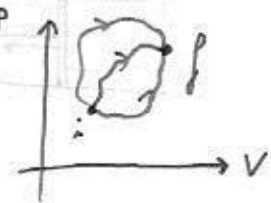


Energía interna

- Analicemos el experimento de Joule: un sistema aislado a el que se retan unas paletas. Se observa que, dependiendo del trabajo mecánico, el estado termodinámico del sistema varía.
- Es más, la variación del estado sólo depende del trabajo adiabático  $W_{ad}$  (trabajo mecánico, eléctrico...)
- Aún más, si hacemos un diagrama P-V:  no depende de la trayectoria!!!

Es decir, en trabajo se invierte en variar una función de estado, que llamamos energía interna:

$$(W)_{ad} = \Delta U.$$

Es:  $U = U(V, \theta)$ ; como no depende de la trayectoria, es una diferencial exacta:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V} d\theta$$

• Nótese que si las paredes son diatérmicas, hay más interacciones y  $W_{i,f} \neq \Delta U_{i,f}$

↓  
hay más interacción  
entre; un medio trabajo...

• Así, para que se cumpla la igualdad, pongo un término correctivo que llamamos calor:

$$\Delta U = W + Q$$

1<sup>er</sup> ppo. de la Termodinámica: la energía se conserva sólo que depende a cuenta al calor

• El problema es que esto no se sirve para hacer cálculos: lo interesante sería ponerlo en forma diferencial:   
→ No es una diferencial exacta infinitesimal que depende del camino

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

↓  
Diferencial exacta (independiente del camino)

¿Cómo llegamos a eso?

Si alguno de los sumandos es 0, es trivial:

$$\delta W = 0$$

$$\Downarrow$$

$$dU = dQ$$

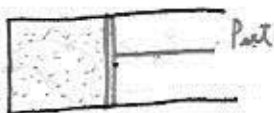
acuerdo p.g.  
de los libros de texto

$$\delta Q = 0$$

$$\Downarrow$$

$$dU = dW$$

Si los dos son  $\neq 0$ , veamos un caso particular: un gas con un pistón  $\int dx = \frac{P}{F} \frac{\Delta V}{\Delta x}$  sin rozamiento



$$W = -P_{ext} \cdot \Delta V$$

Criterio signo:

$Q$ : + : se gana calor

- : se pierde calor

$W$ : + : sobre el sistema (gana energía)

- : el sistema (pierde energía)

quedo llenando como el proceso más lento, y  $P_{int} = P_{ext}$ .  $W = -P_{int} \Delta V$

En el límite tengo un proceso cuasiestático en el que  $P_{ext} = P_{int}$  (esto es así real, en los gases  $P_{ext} = P_{int}$ , hay equilibrios necesarios y el pistón no tiene masa)

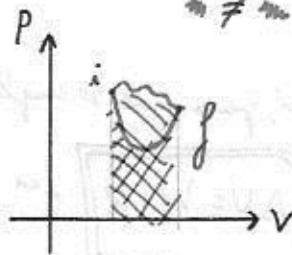
Así,  $\delta W = -P dV$

$$dU = \delta Q - P dV$$

para procesos cuasiestáticos: infinitesimalmente sin rozamiento

Es el 1º pp. de forma aceptable

En general,  $W_{i \rightarrow f} = - \int_i^f P dV$ , integral que depende del camino



Ejemplo: trabajo de expansión de un gas ideal a temperatura constante:

En un proceso isotermo,  $P(V) = \frac{R\theta}{V}$  (1 mol)

$$W_{12} = - \int_1^2 \frac{R\theta}{V} dV = -R\theta \ln \frac{V_2}{V_1} = R\theta \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Ejemplo: sólido isotermo:

$$W = - \int_1^2 P dV$$

Sabemos que  $dV = \underbrace{V\alpha d\theta}_{0 \text{ (isoterm)}} - V\kappa dP$

Ahora, supongamos que  $V$  no varía mucho y  $\kappa$  constante:

$$W = \int P V \kappa dP \approx V \kappa \int P dP = \frac{m}{\rho} \kappa \left( \frac{P_2^2}{2} - \frac{P_1^2}{2} \right)$$

Siendo un proceso análogo, se hallan relaciones para diferentes sistemas físicos (Tabla a Moodle)

En general,  $dU = \delta Q + \sum_i P_i dX_i$ ; con  $P_i$  el parámetro interno del sistema y  $X_i$  el externo.

### Calor

Como vimos ayer,  $\delta Q = dU + PdV = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV + PdV = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta \right] dV =$

$$= \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta \right] \frac{\partial V}{\partial \theta} d\theta$$

Definimos para cada sistema la capacidad calorífica:  $C \equiv \frac{dq}{d\theta} = \frac{\delta Q}{d\theta} = C$  (NO es una derivada)

o, el calor específico:  $c \equiv \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\theta}$  (el calor molar dividido entre el número de moles, e luego de esto de masa)

Como  $\delta Q$  depende del camino, hay dos tipos:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{d\theta} \right)_V$$

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{d\theta} \right)_P$$

En general,  $C = \frac{\delta Q}{d\theta} = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta \right] \frac{\partial V}{\partial \theta}$ . Así:  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V$  dV!!!

$$C_P = C_V + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta \right] \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P$$

$$\frac{C_P - C_V}{V\alpha} = P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta$$

Depende del proceso!!!

Esto es muy interesante: como  $C_p$ ,  $C_v$  y  $\alpha$  se pueden medir, puedo determinar  $\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$  y  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta$ . Así, integrando  $(dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV)$  quedo conocea, salvo constantes,  $U(V, \theta)$ !!!!

↓  
la temperatura misma se quedaba  
en el de integración

Así:

• En un proceso isotermo,  $C = \infty$

• " " " adiabático,  $C = 0$

• A Pcte.,  $\delta Q = C_p d\theta$

• A Vcte.,  $\delta Q = C_v d\theta$

• Definimos un foco térmico (o reservorio) como aquel sistema cuya temperatura no cambia al intercambiar calor  $\Rightarrow M \rightarrow +\infty$

Calorímetro  $\Rightarrow M \rightarrow +\infty$

$$\downarrow \frac{\delta Q}{C_M}$$

•  $[Q] = J$ . Trabajo en calorías, el calor necesario para que el agua pase de  $14^\circ\text{C}$  a  $15^\circ\text{C}$

$$1J = 4.18 \text{ cal}$$

Zimatek

Sistema simple	Magnitud intensiva	Magnitud extensiva	Trabajo (J)	1º Principio
Hidroestático	$P$ (Pa)	$V$ (m <sup>3</sup> )	$-PdV$	$dU = \delta Q - PdV$
Hilo	$\tau$ (N)	$L$ (m)	$\tau dL$	$dU = \delta Q + \tau dL$
Lámina superficial	$\sigma$ (N/m)	$A$ (m <sup>2</sup> )	$\sigma dA$	$dU = \delta Q + \sigma dA$
Pila reversible	$\varepsilon$ (V)	$Z$ (C) Carga	$\varepsilon dZ$	$dU = \delta Q + \varepsilon dZ$
Sólido dieléctrico	$E$ (V/m)	$P$ (C.m)	$E dP$	$dU = \delta Q + E dP$
Sólido magnético	$H$ (A/m)	$M$ (A.m <sup>2</sup> )	$\mu_0 H dM$	$dU = \delta Q + \mu_0 H dM$
				$dU = dQ + \sum P_i dX_i$

Zimatek

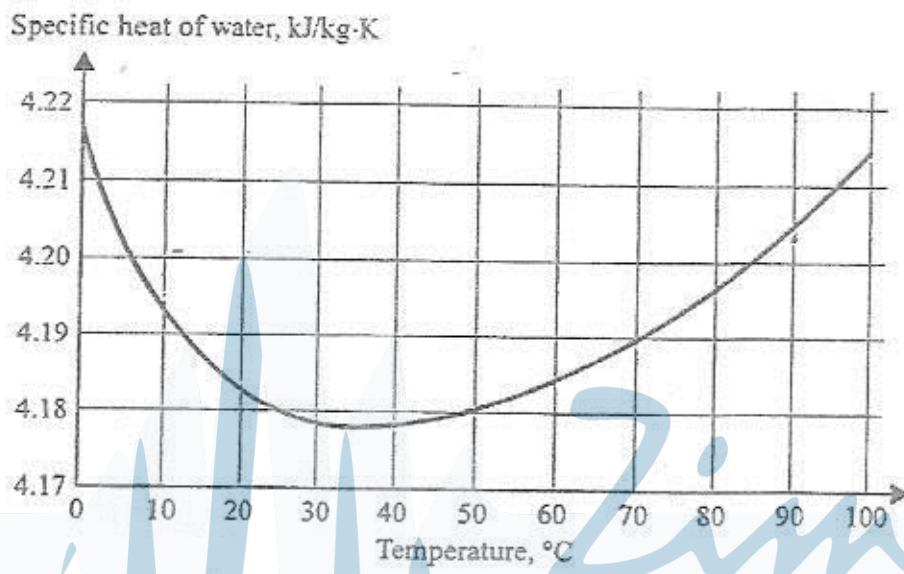
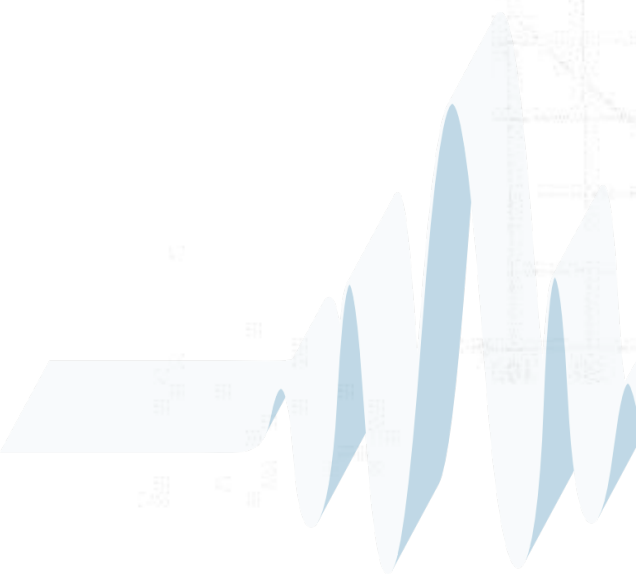


FIGURE 4-6 Specific heat of water at constant atmospheric pressure.



Zimatek

QUALITY OF WATER



QUALITY OF WATER IN CONTAINERS



# GAS IDEAL

ANÁLISIS DE DATOS

• Veremos las relaciones que sólo valen para gases ideales.

## ECUACIÓN DE ESTADO

• Si yo trabajo con un gas a temperatura etc., observo que:

DESARROLLO DEL VIRIAL

$$Pv = A \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right) \rightarrow \text{Puedo desarrollar en serie}$$

$$\text{con } v = \frac{V}{N} \text{ de mol o kg, según el contexto}$$

• Para gases muy diluidos, como  $v \rightarrow +\infty$  y:

$$Pv = A$$

(esto no tiene sorpresas, para yo definir  $\theta = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \frac{P}{P_3}$ )

$$\theta = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \frac{P}{P_3} = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \frac{Pv}{(Pv)_3}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = \left[ \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_3}{273.16} \right] \theta$$

Se ve que  $\theta$  es una constante universal, que llamamos R =

- 0.08206  $\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
  - 8.31447  $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
  - 1.987  $\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  (drabique)
- Se traen cuando trabajamos en calorías

• Volviendo al desarrollo del virial:  $A = R \theta$

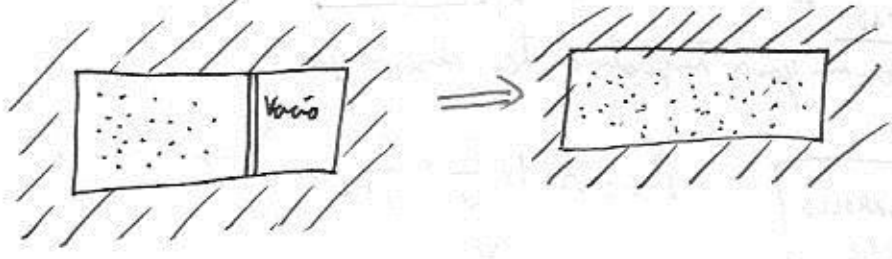


$$Pv = R \theta \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$

y si el gas está diluido:  $Pv = R \theta$

ENERGÍA INTERNA

• Joule demostró que, al expandirse un gas <sup>ideal</sup> libremente,  $\Delta \theta = 0$



Ahora:

$W=0$  (porque se expande frente a vacío)  $\Rightarrow \Delta U=0$

$Q=0$  (paredes adiabáticas)

Por tanto:  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right) d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$

Como  $V_f \neq V_i \Rightarrow U \neq f(V) \Rightarrow \boxed{U = U(\theta)}$

$P_f \neq P_i \Rightarrow U \neq f(P)$

• Esto es justamente la definición de gas ideal:  $\begin{cases} P \cdot V = R \theta \\ U = U(\theta) \end{cases}$  (a la naturaleza, los gases monoatómicos y diatómicos son ideales a presión atmosférica)

ALORES ESPECÍFICOS

• Ver:  $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V}_{C_v} + \underbrace{P \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P}_{\frac{R}{P}} = C_v + R = C_p$

$\boxed{C_p - C_v = R}$  (Relación de Mayer)  
 $\downarrow$   
 $C_p - C_v = R$

Nota: la Tª crítica se dice que  $C_v = \frac{3}{2} R$  para el gas monoatómico y  $C_v = \frac{5}{2} R$  para el diatómico

$C_p = \frac{5}{2} R$        $C_p = \frac{7}{2} R$

Como  $U = U(\theta) \Rightarrow dU = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta = \boxed{C_v d\theta = dU}$

# PROCESO ADIABÁTICO

En un proceso adiabático,  $\delta Q = dU + p dV = 0$

$$\text{An: } 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta\right] dV ; 0 = C_v d\theta + p dV$$

Ahora,  $pV = R\theta$ ;  $p dV + V dp = R d\theta$ . substituyendo:  
 $d\theta = \frac{1}{R} p dV + \frac{1}{R} V dp$

$$0 = \frac{C_v}{R} p dV + \frac{C_v}{R} V dp + p dV$$

$$0 = \frac{C_v}{R} V dp + \frac{C_p}{R} p dV \quad \frac{C_p}{R} = \frac{C_v}{R} + 1$$

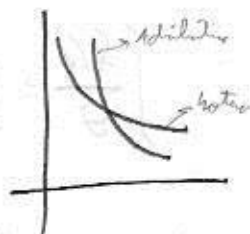
$$\text{An: } V dp + \frac{C_p}{C_v} p dV = 0 ; \frac{V dp}{pV} + \gamma \frac{p dV}{pV} = 0$$

Integrando,  $\gamma$  para  $\gamma$  independiente de  $P, V$  (cte.):

$$P \cdot V^\gamma = \text{cte.}; \text{ con } \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \text{ el coeficiente de expansión adiabática}$$

$$\left(\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}\right)$$

Notar que la isoterma  $\Rightarrow P \cdot V = \text{cte.}$  (aquí  $\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} \Rightarrow$  la adiabática tiene un pendiente que le excede)



Relaciones más útiles:  $\frac{R\theta}{V} = P$ ;  $\theta V^{\gamma-1} = \text{cte.}$

$$V = \frac{R\theta}{P}$$

$$\theta^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte.}$$

La ecuación es válida cuando se las ecuaciones de Poisson.

Calculamos el trabajo:

$$W = - \int_i^f P dV = - \int_i^f \frac{cte.}{V^\gamma} dV = - \frac{cte.}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}) \quad \rightarrow cte. = P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$$

$$= - \frac{1}{1-\gamma} (P_f V_f^\gamma V_f^{1-\gamma} - P_i V_i^\gamma V_i^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma-1} [P_f V_f - P_i V_i]$$

→ Nota: como  $\frac{\gamma}{\gamma-1} > 1$  ( $C_p = C_v + R > C_v$ )

O, por otra manera:

$$\text{Adiabático} \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \delta W = dU$$

$$\delta W = n C_v d\theta$$

$$W = n C_v (\theta_f - \theta_i)$$

## INTRODUCCIÓN A LA ENTROPÍA

$$\delta Q = \underbrace{C_v d\theta}_{dU} + P dV = C_v d\theta + \frac{R\theta}{V} dV, \text{ que no es una diferencial exacta}$$

Ahora, si dividimos por la temperatura (factor integrante), ya queda íntegro!!!

$$\frac{\delta Q}{\theta} = \frac{C_v}{\theta} d\theta + \frac{R}{V} dV$$

$$\int \frac{\delta Q}{\theta} = \int d(C_v \ln \theta + R \ln V), \text{ que ya no depende del camino!!!!}$$

Ahí,  $\theta$  no convierte una diferencial inexacta en una exacta.

Ahí, para el gas ideal, llamamos a  $\int \frac{\delta Q}{\theta}$  entropía:  $\frac{\delta Q}{\theta} \equiv dS = d(C_v \ln \theta + R \ln V)$

# PROCESOS POLITRÓPICOS (un modo en ingeniería)

• Son procesos generales. A lo largo de él, definimos  $C = \frac{\delta Q}{d\theta}$

$$\text{Así, } C d\theta = C_v d\theta + P dV$$

$$(C - C_v) d\theta = P dV$$

$$\text{Ahora: } P dV + V dP = R d\theta$$

$$d\theta = \frac{P dV}{C - C_v} \quad \frac{P dV + V dP}{R} = P dV; \quad \frac{C - C_v}{C_p - C_v} P dV - P dV = -V dP$$

$$P dV \left[ \frac{C - C_v}{C_p - C_v} - 1 \right] + V dP = 0$$

$$P dV \left[ \frac{C - C_p}{C - C_v} \right] + V dP = 0$$

*(indice politrópico)*

$$\frac{dV}{V} n + \frac{dP}{P} = 0$$

$$P \cdot V^n = \text{cte.}$$

Este índice toma la forma  $n = \gamma \rightarrow$  Adiabático

$n = 0 \rightarrow$  isobárico

$n = 1 \rightarrow$  isotérmico

$n = \infty \rightarrow$  isocórico

# Zurutek