

Física II

Termodinámica

Primera ley de la termodinámica

Energía interna y Capacidades caloríficas de un gas ideal.

Procesos isotérmicos, adiabáticos, isocóricos, isobáricos, cíclicos, expansión libre.



Retroalimentación: Funciones de estado y funciones de proceso

Trabajo

- Depende de la trayectoria → No es una función de las coordenadas del sistema

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

Funciones
de proceso

Un diferencial inexacto es una forma diferencial que no se puede expresar como el diferencial de una función

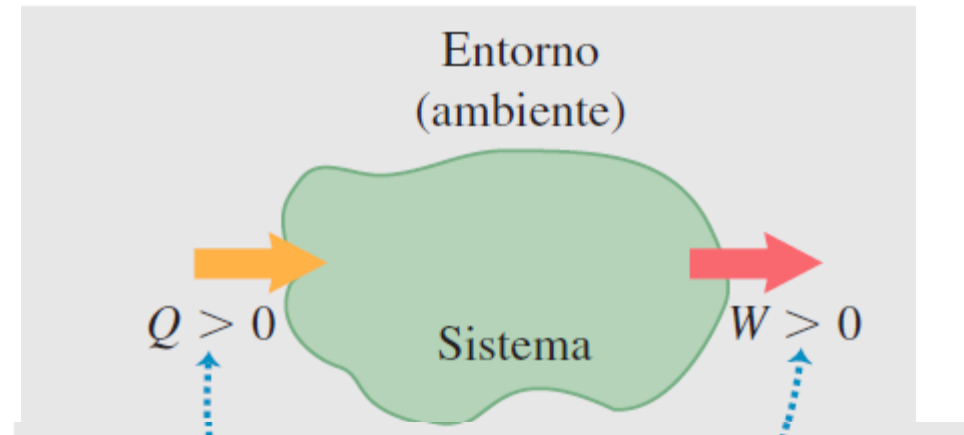
Calor

- Depende de la trayectoria → No es una función de las coordenadas del sistema

Energía
interna

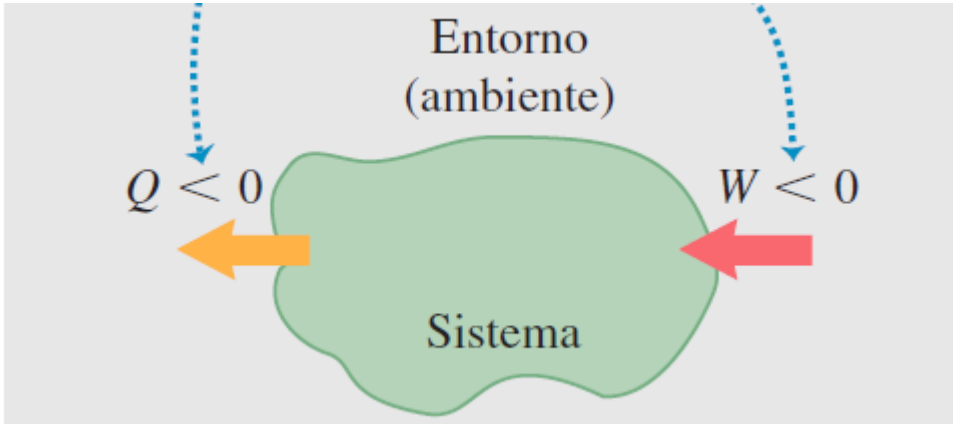
Función de
estado

- No depende de la trayectoria → Es una función de las coordenadas del sistema



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.



$$\Delta U = Q - W$$

Pregunta de análisis 1:

En las últimas tres columnas de la siguiente tabla, llene los recuadros con los signos correctos (+, - ó 0) para Q , W y ΔU . Para cada situación se identifica el sistema a considerar.

Situación	Sistema	Q	W	ΔU
Bombear rápidamente una llanta de bicicleta	Aire en la bomba	0	-	+
Sartén con agua a temperatura ambiente en una estufa caliente	Agua en la sartén	+	0	+
Aire que sale rápidamente de un globo	Aire originalmente en el globo	0	+	-

Pregunta de análisis 2:

$$\Delta U = Q - W$$

Una persona agita durante algunos minutos una botella aislada y sellada que contiene café caliente.

- (i) ¿Cuál es el cambio en la temperatura del café?

(a) Una gran reducción

(b) Una ligera reducción

(c) No hay cambio

(d) Un ligero aumento

(e) Un gran aumento

$$\Delta U = +W$$

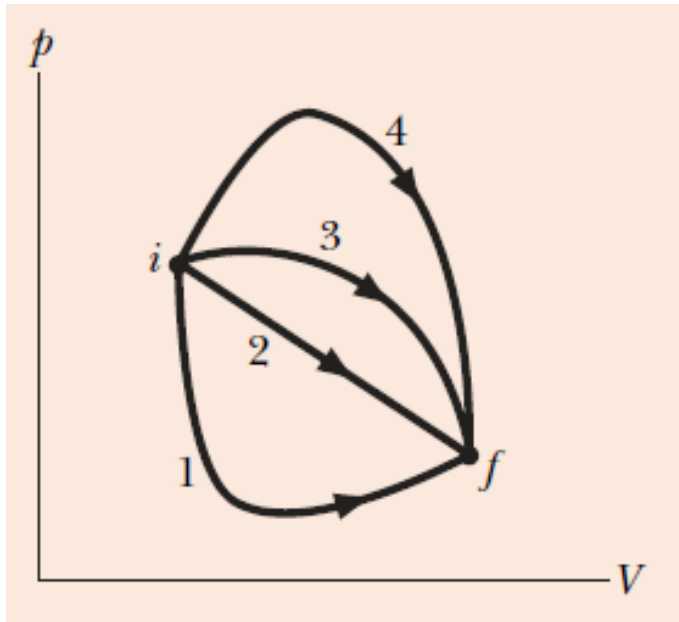
→ porque se está agregando energía cinética a las moléculas

- (ii) ¿Cuál es el cambio en la energía interna del café?

(d) Un ligero aumento

→ El trabajo es realizado sobre el sistema

Pregunta de análisis 3:



El diagrama p-V muestra cuatro trayectorias a lo largo de las cuales se puede llevar un gas del estado i al estado f. Clasifique de mayor a menor las trayectorias de acuerdo con:

(a) El cambio ΔU en la energía interna del gas

Todas las trayectorias tienen el mismo ΔU porque éste depende de i y f, no de la trayectoria

(b) El trabajo W realizado por el gas

Todas las trayectorias indican trabajo positivo

De mayor a menor área bajo cada trayectoria (mayor a menor W):

4 – 3 – 2 -- 1

(c) La magnitud de la energía transferida como calor Q entre el gas y su entorno,

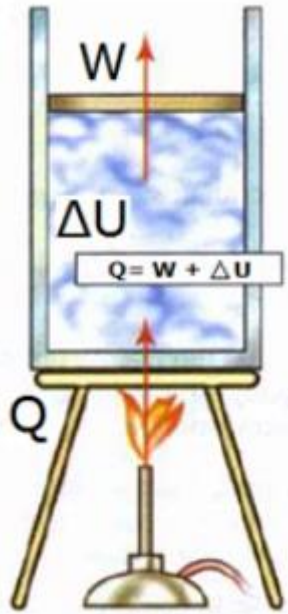
$$\Delta U = Q - W$$

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

Como ΔU es el mismo y W es positivo desde 4 siendo el mayor hasta 1:

4 – 3 – 2 – 1

Ejemplo 6:



En un recipiente se confina 1.00 kg de agua líquida a 100 °C que luego se convierte en vapor después de haber sido hervida a presión atmosférica estándar (1.00 atm). El volumen del agua cambia de un valor inicial $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ en fase líquida a un valor final 1.67 m^3 en fase gaseosa.

a) ¿Cuánto trabajo es realizado por el sistema durante este proceso?

¿El trabajo es positivo, negativo o cero?

Es positivo por que el volumen aumenta

¿Cómo es la presión durante el proceso?

Es constante con un valor de $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) \\ &= (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.671 \text{ m}^3 - 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 1.69 \times 10^5 \text{ J} = 169 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

b) ¿Cuánta energía es transferida como calor durante este proceso?

¿Habrá un cambio de temperatura?

El cambio de fase se da a temperatura constante

$$Q = L_v m = (2256 \text{ kJ/kg})(1.00 \text{ kg}) = 2256 \text{ kJ} = 2.26 \text{ MJ}$$

c) ¿Cómo es el cambio de la energía interna durante este proceso?

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W \\ \Delta U &= 2260 \text{ kJ} - 169 \text{ kJ} \\ \Delta U &= 2091 \text{ kJ} = 2.09 \text{ MJ} \end{aligned}$$

La energía interna del sistema se ha aumentado durante el proceso

Capacidades caloríficas de un gas ideal.



¿Cambia la *temperatura* durante una expansión libre?

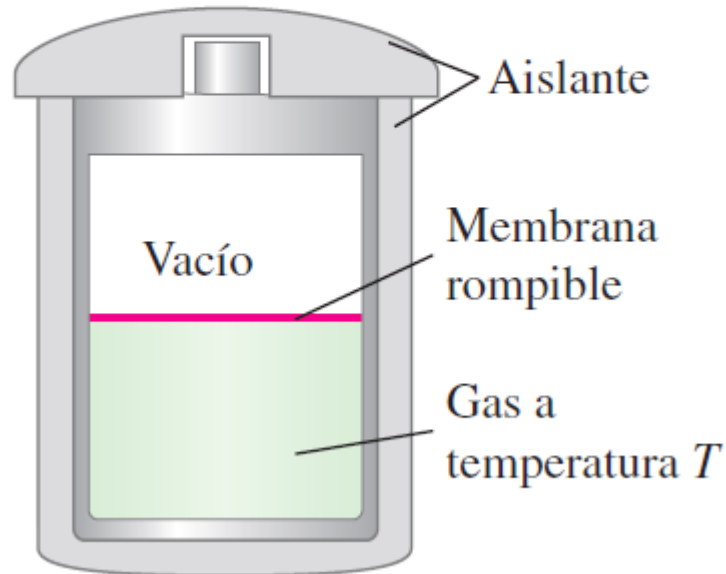
?

19.17 La membrana se rompe (o se retira) para iniciar la expansión libre del gas hacia la región al vacío.

$$Q = 0$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = 0 \quad U \text{ es constante}$$



Muchos experimentos han demostrado que, cuando un gas de baja densidad sufre una expansión libre, su temperatura *no* cambia.

Tal gas es en esencia un gas ideal.

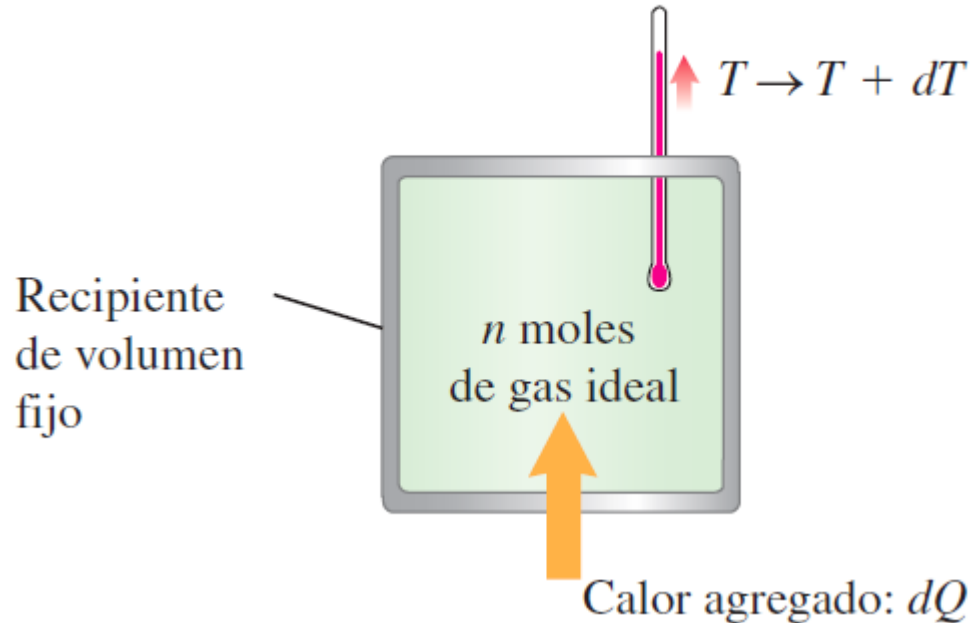
La conclusión es la siguiente:

La energía interna de un gas ideal depende solo de su temperatura, no de su presión ni de su volumen.

Capacidades caloríficas de un gas ideal.

¿Por qué son diferentes estas dos capacidades caloríficas molares?

a) Volumen constante: $dQ = nC_V dT$



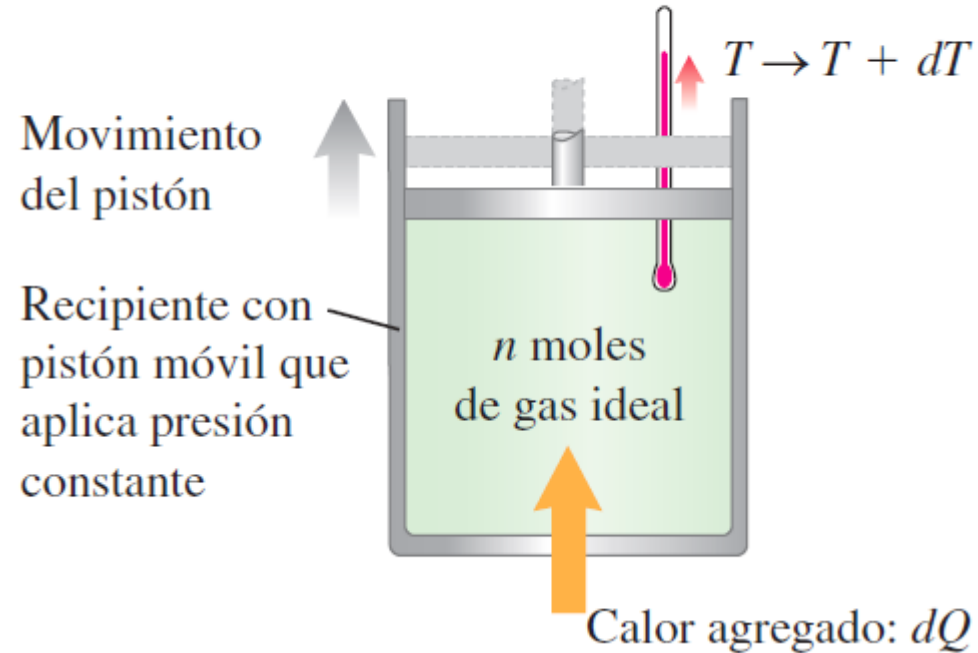
Trabajo

$$W = 0$$

Energía interna

$$\Delta U = Q$$

b) Presión constante: $dQ = nC_p dT$



Trabajo

$$W > 0$$

Energía interna

$$\Delta U + W = Q$$

Capacidades caloríficas de un gas ideal.

$$dU = dQ - dW$$

$$\rightarrow dQ = dU + dW$$

$$dW = p dV$$

$$p dV = n R dT$$

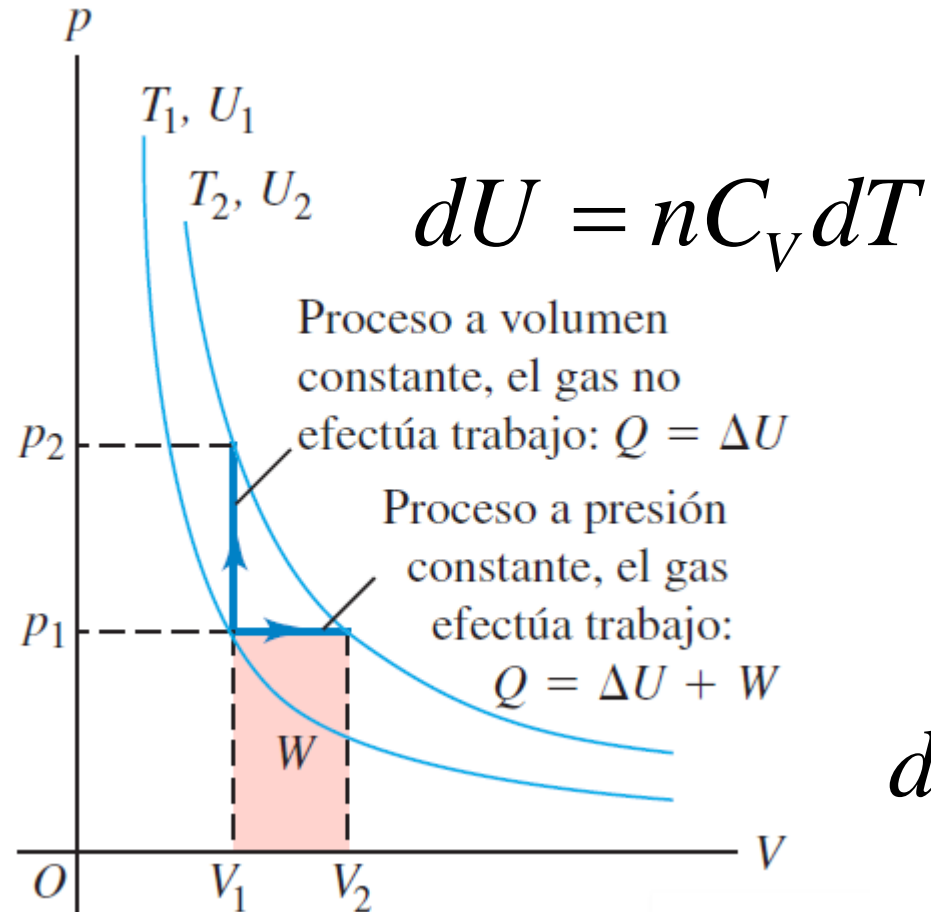
$$dW = n R dT$$

$$dQ = n C_p dT$$

$$dU = n C_V dT$$

$$\cancel{n C_p dT} = \cancel{n C_V dT} + \cancel{n R dT}$$

$$C_p = C_V + R$$



$$dQ = n C_p dT$$

Capacidades caloríficas de un gas ideal.

$$C_p = C_V + R \quad (\text{capacidades caloríficas molares del gas ideal})$$

Tabla 19.1 Capacidades caloríficas molares de gases a baja presión

Tipo de gas	Gas	C_V (J/mol · K)	C_p (J/mol · K)	$C_p - C_V$ (J/mol · K)	$\gamma = C_p/C_V$
Monoatómico	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatómico	H ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Poliatómico	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

Capacidades caloríficas de un **gas ideal**.

$$C_p = C_V + R \quad (\text{capacidades caloríficas molares del gas ideal})$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (\text{razón de capacidades caloríficas})$$

Gas monoatómico

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

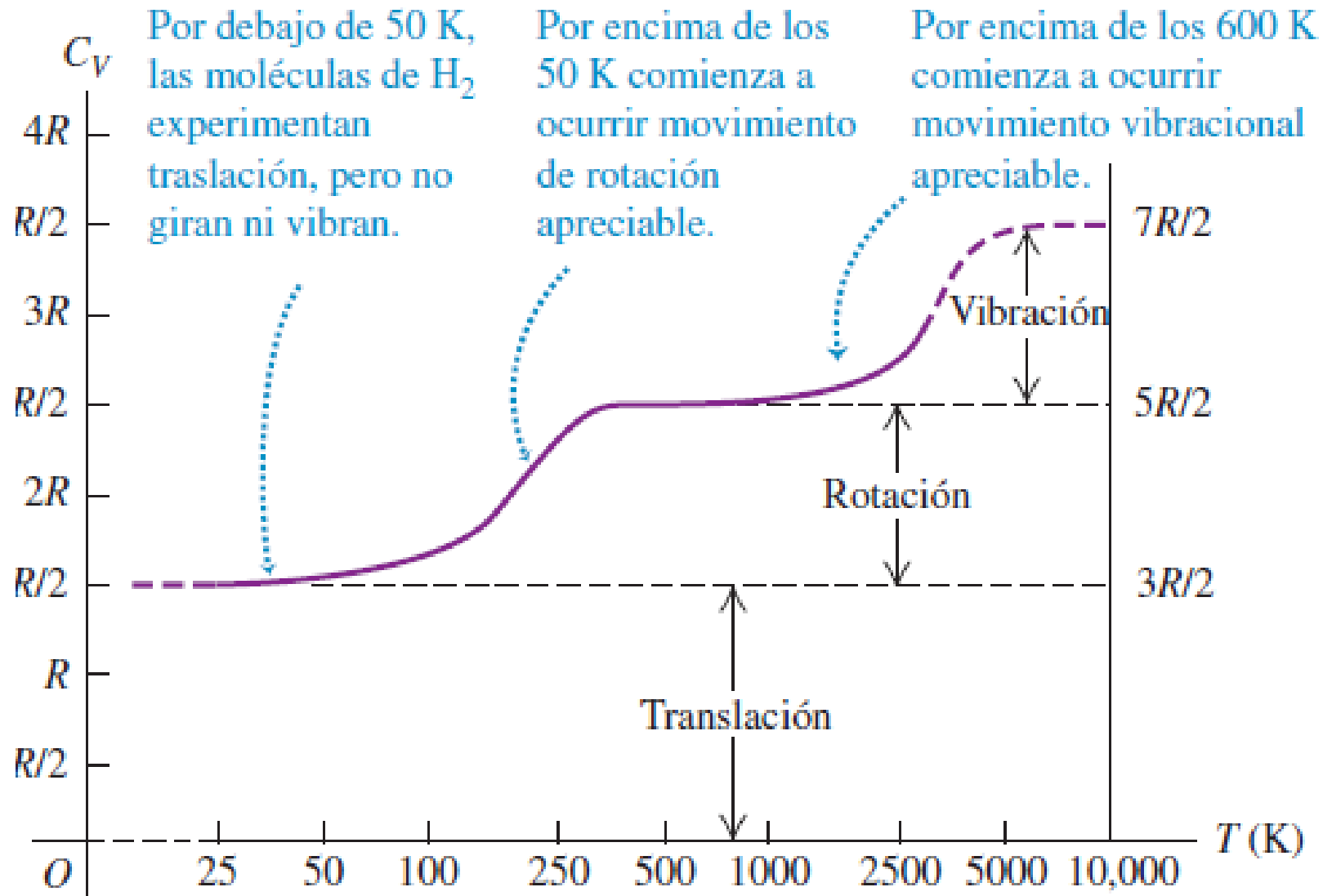
Gas diatómico

$$C_V = \frac{5}{2}R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$

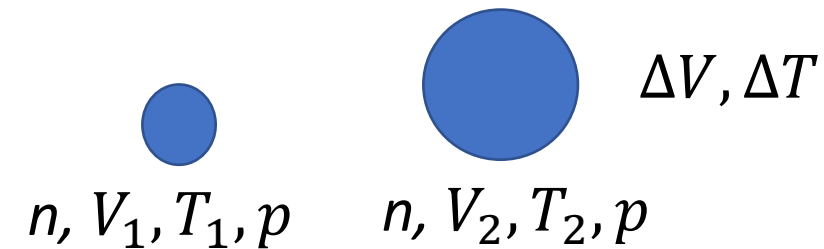
Capacidades caloríficas de un gas ideal.





Ejemplo 7

Una burbuja de 5.00 moles de helio se sumerge a cierta profundidad en agua líquida cuando el agua (y por lo tanto el helio) sufre un aumento de temperatura $\Delta T = 20.0\text{ C}^\circ$ a presión constante. Como resultado, la burbuja se expande. el helio es monoatómico e ideal. =====



(a) ¿Cuánta energía se agrega al helio como calor durante el aumento de temperatura y la expansión?

$$Q = nC_p \Delta T = n \left(\frac{5}{2} R \right) \Delta T$$

$$= (5 \text{ mol}) \left[\frac{5}{2} \left(8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \right] (20 \text{ K})$$

$$= 2077.5 \text{ J} \quad \quad \quad Q = 2.08 \text{ kJ}$$

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

(b) ¿Cuál es el cambio en la energía interna del helio durante el aumento de temperatura?

Durante ΔT , el volumen cambia, pero el gas sigue confinado y ΔU puede ser encontrado mediante:

$$\Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T = n \left(\frac{3}{2} R \right) \Delta T$$

$$= (5 \text{ mol}) \left[\frac{3}{2} \left(8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \right] (20 \text{ K})$$

$$= 1246.5 \text{ J} \quad \quad \quad \Delta U = 1.25 \text{ kJ}$$

(c) ¿Cuánto trabajo W realiza el helio a medida que se expande durante el aumento de temperatura?

$$W = Q - \Delta U$$

$$W = (2077.5 - 1246.5) \text{ J}$$

$$W = 831 \text{ J}$$

$$W = p\Delta V = nR\Delta T \quad W = 831 \text{ J}$$

$$= (5 \text{ mol}) \left(8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) (20 \text{ K})$$

Ejemplo 8

$$Q = nC_p \Delta T \quad C_V = \frac{5}{2}R$$



Se transfieren 1000 J como calor Q a un gas ideal diatómico, lo que permite al gas expandirse a presión constante. Cada molécula de gas gira alrededor de un eje interno pero no oscilan. ¿Cuánto de los 1000 J se destina al aumento de la energía interna del gas? De esa cantidad, ¿cuánta corresponde a energía cinética traslacional y cuánta a energía cinética rotacional de las moléculas?

$$C_p = C_V + R = \frac{7}{2}R$$

$$Q = 1000 \text{ J}$$

$$\Delta T = \frac{Q}{\frac{7}{2}nR}$$

71% del calor absorbido por el gas se invierte en aumentar ΔU

29% de Q se invierte en expandirse $\rightarrow W$

$$= \cancel{n\frac{5}{2}R} \left(\frac{Q}{\cancel{\frac{7}{2}nR}} \right) = \frac{5}{7}Q$$

$$= 0.71428Q$$

$$= 714.3 \text{ J.}$$

$$\Delta U = 714.3 \text{ J}$$

$$\Delta K_{\text{trans}} = 428.6 \text{ J}$$

$$\Delta K_{\text{rot}} = 285.7 \text{ J.}$$

Traslación + rotación

Grados de libertad: 3 + 2

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

$$= n\frac{3}{2}R \Delta T.$$

$$= \cancel{n\frac{3}{2}R} \left(\frac{Q}{\cancel{\frac{7}{2}nR}} \right) = \frac{3}{7}Q$$

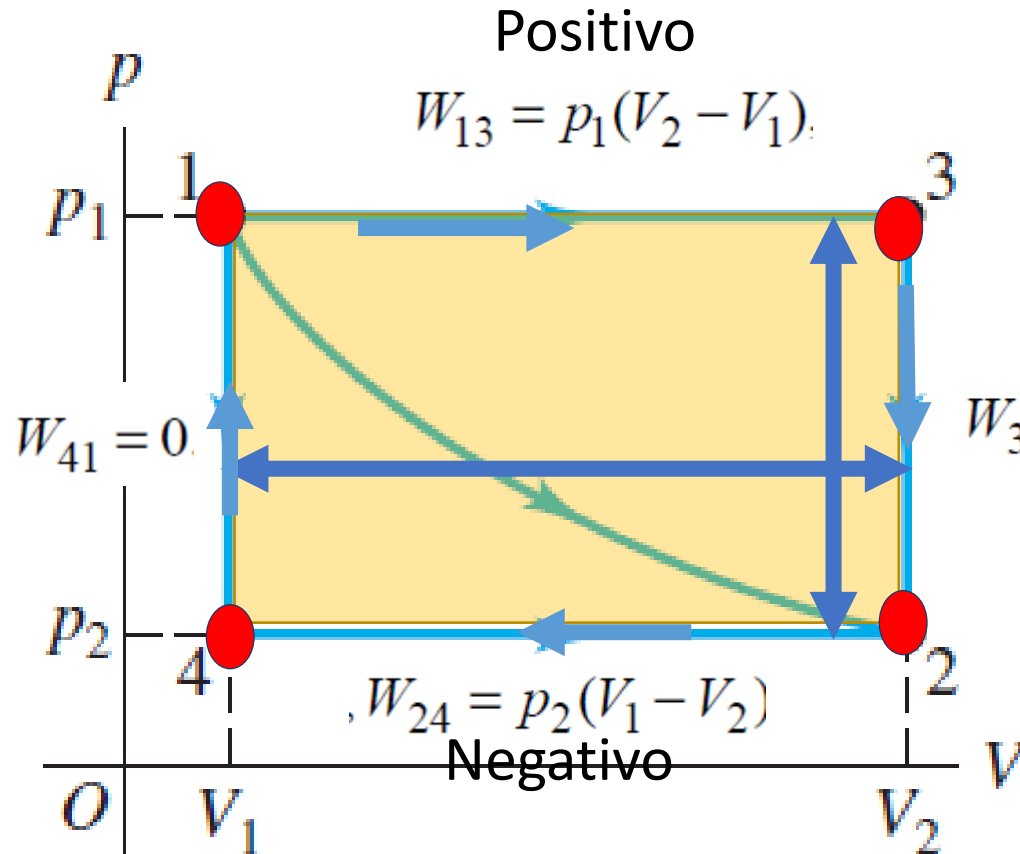
$$= 428.6 \text{ J.}$$

$$(714.3 - 428.6) \text{ J} = 285.7 \text{ J}_4$$

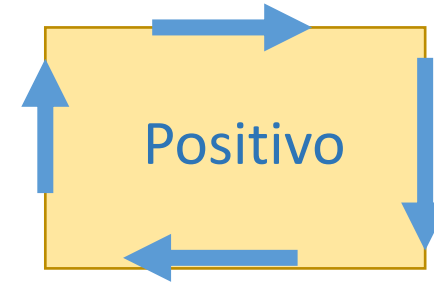
Ejemplo 9



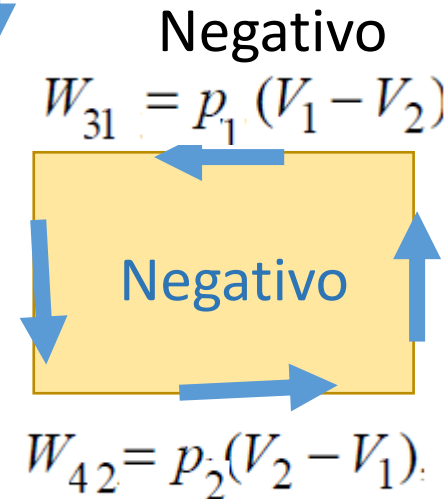
- a) Considere el ciclo cerrado $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, que es un proceso *cíclico* donde los estados inicial y final son iguales. Calcule el trabajo total efectuado por el sistema en este proceso y demuestre que es igual al área encerrada por dicho ciclo.
- b) ¿Qué relación hay entre el trabajo efectuado por el proceso del inciso a) y el que se realiza si se recorre el ciclo en el sentido opuesto, $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$?



$$; W_{13} + W_{32} + W_{24} + W_{41} = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1)$$



Área encerrada por la trayectoria cerrada



Positivo

$$W_{42} + W_{31} = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1)$$

Procesos cíclicos y sistema aislado

Un proceso que tarde o temprano hace volver un sistema a su estado inicial.

¿Como es el cambio total de energía interna?

$$U_2 = U_1$$

$$\rightarrow \Delta U = 0$$

$$\rightarrow Q - W = 0$$

$$\rightarrow Q = W$$



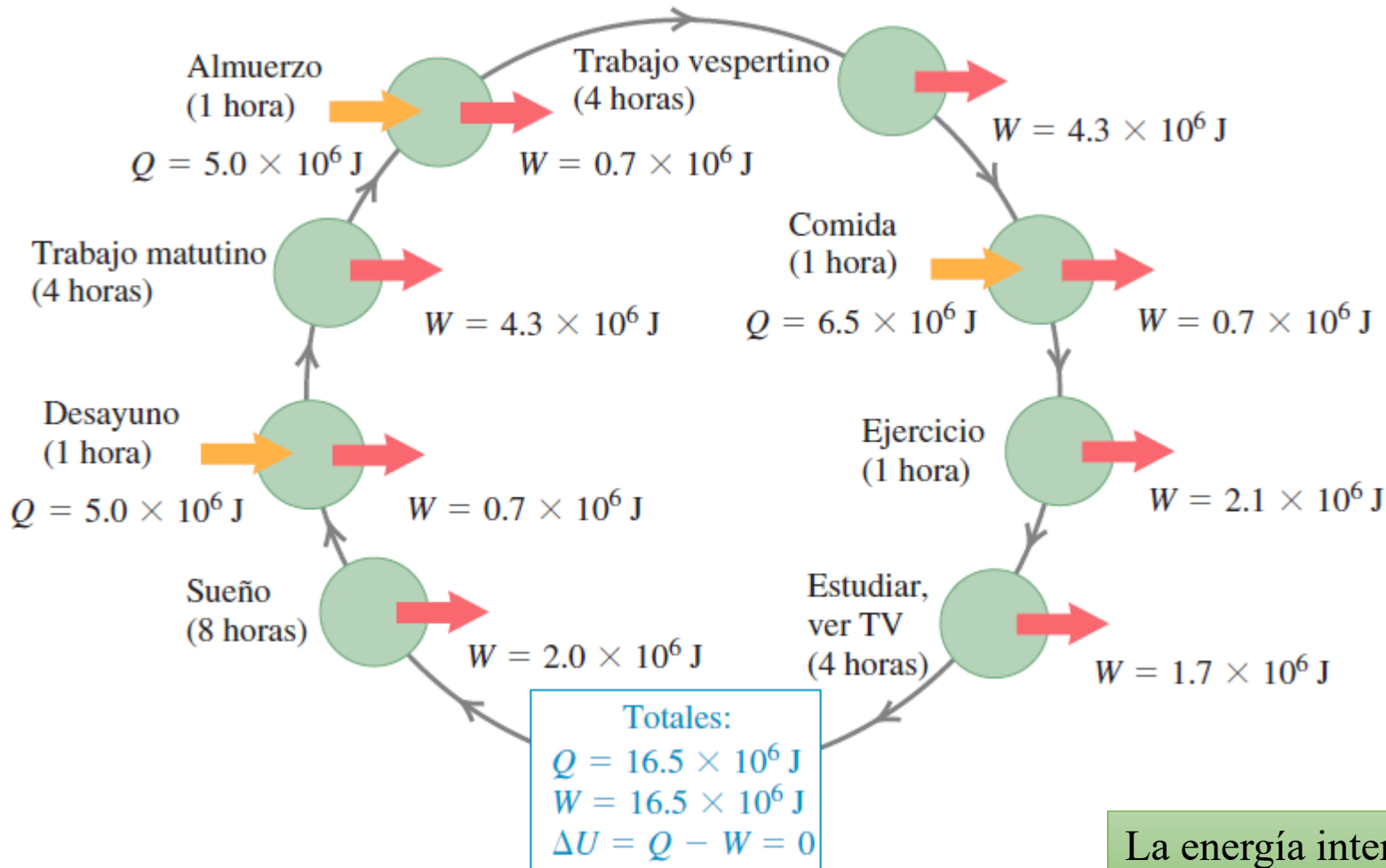
Si el sistema realiza una cantidad neta de trabajo W durante un proceso cíclico, deberá haber entrado en el sistema una cantidad igual de energía como calor Q .

Si el sistema es aislado

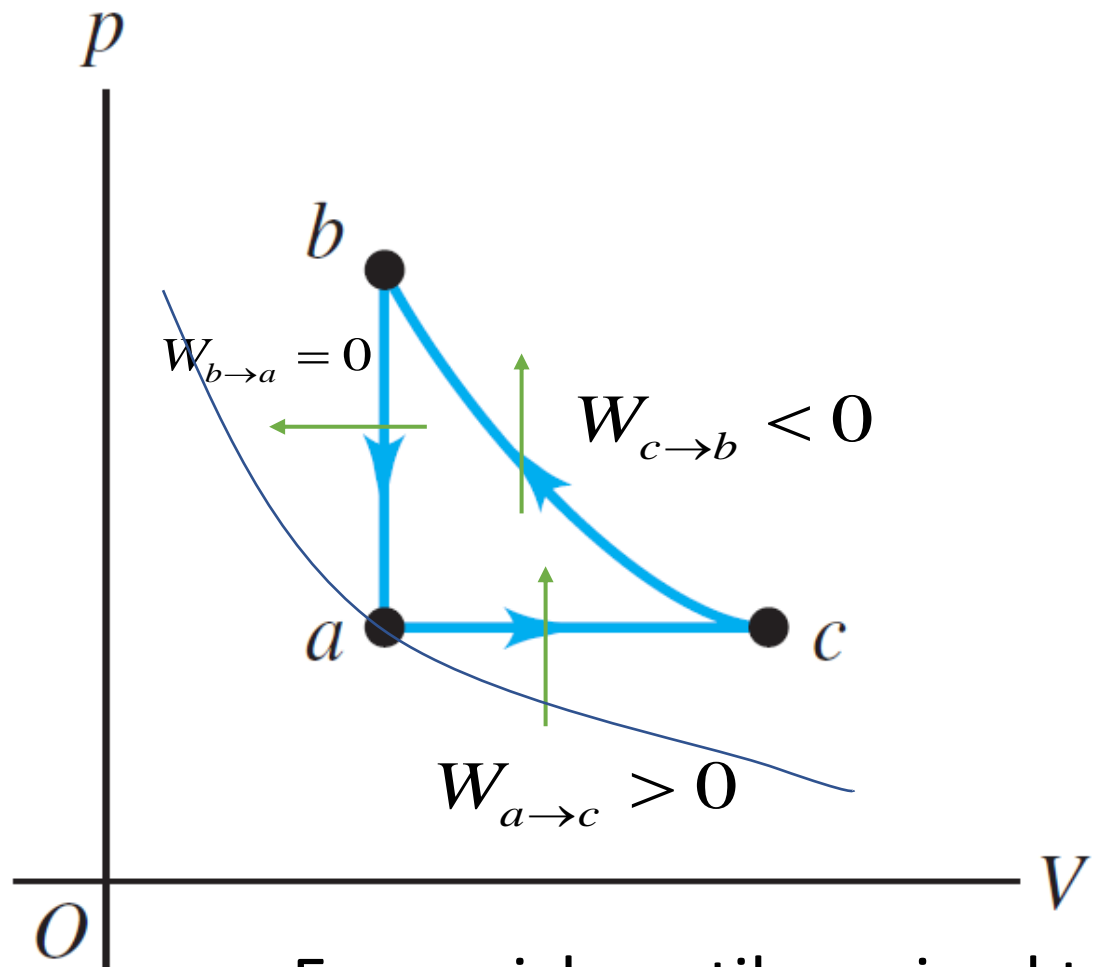
$$Q = W = 0$$

$$\rightarrow \Delta U = 0$$

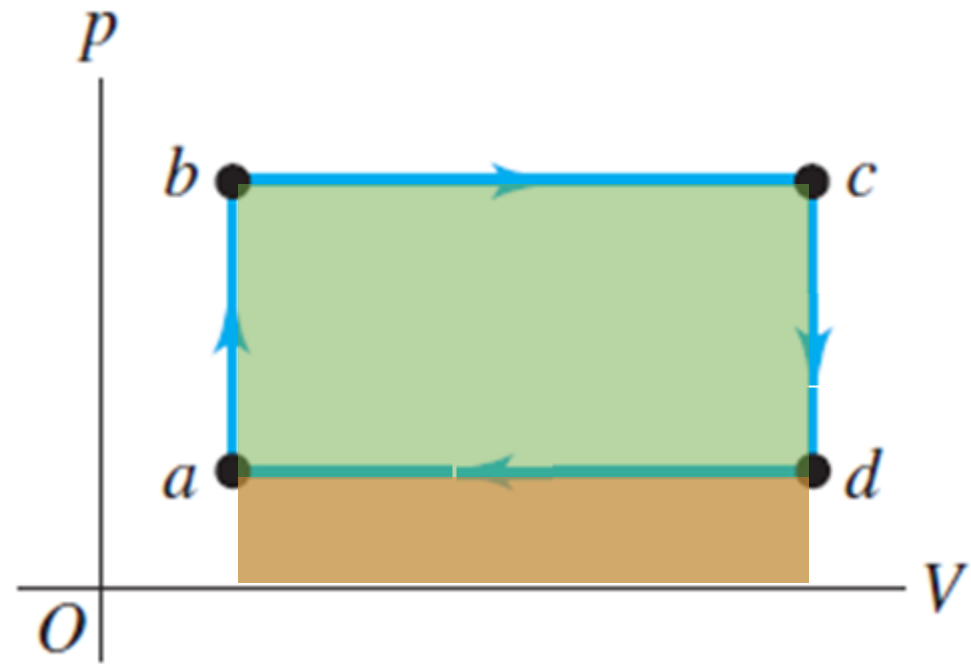
La energía interna de un sistema aislado es constante.



Procesos cíclicos



En un ciclo antihorario el trabajo es negativo



En un ciclo horario el trabajo es positivo

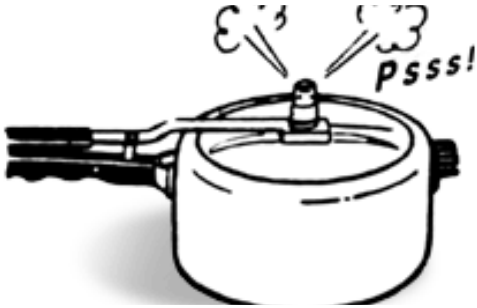
Procesos termodinámicos.



ADIABÁTICO

Sin transferencia de calor: $Q = 0$

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



ISOCÓRICO

A volumen constante: $\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$

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



ISOBÁRICO

A presión constante

$$\Delta U = Q + W$$



ISOTÉRMICO

A temperatura constante

$$\Delta U = Q + W$$

Procesos adiabáticos para el gas ideal

Expansión adiabática:

W positivo

ΔU negativo

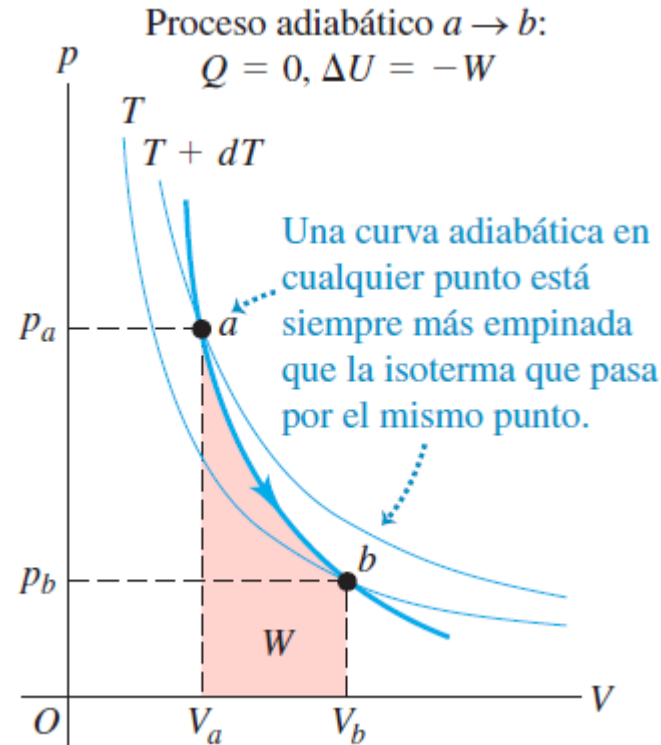
T disminuye

Compresión adiabática

W negativo

ΔU positivo

T aumenta



$$dU = -d\bar{W} \quad nC_V dT = -p dV \quad p = nRT/V.$$

$$nC_V dT = -\frac{nRTdV}{V} \quad \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad C_p = C_V + R$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constante}$$

$$e^{\ln T + (\gamma - 1) \ln V} = e^{\text{constante}}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T = pV/nR.$$

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

$$W = nC_V(T_1 - T_2) \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal})$$

$$W = \frac{C_V}{R}(p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal})$$

TABLA APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY

<i>Proceso</i>	<i>Restricción</i>	<i>Primera ley</i>	<i>Otros resultados</i>
Todos	Ninguna	$\Delta U = Q + W$	$\Delta U = nC_v \Delta T, W = \int p dV$
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta U = + W$	$W = (p_f V_f - p_i V_i) / (1 - \gamma)$
A volumen constante	$W = 0$	$\Delta U = Q$	$Q = nC_v \Delta T$
A presión constante	$\Delta p = 0$	$\Delta U = Q + W$	$W = p \Delta V, Q = nC_p \Delta T$
Isotérmico	$\Delta U = 0$	$Q = W$	$W = nRT \ln(V_f/V_i)$
Cíclico	$\Delta U = 0$	$Q = W$	
Expansión libre	$Q = W = 0$	$\Delta U = 0$	$\Delta T = 0$

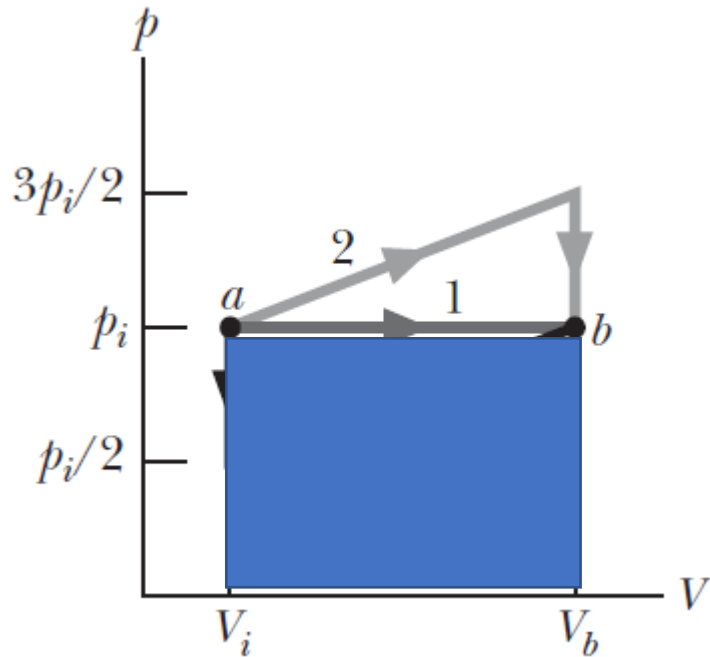
[†] Las expresiones subrayadas se aplican únicamente a los gases ideales; todas las demás se aplican en general.

Ejemplo 10:

Una muestra de gas experimenta un cambio de estado desde uno inicial a hasta otro final b, por medio de 3 trayectorias (procesos).
 $V_b = 5.00V_i$

El calor transferido en el proceso 1 es $10p_iV_i$

En términos de p_iV_i , a) ¿Cuál es el calor transferido en el proceso 2?
 b) ¿Cuál es el cambio de energía interna en el proceso 3?



a) ¿Cuál es el trabajo para el proceso 2?

Área bajo la trayectoria 2

Triángulo $\frac{1}{2} (4V_i) (p_i/2) = p_iV_i$

$$W_2 = 4p_iV_i + p_iV_i = 5p_iV_i$$

$$Q_2 = W_2 + U_b - U_a = 5p_iV_i + 6p_iV_i = 11p_iV_i$$

¿Cómo es el cambio de energía interna para los 3 procesos?

¿Cuál es el trabajo para el proceso 1?

Área bajo la trayectoria 1

$$W_1 = (V_b - V_i)(p_i)$$

$$W_1 = 4V_i p_i$$

$$\rightarrow \Delta U = U_b - U_a$$

$$\Delta U = Q_1 - W_1$$

$$\Delta U = 10p_iV_i - 4V_i p_i$$

$$\Delta U = 6V_i p_i$$

b) ¿Cuál es el cambio de energía interna en el proceso 3?

$$\Delta U = 6V_i p_i$$

GRACIAS