de la termodinámica



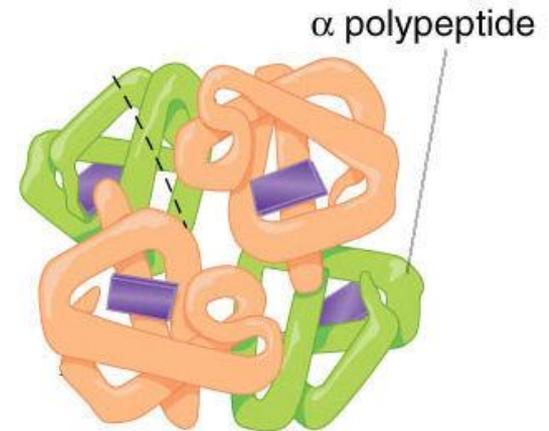
(a) Primary structure



(b) Secondary structure



(c) Tertiary structure



(d) Quaternary structure