

“PRIMER PRINCIPIO PARA SISTEMAS CERRADOS – ENERGÍA INTERNA”

UNIDAD 3 C Y D

BIBLIOGRAFÍA:

- **Cengel Y., Boles M., “Termodinámica”**
- **Calderón, Lisandro. Capítulos 2 y 3**

UNIDAD 3:

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA PARA SISTEMAS CERRADOS

3.A. Calor. Naturaleza, concepto, unidades. Capacidad calorífica. Calor específico verdadero o instantáneo, variabilidad de los calores específicos. Calores específicos principales. Tablas de calores específicos. Calor específico medio. Flujo calorífico cuasiestático. Foco calorífico. Cálculo del calor intercambiado entre sistema y medio. Convención de signos.

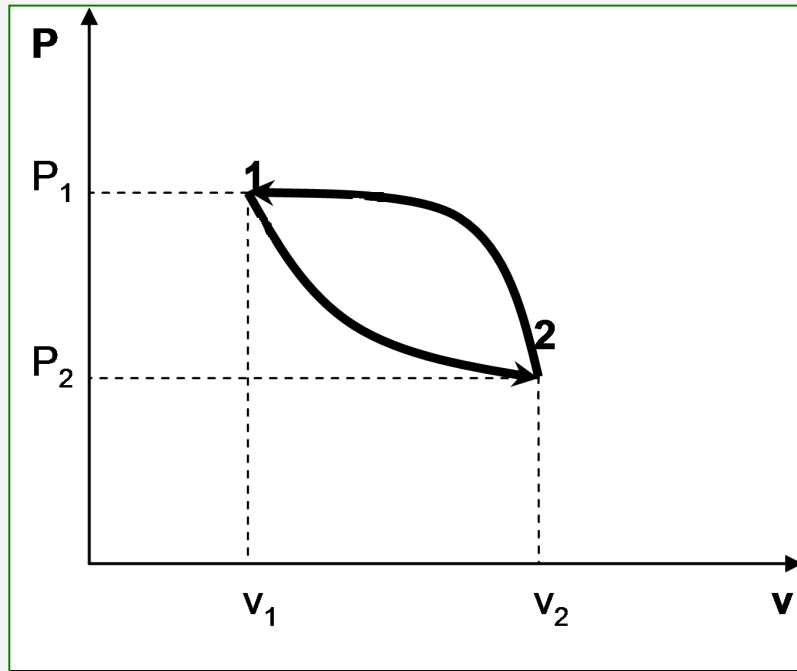
3.B. Trabajo. Naturaleza, definición, concepto, signo. Cálculo del trabajo transferido entre sistema y medio. Trabajo de expansión o compresión cuasiestático o reversible. Diagrama P-V. Comparación entre calor y trabajo. Trabajo eléctrico. Equivalencia entre calor y trabajo.

3.C. Primer Principio de la Termodinámica. Primer principio, su enunciación experimental. Formulación matemática para un sistema cerrado, transformación cerrada y abierta Primer principio como balance de energía.

3.D. Energía Interna. Energía interna generalizada. Su naturaleza. Energía interna U como propiedad termodinámica. Experiencia de Joule. Ecuación energética de un Sistema Cerrado. Energía interna del gas ideal y no ideal.

PRIMER PRINCIPIO PARA UN SISTEMA CERRADO QUE SIGUE UNA TRANSFORMACIÓN CERRADA (CICLO)

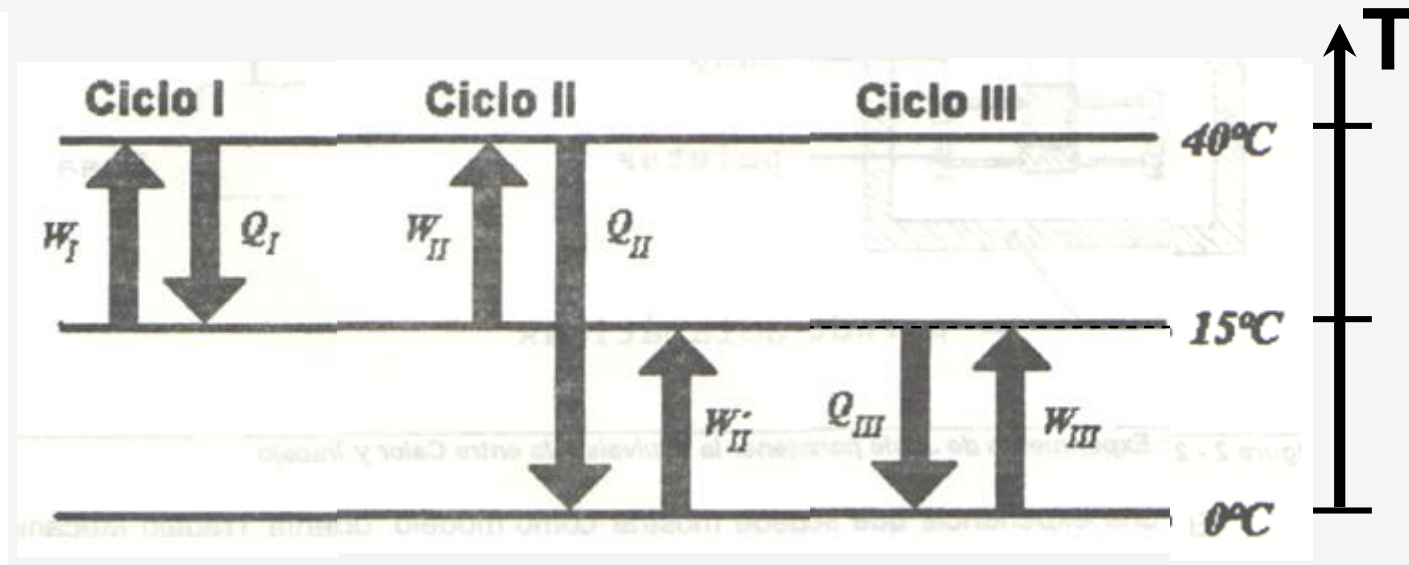
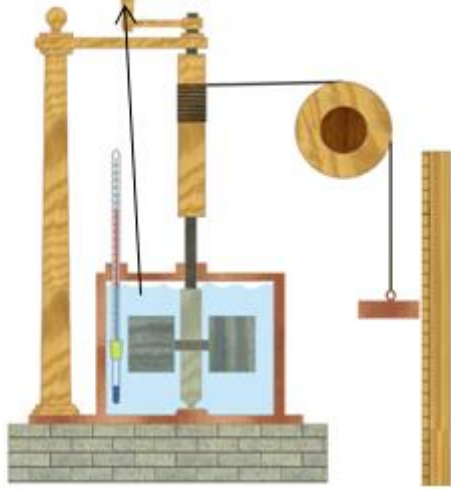
Recordando:



**TRANSFORMACIÓN
CERRADA O CICLO**

ENUNCIACIÓN EXPERIMENTAL DEL PRIMER PRINCIPIO

Sistema: Agua



Ciclo I	$\oint_I dQ = Q_I$	y	$\oint_I dW = W_I$
Ciclo II	$\oint_{II} dQ = Q_{II}$	y	$\oint_{II} dW = W_{II} + W'_{II}$
Ciclo III	$\oint_{III} dQ = Q_{III}$	y	$\oint_{III} dW = W_{III}$

$$\frac{\oint_I dW}{\oint_I dQ} = \frac{\oint_{II} dW}{\oint_{II} dQ} = \frac{\oint_{III} dW}{\oint_{III} dQ} = J$$

$$\frac{\oint dW}{\oint dQ} = J$$

Coeficiente de equivalencia de unidades de energía.
Si Q y W se miden en unidades iguales $J = 1$

$$J \oint dQ = \oint dW$$

Entonces, en el ciclo se cumple:

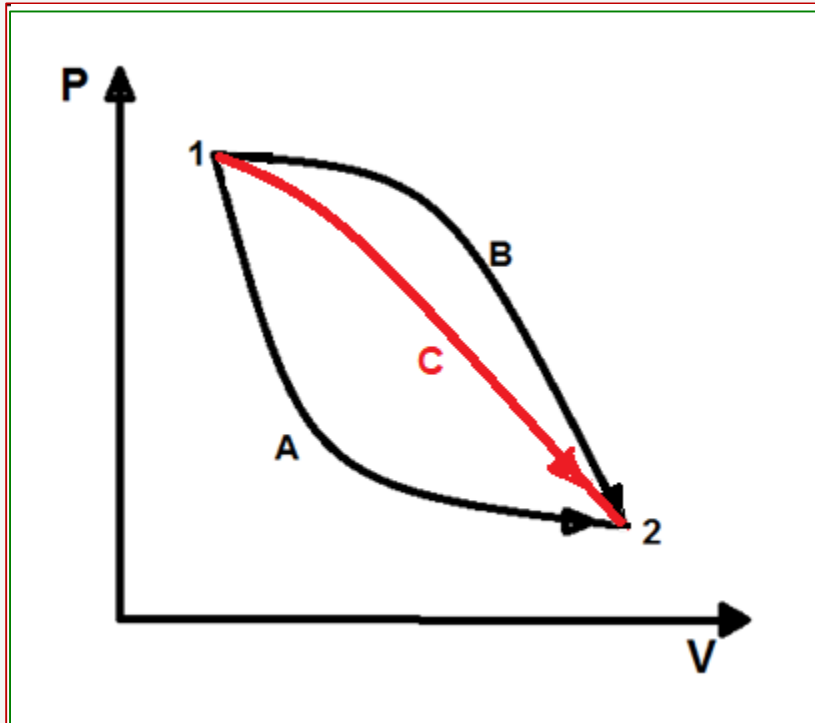
$$\oint dQ = \oint dW$$

O bien,

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

**PRIMER
PRINCIPIO PARA
UN SISTEMA
CERRADO QUE
SIGUE UNA
TRANSFORMAC.
CERRADA
(CICLO)**

PRIMER PRINCIPIO PARA UN SISTEMA CERRADO QUE SIGUE UNA TRANSFORMACIÓN ABIERTA



$$\oint_{1A2B1} dQ = \oint_{1A2B1} dW$$

$$\oint_{1A2B1} dQ - \oint_{1A2B1} dW = 0$$

$$\oint_{1A2B1} (dQ - dW) = 0$$

$$\int_{A1}^2 (dQ - dW) + \int_{B2}^1 (dQ - dW) = 0$$

$$\int_{A1}^2 (dQ - dW) = - \int_{B2}^1 (dQ - dW)$$

$$\int_{A1}^2 (dQ - dW) = \int_{B1}^2 (dQ - dW)$$

$$\int_{A1}^2 (dQ - dW) = \int_{C1}^2 (dQ - dW)$$

$$\int_{A1}^2 (dQ - dW) = \int_{B1}^2 (dQ - dW) = \int_{C1}^2 (dQ - dW)$$

$\int_1^2 (dQ - dW)$ es independiente del camino

Sólo depende del estado inicial y final

Es función de punto : **ES PROPIEDAD!**

$$\int_1^2 (dQ - dW) = \Delta E = E_2 - E_1$$

E : “Energía total almacenada”

dE es diferencial exacta (no así dQ o dW)

$$\int_1^2 dQ - \int_1^2 dW = \int_1^2 dE$$

$$Q_{12} - W_{12} = E_2 - E_1$$

$$\int_1^2 dQ \neq Q_2 - Q_1$$

y

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

En un ciclo:

$$\oint (dQ - dW) = \oint dE = 0$$

$$E = U + E_c + E_p + E_e + E_m + E_s$$

MICROSCÓPICA

U : Energía interna**E_c : Energía cinética****E_p : Energía potencial****E_e : Energía eléctrica****E_m : Energía magnética****E_s : Energía de superficie**

Las formas macroscópicas de energía se relacionan con un marco de referencia externo:

- **E_c: Movimiento del sistema con respecto a cierto marco de referencia;
 $E_c = m c^2/2$**
- **E_p: Posición en el campo gravitatorio, con respecto a un nivel de referencia; $E_p = mgz$**

$$E = U + E_c + E_p + E_e + E_m + E_s$$

- **E_e**: Posición relativa del sistema en un campo eléctrico.
- **E_m**: Posición relativa del sistema en un campo magnético.
- **E_s**: Se relaciona con la tensión superficial (interfase)

La energía microscópica “U” se relaciona con la estructura molecular del sistema y el grado de actividad molecular

En sistemas “simples compresibles”, no son relevantes E_e, E_m ni E_s

Si además el sistema está en reposo: E_c = 0 y ΔE_p=0

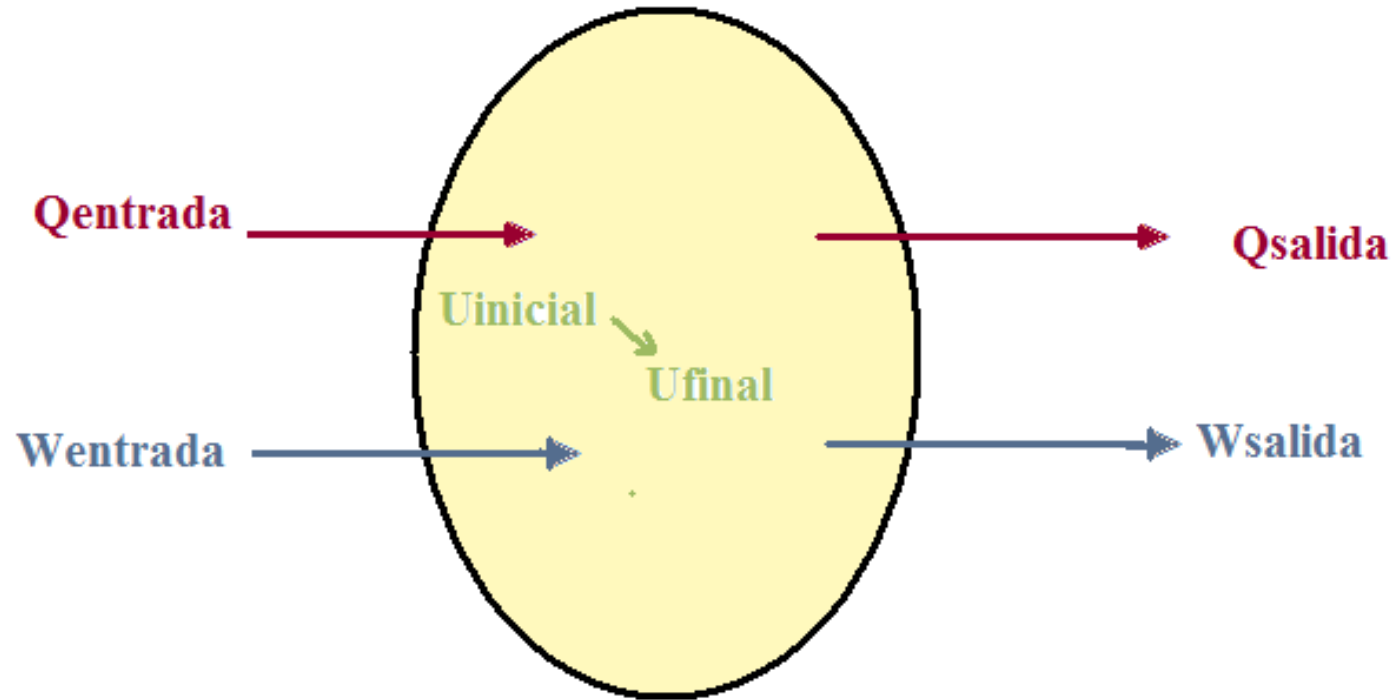
$$Q_{12} - W_{12} = E_2 - E_1$$

Luego:

$$Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1$$

PRIMER PRINCIPIO COMO BALANCE DE ENERGÍA

SISTEMA SIMPLE COMPRESIBLE , CERRADO Y EN REPOSO



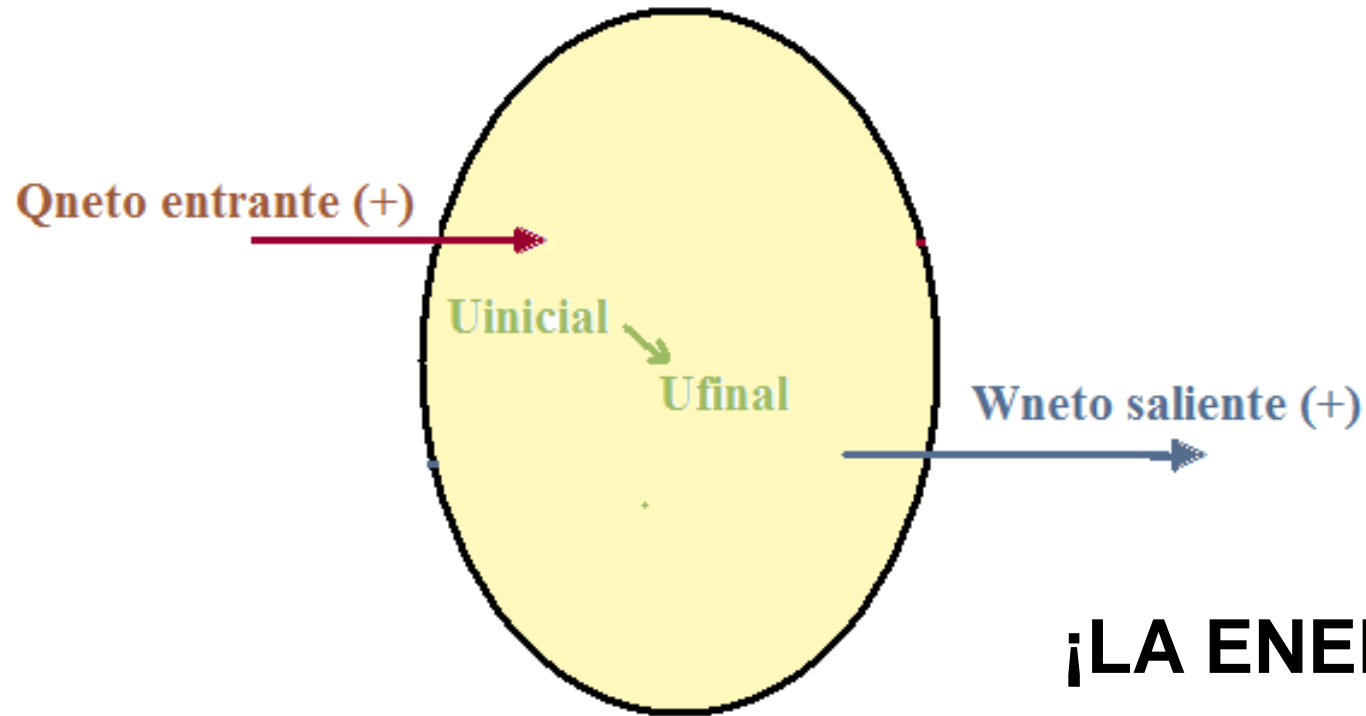
Energía total que entra al sistema	—	Energía total que sale del sistema	=	Variación en la energía total del sistema
---	---	---	---	---

$$Q_{entrada} + W_{entrada} - Q_{salida} - W_{salida} = U_{final} - U_{inicial}$$

$$Q_{\text{entrada}} + W_{\text{entrada}} - Q_{\text{salida}} - W_{\text{salida}} = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

$$Q_{\text{entrada}} - Q_{\text{salida}} = Q_{\text{neto entrante}} = Q_{\text{if}} \quad (+)$$

$$W_{\text{salida}} - W_{\text{entrada}} = W_{\text{neto saliente}} = W_{\text{if}} \quad (+)$$



$$Q_{\text{if}} - W_{\text{if}} = U_{\text{f}} - U_{\text{i}}$$

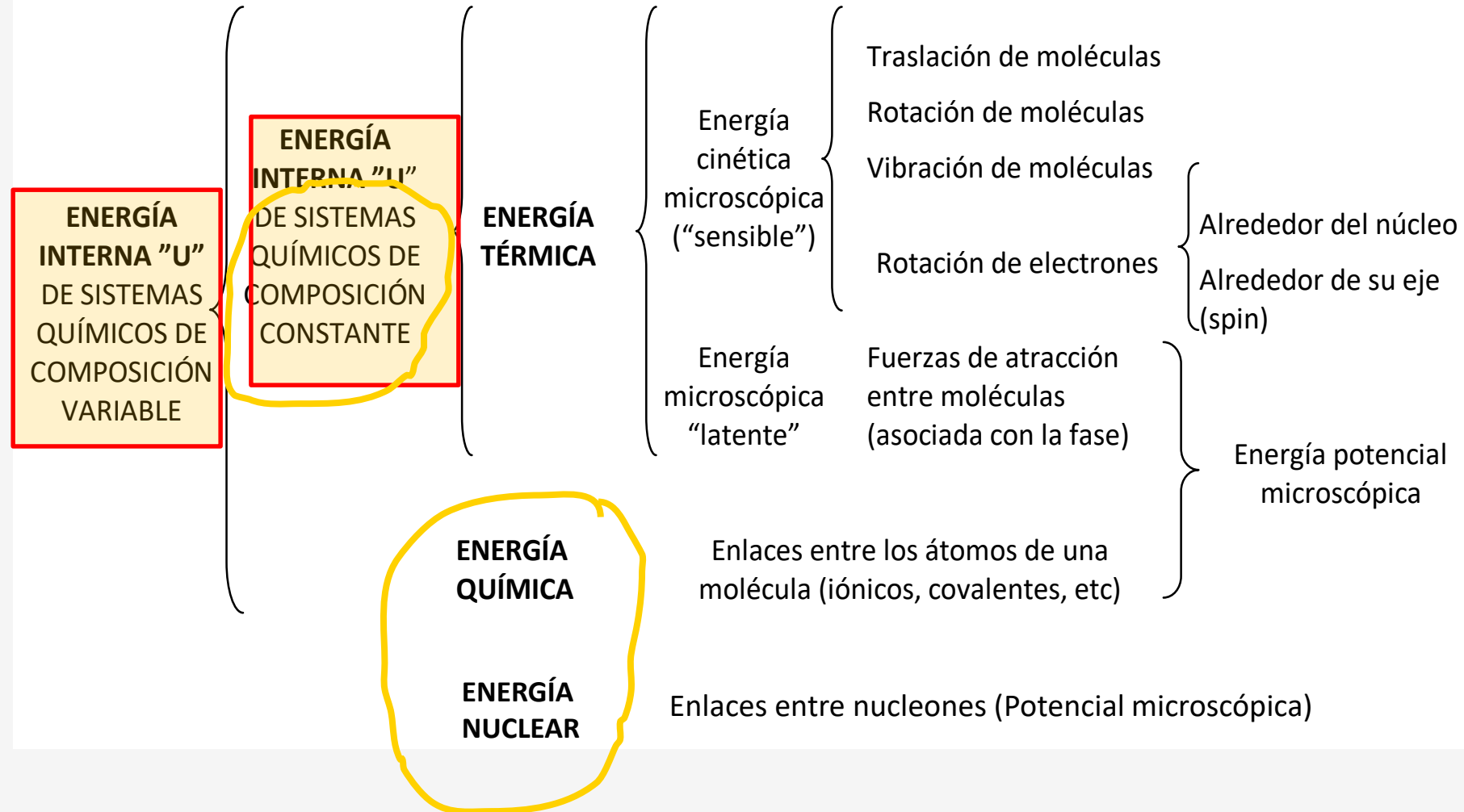
ó

$$Q_{\text{if}} - W_{\text{if}} = \Delta U$$

¡LA ENERGÍA ES CONSERVATIVA!

NATURALEZA DE LA ENERGÍA INTERNA

Las formas microscópicas de energía se relacionan con la estructura molecular del sistema y el grado de actividad molecular



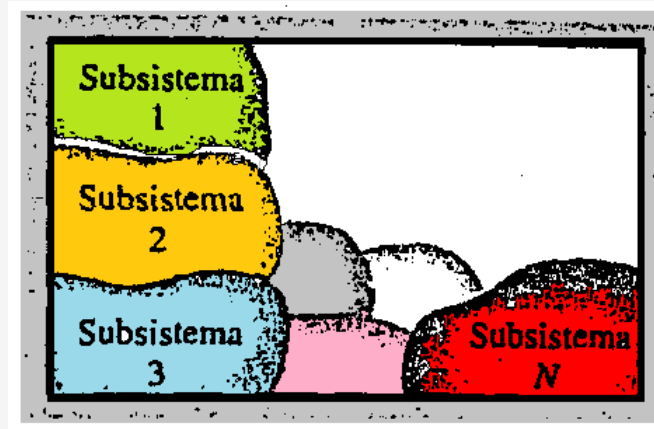
LA ENERGÍA INTERNA: PROPIEDAD TERMODINÁMICA

- U ES PROPIEDAD Y SIRVE PARA CARACTERIZAR UN ESTADO DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA, AL IGUAL QUE P, V ó T



PUEDE UTILIZARSE JUNTO CON P, V ó T COMO VARIABLE INDEPENDIENTE PARA DEFINIR EL ESTADO DEL SISTEMA

- U ES PROPIEDAD “EXTENSIVA” Y SU VALOR DEPENDE DE LA CANTIDAD DE MASA DEL SISTEMA



$$U_{\text{total}} = \sum_{i=1}^N U_i$$

LA ENERGÍA INTERNA: PROPIEDAD TERMODINÁMICA

- $u = U / m$: ENERGÍA INTERNA “ESPECÍFICA” → ES INDEPENDIENTE DE LA MASA Y PROPIEDAD “INTENSIVA” : SE PUEDE TABULAR
- VIMOS QUE : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12} - W_{12}$ → PODRÍA CALCULARSE ΔU MIDIENDO Q_{12} Y W_{12}
- PARA OBTENER UN VALOR ABSOLUTO DE “U”, DEBE SELECCIONARSE UN ESTADO DE REFERENCIA Y ATRIBUIRLE AL MISMO EL VALOR CERO
- EN LAS TABLAS DE PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS UTILIZADAS EN LA CÁTEDRA SE CONSIDERA –en el caso del agua- COMO ESTADO DE REFERENCIA EL DE LÍQUIDO SATURADO A LA TEMPERATURA DEL PUNTO TRIPLE
Ej: Punto triple del agua $P_t=0,006$ atm y $T_t=273,16$ K
(EL ESTADO DE REFERENCIA ES ARBITRARIO Y DEPENDE DEL AUTOR DE LA TABLA)

TABLA A-4

Agua saturada. Tabla de temperaturas

Temp., T °C	Pres. sat., P_{sat} kPa	Volumen específico, m^3/kg		Energía interna, kJ/kg		
		Líqu. sat., v_f	Vapor sat., v_g	Líqu. sat., u_f	Evap., u_{fg}	Vapor sat., u_g
0.01	0.6117	0.001000	206.00	0.000	2374.9	2374.9
5	0.8725	0.001000	147.03	21.019	2360.8	2381.8
10	1.2281	0.001000	106.32	42.020	2346.6	2388.7
15	1.7057	0.001001	77.885	62.980	2332.5	2395.5
20	2.3392	0.001002	57.762	83.913	2318.4	2402.3
25	3.1698	0.001003	43.340	104.83	2304.3	2409.1
30	4.2469	0.001004	32.879	125.73	2290.2	2415.9
35	5.6291	0.001006	25.205	146.63	2276.0	2422.7
40	7.3851	0.001008	19.515	167.53	2261.9	2429.4
45	9.5953	0.001010	15.251	188.43	2247.7	2436.1

PARA UN VAPOR HÚMEDO A CIERTA “ T_{sat} ” Y TÍTULO “ x ”:

$$u = x u_g + (1-x) u_f = u_f + x u_{fg}$$

TABLA A-6

Vapor de agua sobrecalentado

T °C	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
$P = 0.01 \text{ MPa (45.81°C)*}$					$P = 0.05 \text{ MPa (81.32°C)}$				$P = 0.10 \text{ MPa (99.61°C)}$			
Sat. ¹	14.670	2437.2	2583.9	8.1488	3.2403	2483.2	2645.2	7.5931	1.6941	2505.6	2675.0	7.3589
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741								
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489	3.4187	2511.5	2682.4	7.6953	1.6959	2506.2	2675.8	7.3611
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893	3.8897	2585.7	2780.2	7.9413	1.9367	2582.9	2776.6	7.6148
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049	4.3562	2660.0	2877.8	8.1592	2.1724	2658.2	2875.5	7.8356
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015	4.8206	2735.1	2976.2	8.3568	2.4062	2733.9	2974.5	8.0346
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827	5.2841	2811.6	3075.8	8.5387	2.6389	2810.7	3074.5	8.2172
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094	6.2094	2968.9	3279.3	8.8659	3.1027	2968.3	3278.6	8.5452
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998	7.1338	3132.6	3489.3	9.1566	3.5655	3132.2	3488.7	8.8362
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631	8.0577	3303.1	3706.0	9.4201	4.0279	3302.8	3705.6	9.0999
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056	8.9813	3480.6	3929.7	9.6626	4.4900	3480.4	3929.4	9.3424
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312	9.9047	3665.2	4160.4	9.8883	4.9519	3665.0	4160.2	9.5682
900	54.143	3856.9	4398.3	10.8429	10.8280	3856.8	4398.2	10.1000	5.4137	3856.7	4398.0	9.7800
1000	58.758	4055.3	4642.8	11.0429	11.7513	4055.2	4642.7	10.3000	5.8755	4055.0	4642.6	9.9800
1100	63.373	4260.0	4893.8	11.2326	12.6745	4259.9	4893.7	10.4897	6.3372	4259.8	4893.6	10.1698
1200	67.989	4470.9	5150.8	11.4132	13.5977	4470.8	5150.7	10.6704	6.7988	4470.7	5150.6	10.3504
1300	72.604	4687.4	5413.4	11.5857	14.5209	4687.3	5413.3	10.8429	7.2605	4687.2	5413.3	10.5229
$P = 0.20 \text{ MPa (120.21°C)}$					$P = 0.30 \text{ MPa (133.52°C)}$				$P = 0.40 \text{ MPa (143.61°C)}$			
Sat.	0.88578	2529.1	2706.3	7.1270	0.60582	2543.2	2724.9	6.9917	0.46242	2553.1	2738.1	6.8955
150	0.95986	2577.1	2769.1	7.2810	0.63402	2571.0	2761.2	7.0792	0.47088	2564.4	2752.8	6.9306
200	1.08049	2654.6	2870.7	7.5081	0.71643	2651.0	2865.9	7.3132	0.53434	2647.2	2860.9	7.1723
250	1.19890	2731.4	2971.2	7.7100	0.79645	2728.9	2967.9	7.5180	0.59520	2726.4	2964.5	7.3804
300	1.31623	2808.8	3072.1	7.8941	0.87535	2807.0	3069.6	7.7037	0.65489	2805.1	3067.1	7.5677
400	1.54934	2967.2	3277.0	8.2236	1.03155	2966.0	3275.5	8.0347	0.77265	2964.9	3273.9	7.9003
500	1.78142	3131.4	3487.7	8.5153	1.18672	3130.6	3486.6	8.3271	0.88936	3129.8	3485.5	8.1933
600	2.01302	3302.2	3704.8	8.7793	1.34139	3301.6	3704.0	8.5915	1.00558	3301.0	3703.3	8.4580
700	2.24434	3479.9	3928.8	9.0221	1.49580	3479.5	3928.2	8.8345	1.12152	3479.0	3927.6	8.7012
800	2.47550	3664.7	4159.8	9.2479	1.65004	3664.3	4159.3	9.0605	1.23730	3663.9	4158.9	8.9274
900	2.70656	3856.3	4397.7	9.4598	1.80417	3856.0	4397.3	9.2725	1.35298	3855.7	4396.9	9.1394
1000	2.93755	4054.8	4642.3	9.6599	1.95824	4054.5	4642.0	9.4726	1.46859	4054.3	4641.7	9.3396
1100	3.16848	4259.6	4893.3	9.8497	2.11226	4259.4	4893.1	9.6624	1.58414	4259.2	4892.9	9.5295
1200	3.39938	4470.5	5150.4	10.0304	2.26624	4470.3	5150.2	9.8431	1.69966	4470.2	5150.0	9.7102
1300	3.63026	4687.1	5413.1	10.2029	2.42019	4686.9	5413.0	10.0157	1.81516	4686.7	5412.8	9.8828

TABLA A-7

Agua líquida comprimida

T °C	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
$P = 5 \text{ MPa (263.94 °C)}$					$P = 10 \text{ MPa (311.00 °C)}$				$P = 15 \text{ MPa (342.16 °C)}$			
Sat.	0.0012862	1148.1	1154.5	2.9207	0.0014522	1393.3	1407.9	3.3603	0.0016572	1585.5	1610.3	3.6848
0	0.0009977	0.04	5.03	0.0001	0.0009952	0.12	10.07	0.0003	0.0009928	0.18	15.07	0.0004
20	0.0009996	83.61	88.61	0.2954	0.0009973	83.31	93.28	0.2943	0.0009951	83.01	97.93	0.2932
40	0.0010057	166.52	171.95	0.5705	0.0010035	166.33	176.37	0.5685	0.0010013	165.75	180.77	0.5666
60	0.0010149	250.29	255.36	0.8287	0.0010127	249.43	259.55	0.8260	0.0010105	248.58	263.74	0.8234
80	0.0010267	333.82	338.96	1.0723	0.0010244	332.69	342.94	1.0691	0.0010221	331.59	346.92	1.0659
100	0.0010410	417.65	422.85	1.3034	0.0010385	416.23	426.62	1.2996	0.0010361	414.85	430.39	1.2958
120	0.0010576	501.91	507.19	1.5236	0.0010549	500.18	510.73	1.5191	0.0010522	498.50	514.28	1.5148
140	0.0010769	586.80	592.18	1.7344	0.0010738	584.72	595.45	1.7293	0.0010708	582.69	598.75	1.7243
160	0.0010988	672.55	678.04	1.9374	0.0010954	670.06	681.01	1.9316	0.0010920	667.63	684.01	1.9259
180	0.0011240	759.47	765.09	2.1338	0.0011200	756.48	767.68	2.1271	0.0011160	753.58	770.32	2.1206
200	0.0011531	847.92	853.68	2.3251	0.0011482	844.32	855.80	2.3174	0.0011435	840.84	858.00	2.3100
220	0.0011868	938.39	944.32	2.5127	0.0011809	934.01	945.82	2.5037	0.0011752	929.81	947.43	2.4951
240	0.0012268	1031.6	1037.7	2.6983	0.0012192	1026.2	1038.3	2.6876	0.0012121	1021.0	1039.2	2.6774
260	0.0012755	1128.5	1134.9	2.8841	0.0012653	1121.6	1134.3	2.8710	0.0012560	1115.1	1134.0	2.8586
280					0.0013226	1221.8	1235.0	3.0565	0.0013096	1213.4	1233.0	3.0410
300					0.0013980	1329.4	1343.3	3.2488	0.0013783	1317.6	1338.3	3.2279
320									0.0014733	1431.9	1454.0	3.4263
340									0.0016311	1567.9	1592.4	3.6555
$P = 20 \text{ MPa (365.75 °C)}$					$P = 30 \text{ MPa}$				$P = 50 \text{ MPa}$			
Sat.	0.0020378	1785.8	1826.6	4.0146	0.0009857	0.29	29.86	0.0003	0.0009767	0.29	49.13	0.0010
0	0.0009904	0.23	20.03	0.0005	0.0009886	82.11	11.77	0.2897	0.0009805	80.93	19.95	0.2845
20	0.0009929	82.71	92.57	0.2921	0.0009951	164.05	193.90	0.5607	0.0009872	161.80	211.25	0.5528
40	0.0009992	165.17	185.16	0.5646	0.0010042	246.14	276.26	0.8156	0.0009962	243.08	292.88	0.8055
60	0.0010084	247.75	267.92	0.8208	0.0010155	328.40	358.86	1.0564	0.0010072	324.42	374.78	1.0442
80	0.0010199	330.50	350.90	1.0627	0.0010290	410.87	441.74	1.2847	0.0010201	405.94	456.94	1.2705
100	0.0010337	413.50	434.17	1.2920	0.0010445	493.66	525.00	1.5020	0.0010349	487.69	539.43	1.4859
120	0.0010496	496.85	517.84	1.5105	0.0010623	576.90	608.76	1.7098	0.0010517	569.77	622.36	1.6916
140	0.0010679	580.71	602.07	1.7194	0.0010823	660.74	693.21	1.9094	0.0010704	652.33	705.85	1.8889
160	0.0010886	665.28	687.05	1.9203	0.0011049	745.40	778.55	2.1020	0.0010914	735.49	790.06	2.0790
180	0.0011122	750.78	773.02	2.1143	0.0011304	831.11	865.02	2.2888	0.0011149	819.45	875.19	2.2628
200	0.0011390	837.49	860.27	2.3027	0.0011595	918.15	952.93	2.4707	0.0011412	904.39	961.45	2.4414
220	0.0011697	925.77	949.16	2.4867	0.0011927	1006.9	1042.7	2.6491	0.0011708	990.55	1049.1	2.6156
240	0.0012053	1016.1	1040.2	2.6676	0.0012314	1097.8	1134.7	2.8250	0.0012044	1078.2	1138.4	2.7864
260	0.0012472	1109.0	1134.0	2.8469	0.0012770	1191.5	1229.8	3.0001	0.0012430	1167.7	1229.9	2.9547
280	0.0012978	1205.6	1231.5	3.0265	0.0013322	1288.9	1328.9	3.1761	0.0012879	1259.6	1324.0	3.1218
300	0.0013611	1307.2	1334.4	3.2091	0.0014014	1391.7	1433.7	3.3558	0.0013409	1354.3	1421.4	3.2888
320	0.0014450	1416.6	1445.5	3.3996	0.0014932	1502.4	1547.1	3.5438	0.0014049	1452.9	1523.1	3.4575
340	0.0015693	1540.2	1571.6	3.6086	0.0016276	1626.8	1675.6	3.7499	0.0014848	1556.5	1630.7	3.6301
360	0.0018248	1703.6	1740.1	3.8787	0.0018729	1782.0	1838.2	4.0026	0.0015884	1667.1	1746.5	3.8102
380												

En la Tabla de líquido comprimido, se lee:

$u(20^{\circ}\text{C}, 50 \text{ bar})$
83,61 kJ/kg
error= 0,36%

$u(20^{\circ}\text{C}, 100\text{bar})$
83,31 kJ/kg
error= 0,72%

$u(20^{\circ}\text{C}, 150\text{bar})$
83,01 kJ/kg
error = 1,09%

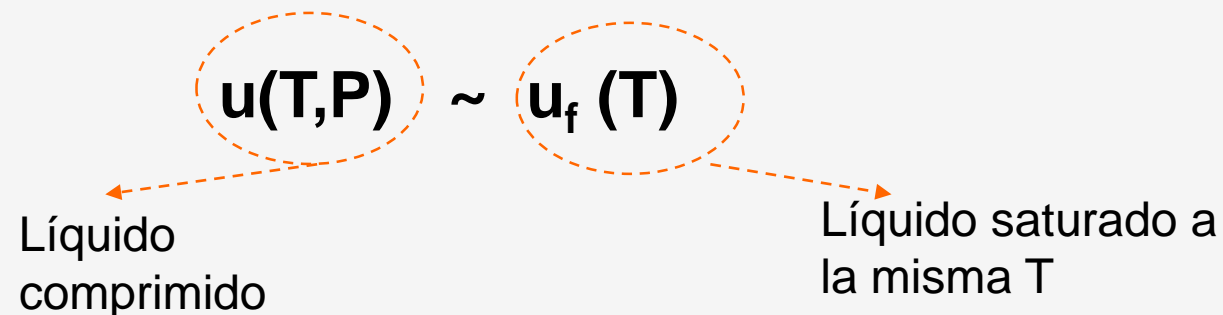
$u(20^{\circ}\text{C}, 200\text{bar})$
82,71 kJ/kg
error= 1,45%

$u(20^{\circ}\text{C}, 300\text{bar})$
82,11 kJ/kg
error= 2,20%

$u(20^{\circ}\text{C}, 500\text{bar})$
80,93 kJ/kg
error = 3,69%

En Tabla líquido saturado a $T_{\text{sat}} = 20^{\circ}\text{C}$, se lee $u_f(20^{\circ}\text{C}) = 83,913 \text{ kJ/kg}$

➤ **EN SISTEMAS INCOMPRESIBLES (Ej:Líquido)**



ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL

EXPERIENCIA DE JOULE (1843)

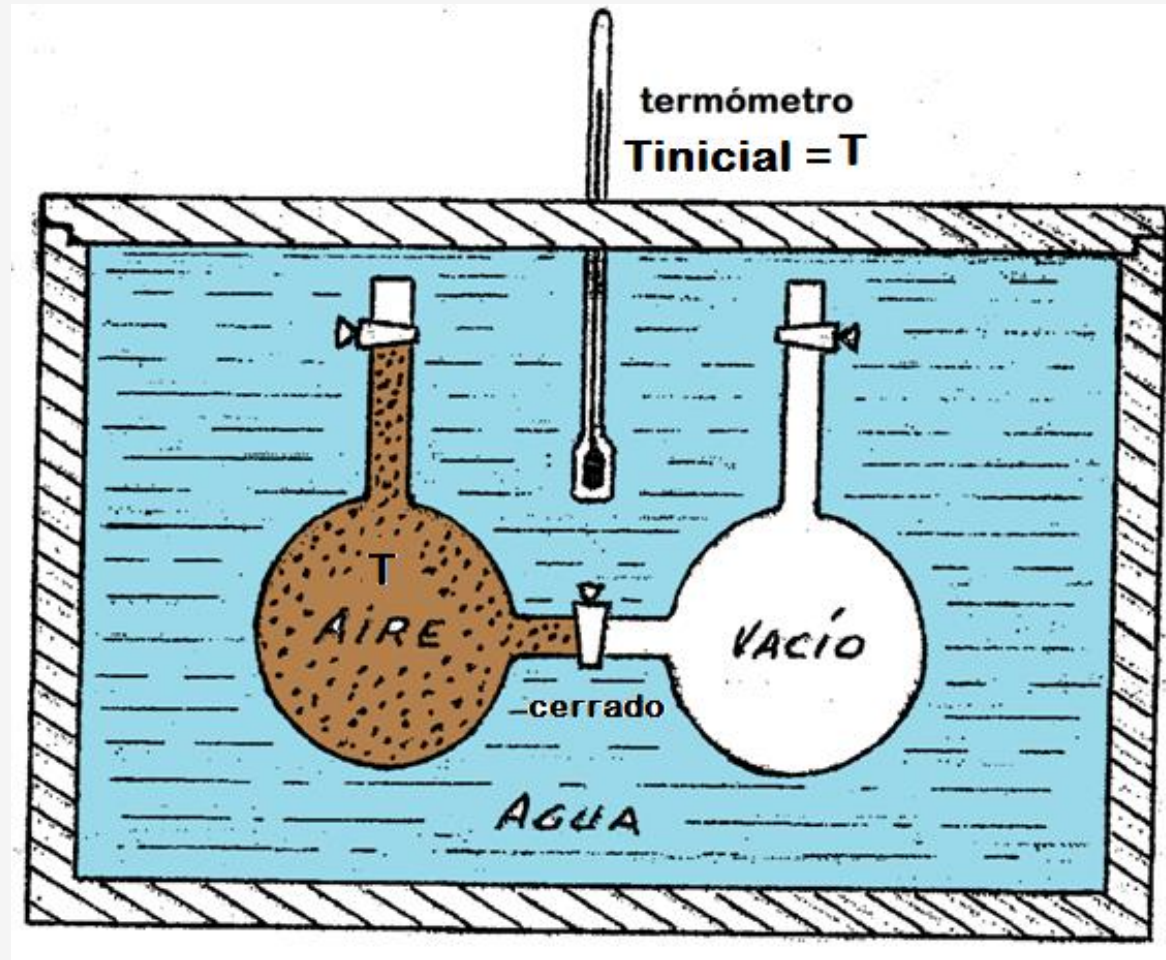
(CON AIRE A Ambiente: GAS IDEAL)

$T_{cr \text{ aire}} = 132,5K$

$T_{amb} = 300K$

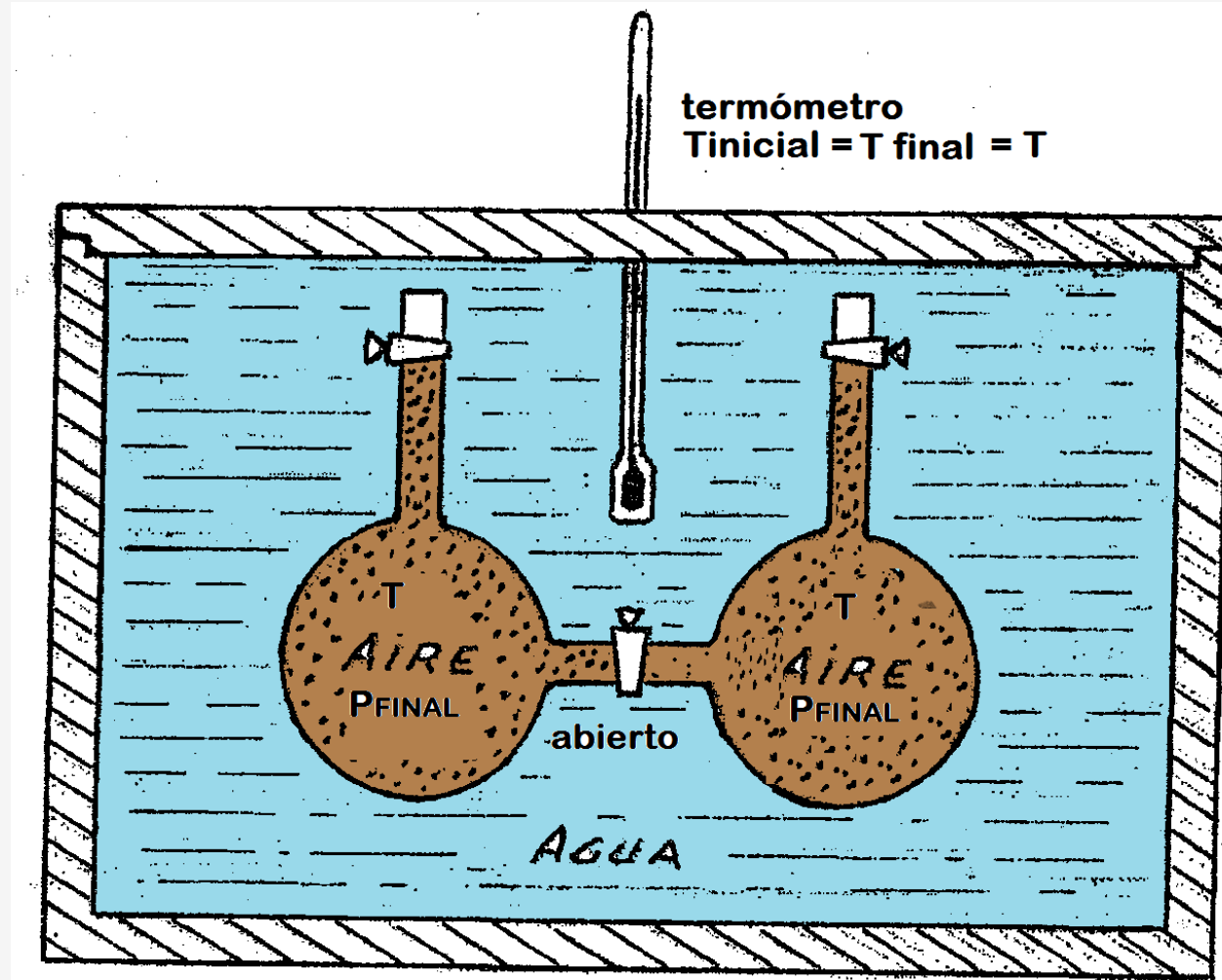
$T_r = 2,26$

$z \sim 1$



Estado inicial

EXPERIENCIA DE JOULE (CON AIRE A BAJA PRESIÓN: GAS IDEAL)



Estado final

$$W = \int P_e dV$$

Como en el compartimento B hay vacío, $P_e=0 \Rightarrow W = 0$

$$Q = m \int c(T) dT$$

Como el gas mantuvo la misma temperatura, $T=cte$ y $dT=0 \Rightarrow Q=0$

Luego:

$$Q - W = U_2 - U_1 = 0 \Rightarrow U_1 = U_2 \Rightarrow U = cte$$

**Como de las tres propiedades del gas: P , v y T ,
la única que se mantuvo constante fue T**



**Se concluye que, para gases ideales,
 U depende sólo de T .
(No depende de P ni de v)**



**O sea, para gases ideales es
 $U=f(T)$**

(Experiencias de mayor sensibilidad realizadas con otros gases acusaron una pequeña variación de temperatura. Esta variación es cada vez menor a medida que la presión inicial tiende a cero)

Explicación a nivel microscópico de que $U = f(T)$ para gases ideales:

En los gases ideales no hay fuerzas de atracción o repulsión entre moléculas



No hay aporte de energía potencial microscópica a la energía interna



La energía interna se debe sólo a la energía cinética microscópica



La energía cinética microscópica es función de la temperatura absoluta



La energía interna en los gases ideales es sólo función de la temperatura absoluta

ECUACIÓN ENERGÉTICA DE UN SISTEMA

- ES LA EXPRESIÓN DE LA RELACIÓN FUNCIONAL ENTRE “U” Y OTRAS VARIABLES DE ESTADO DEL SISTEMA
- CONVIENE CONSIDERAR LAS VARIABLES DE ESTADO P, v y T, DE FÁCIL MEDICIÓN
- EN SISTEMAS QUÍMICOS DE COMPOSICIÓN CONSTANTE Y HOMOGÉNEOS (SIMPLES COMPRESIBLES), AL DEFINIR DOS PROPIEDADES INDEPENDIENTES, QUEDA FIJADO EL ESTADO DE EQUILIBRIO Y POR LO TANTO EL VALOR DEL RESTO DE LAS PROPIEDADES DEL MISMO.
- LA ECUACIÓN ENERGÉTICA ,PARA MASA UNITARIA, QUEDARÍA EXPRESADA COMO

$$u = f(T, v)$$

$$u = f'(T, P)$$

$$u = f''(P, v)$$

ECUACIÓN ENERGÉTICA DE UN SISTEMA

➤ EN SISTEMAS QUÍMICOS DE COMPOSICIÓN VARIABLE, CON “q” COMPONENTES Y HOMOGÉNEOS, LA ECUACIÓN ENERGÉTICA QUEDARÍA EXPRESADA COMO

$$U = f(T, v, n_1, n_2, n_3, \dots, n_q)$$

$$U = f'(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_q)$$

$$U = f''(P, v, n_1, n_2, n_3, \dots, n_q)$$

ECUACIÓN ENERGÉTICA DE UN SISTEMA

SI CONSIDERAMOS EN UN SISTEMA HOMOGÉNEO DE COMPOSICIÓN CONSTANTE (SISTEMA SIMPLE COMPRESIBLE) LA ECUACIÓN ENERGÉTICA EN FUNCIÓN DE “T” y “v”:

$$u = f(T, v) \rightarrow du = \frac{\partial u}{\partial T_v} dT + \frac{\partial u}{\partial v_T} dv$$

(La diferencial total es la suma de las diferenciales parciales)

PARA INTEGRAR SE DEBERÁ PODER CALCULAR O MEDIR LOS VALORES DE

$$\frac{\partial u}{\partial T_v} \quad \text{y} \quad \frac{\partial u}{\partial v_T}$$

ECUACIÓN ENERGÉTICA DE UN SISTEMA

➤ Por el Primer Principio:

$$dq - dw = du$$

$$dq - P dv = du$$

Si una transformación es a volumen constante
 $dv=0$, luego $dq_v = du_v$

o sea $c_v dT = du_v$ o tb

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T_v}$$

PARA GASES IDEALES:

➤ Según la experiencia de Joule,

$$U = f(T)$$

$$du_v = du_T = du$$

$$du = c_v dT$$

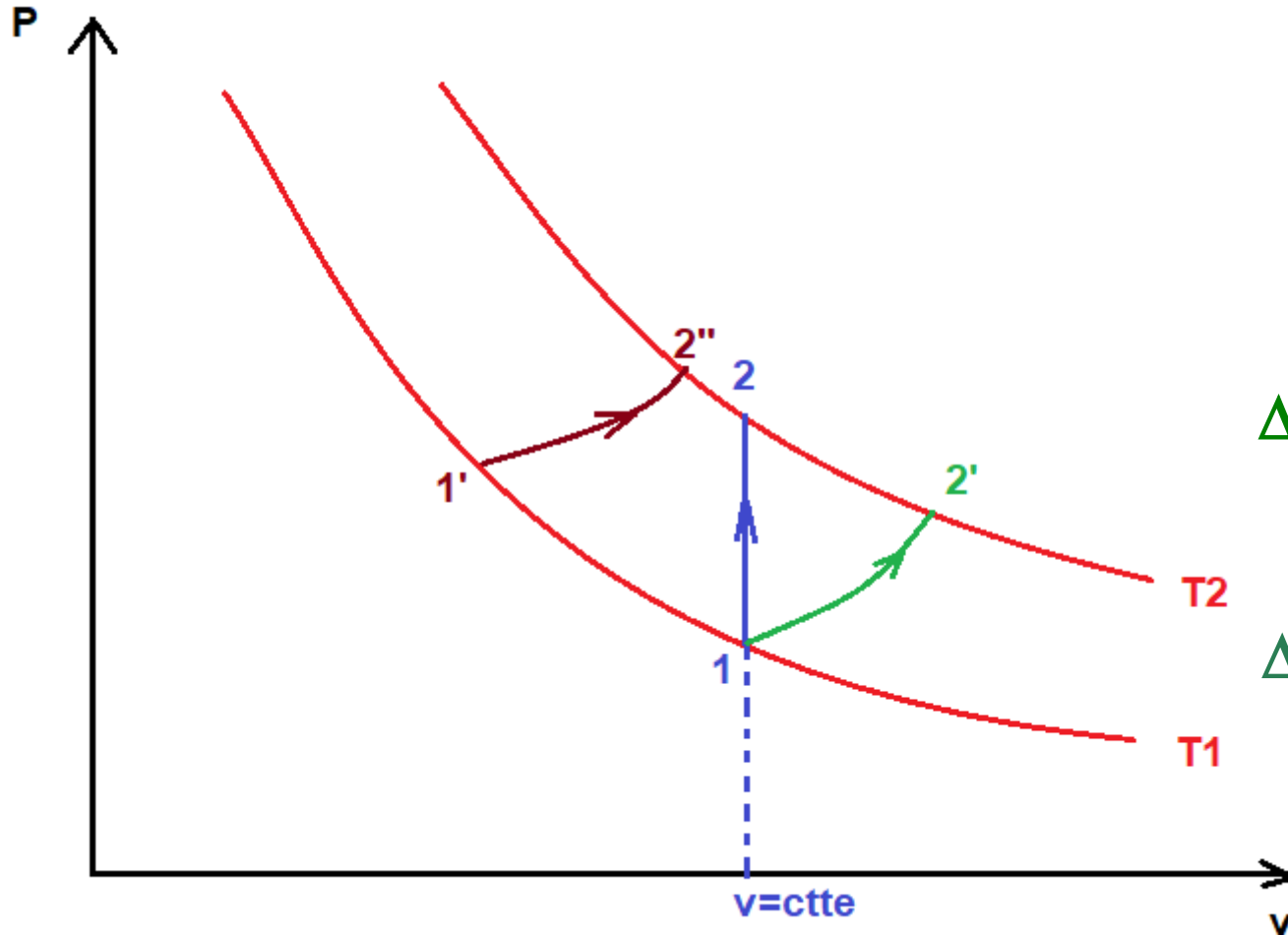
(Transformac. a v constante)

$$\int_{u_1}^{u_2} du = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

Como Δu sólo depende de T_1 y de T_2 , para gases ideales siempre podrá calcularse el Δu con la expresión recuadrada, aunque la transformación no sea a volumen constante. Sólo es necesario respetar T_1 y T_2 y el Δu valdrá el que resulta del cálculo anterior.

CÁLCULO DEL ΔU PARA GASES IDEALES



$$\Delta U = U_2 - U_1 = m c_{v_{1/2}} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = U_2' - U_1 = U_2 - U_1 = m c_{v_{1/2}} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = U_2'' - U_1' = U_2 - U_1 = m c_{v_{1/2}} (T_2 - T_1)$$

Como ΔU sólo depende de T_1 y de T_2 , para gases ideales siempre podrá calcularse como si el proceso fuera a volumen constante entre las mismas temperaturas.

**PARA GASES REALES, CONSIDERADOS COMO SUSTANCIAS
SIMPLES COMPRESIBLES, VIMOS QUE:**

$$du = \frac{\partial u}{\partial T_v} dT + \frac{\partial u}{\partial v_T} dv$$

DEMOSTRAREMOS MÁS ADELANTE QUE:

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

FIN

