

Bloque III: Termodinámica

Tema 4. Termodinámica: fundamentos

- 4.1. Sistemas termodinámicos. Clasificación
- 4.2. Coordenadas termodinámicas: variables, funciones y ecuaciones de estado
- 4.3. Equilibrio térmico y temperatura. Principio cero
- 4.4. Termometría. Propiedades termométricas. Escalas de temperatura

Tema 5. Termodinámica: primer principio

- 5.1. Concepto de calor. Capacidad calorífica y calor latente
- 5.2. Trabajo termodinámico. Procesos cuasiestáticos
- 5.3. Primer principio de la termodinámica. Energía interna
- 5.4. Gases ideales. Ecuación de estado. Procesos fundamentales con un gas ideal
- 5.5. Entalpía

Tema 6. Termodinámica: segundo principio

- 6.1. Motor térmico. Rendimiento. Enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio.
- 6.2. Máquina frigorífica. Eficiencia. Enunciado de Clausius del segundo principio.
- 6.3. Procesos reversibles e irreversibles
- 6.4. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Temperatura absoluta. Tercer principio

Tema 7. Entropía

- 7.1. Concepto de entropía. Entropía de un gas ideal
- 7.2. Cambios de entropía en diferentes procesos
- 7.3. Entropía y probabilidad

- Física Universitaria, Vol. 1; SEARS, F. F., ZEMANSKY, M. W., YOUNG, H. D y FREEDMAN, R. A. Capítulo 19.
- Física para Ciencias e Ingeniería, Vol. 1; SERWAY, R. A. y JEWET, J. W. Capítulo 20.
- Física para la Ciencia y la Tecnología, Vol.1; TIPLER, P. A. Y MOSCA, G. Capítulo 19.

TEMA 4. Termodinámica: primer principio

En una máquina de vapor, el agua se calienta y la expansión del vapor propulsa el movimiento.
¿Sería posible mover el tren cuando el vapor se enfríe y condense?

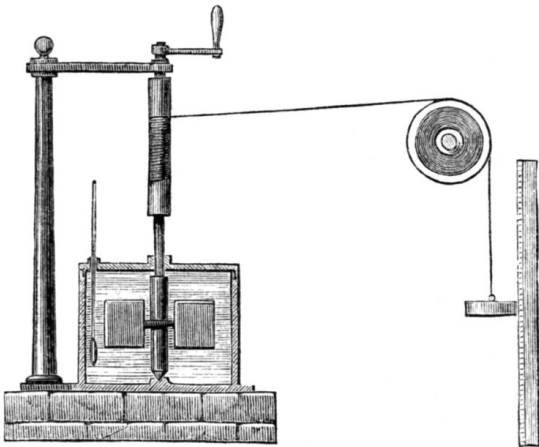


Definición de calor

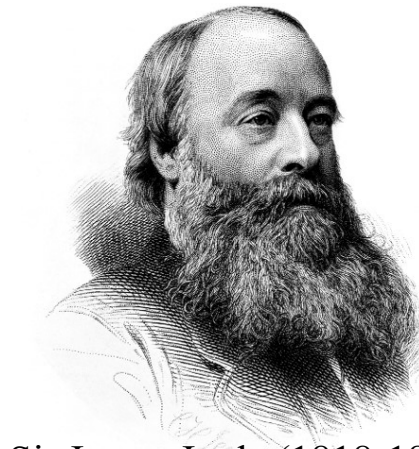
Hasta aproximadamente 1850, se consideraba que los campos de la mecánica y la termodinámica eran dos ramas diferentes de la ciencia

Pero, sabemos que...

- Es posible lograr el mismo cambio de temperatura poniendo el agua en contacto con un cuerpo más caliente.
- esta interacción también implica un intercambio de energía



Experimentos de Joule: El agua se calienta al agitarla vigorosamente con una rueda de paletas



Sir James Joule (1818-1889)

- agrega energía al agua realizando un trabajo sobre ella.
- el aumento de temperatura es directamente proporcional a la cantidad de trabajo realizado

La relación entre calentar un sistema, realizar trabajo en el sistema y el cambio en la energía interna del sistema es la base del primer principio de la termodinámica.

Definición de calor

Calor: Energía que se transfiere entre un sistema y su entorno por estar a diferente temperatura
equilibrio térmico → variable de proceso



Antes de que se considerara el calor como una forma más de energía, se definía como “algo que hace cambiar la temperatura de un objeto”

Unidad antigua de calor: Caloría: Calor necesario para aumentar 1 °C la temperatura de 1g de agua

Concretamente, de 14,5 °C a 15,5 °C

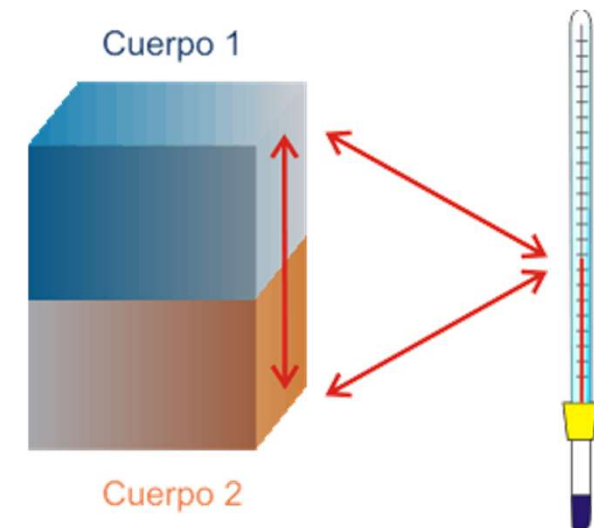
Ahora, con el primer principio de la termodinámica (spoiler) sabemos relacionar el calor con el trabajo y con la energía del sistema, por lo que lo expresamos en unidades de energía:

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

equivalente mecánico de Q

Convenio de signos

- $Q < 0$ si el calor es **cedido** por el sistema
- $Q > 0$ si el calor es **absorbido** por el sistema



Otros calores importantes

Cuando le damos (quitamos) calor a un sistema, puede aumentar (disminuir) su temperatura, o cambiar de fase. **Definimos el calor necesario para esas cosas:**

Calor específico (c): Calor que hay que dar a una unidad de masa de una sustancia para que aumente su temperatura en un grado

Según la definición de caloría, ¿cuál es el c del agua?

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Unidad SI: $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Es una propiedad **intensiva**

$$c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad c_{\text{cobre}} = 387 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Calor específico molar (\bar{c}): Calor que hay que dar a un mol de una sustancia para que aumente su temperatura en un grado

$$\bar{c} = \frac{C}{n} = \frac{Q}{n\Delta T}$$

Unidades: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Es una propiedad **intensiva**

Calor que se transmite en una variación de temperatura de un sistema con n moles

$$dQ = mc dT \rightarrow Q = \int mc dT = mc\Delta T \longrightarrow \text{Si } c \text{ no depende de } T$$

Así: $Q = cm\Delta T$

Calor que hay que dar a una masa m de una sustancia para que aumente su temperatura ΔT

Otros calores importantes

Valores aproximados de calor específico y capacidad calorífica molar (a presión constante)

Sustancia	Calor específico, c (J/kg · K)	Masa molar, M (kg/mol)	Capacidad calorífica molar, C (J/mol · K)
Aluminio	910	0.0270	24.6
Berilio	1970	0.00901	17.7
Cobre	390	0.0635	24.8
Etanol	2428	0.0461	111.9
Etilenglicol	2386	0.0620	148.0
Hielo (cerca de 0°C)	2100	0.0180	37.8
Hierro	470	0.0559	26.3
Plomo	130	0.207	26.9
Mármol (CaCO ₃)	879	0.100	87.9
Mercurio	138	0.201	27.7
Sal (NaCl)	879	0.0585	51.4
Plata	234	0.108	25.3
Agua (líquida)	4190	0.0180	75.4

Una gran masa de agua, como un lago o un océano, tiende a moderar las variaciones de temperatura del aire de sus cercanías porque puede absorber o desprender grandes cantidades de energía térmica experimentando cambios de temperatura pequeños.

El calor específico del agua es considerablemente mayor que el de las demás sustancias.



Excelente para:

- Almacenar energía térmica
- Excelente refrigerante

Otros calores importantes

Capacidad calorífica (C): Calor que hay que dar a una masa m de una sustancia para que aumente su temperatura en un grado

$$C = cm = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{Así: } Q = C\Delta T$$

Unidades: J/K

Es una propiedad **extensiva**

Si sabemos la **capacidad calorífica de un objeto** no necesitamos saber su masa

Capacidad calorífica instantánea:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$$

Cambio de fase: proceso que necesita una transmisión de calor, pero ocurre a **temperatura constante**. Para que una sustancia cambie de un estado a otro hace falta un intercambio de energía, pero durante el proceso su temperatura no cambia

Se absorbe calor ($Q > 0$)



El agua cambia de sólido a líquido a 0°C , y de líquido a gas a 100°C

L es el **calor latente de cambio de fase** de la sustancia: energía absorbida o cedida por unidad de masa de sustancia al cambiar de estado

Se cede calor ($Q < 0$)

Calor latente de fusión del agua: $L_f = 333,5 \text{ kJ/kg}$

Calor latente de vaporización del agua: $L_v = 2257 \text{ kJ/kg}$

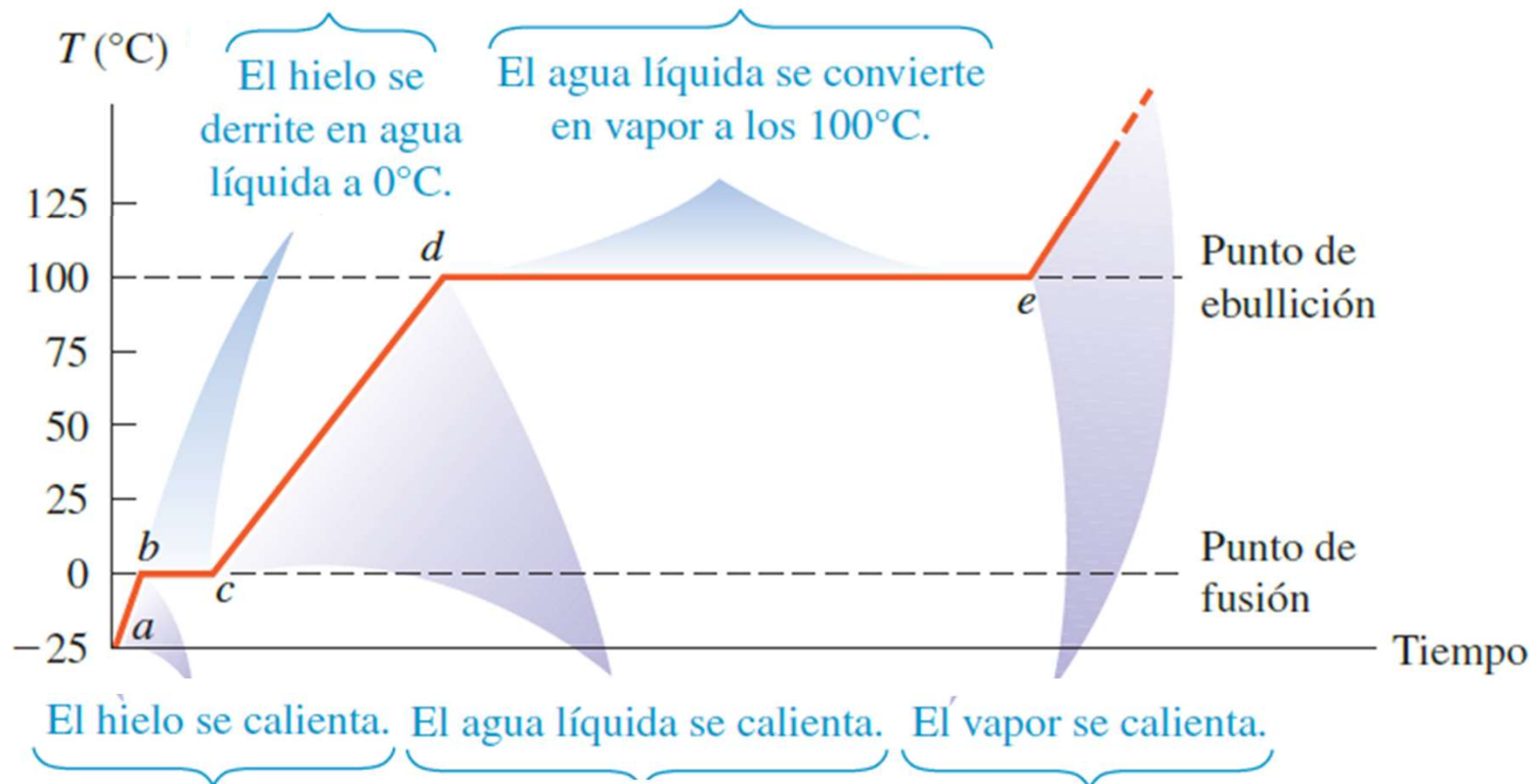
$$Q = mL$$

Unidades: J/kg

Otros calores importantes

Calor latente y transiciones de fase

Cambios de fase del agua. Durante estos periodos, la temperatura se mantiene constante y ocurre un cambio de fase conforme se agrega calor: $Q = +mL$.



Cambios de la temperatura del agua. Durante estos periodos, la temperatura aumenta al agregarse calor: $Q = mc\Delta T$.

Ejemplo

Una olla gruesa de cobre con masa de 2.0 kg (incluida su tapa) está a una temperatura de 150°C. Se vierten en ella 0.10 kg de agua a 25°C y rápidamente se tapa la olla para que no se escape el vapor. Calcule la temperatura final de la olla y de su contenido, y determine la fase (líquido, gas o una mezcla de ambos) del agua. Suponga que no se pierde calor al entorno.

$$c_{agua} = 4190 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \quad c_{Cu} = 390 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

$$L_v = 2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}$$

Usamos:

$$Q = Cm\Delta T$$

$$Q = \pm mL_v$$

El agua y la olla intercambian calor $\rightarrow Q_{agua} + Q_{Cu} = 0$

Hay tres posibles situaciones finales:

1. nada del agua hierve y la temperatura final T es menor que 100°C
2. parte del agua hierve, y se produce una mezcla de agua y vapor a 100°C
3. toda el agua hierve, y se producen 0.10 kg de vapor a una temperatura de 100°C o más.

1. nada del agua hierve y la temperatura final T es menor que 100°C

$$Q_{agua} + Q_{Cu} = 0 \quad \longrightarrow \quad m_{agua}c_{agua}(T_f - T_{0,agua}) + m_{Cu}c_{Cu}(T_f - T_{0,Cu}) = 0$$

Despejamos $T_f \longrightarrow$

$$T_f = \frac{m_{agua}c_{agua}T_{0,agua} + m_{Cu}c_{Cu}T_{0,Cu}}{m_{agua}c_{agua} + m_{Cu}c_{Cu}} = 106^\circ\text{C}$$

¡supera el punto de ebullición del agua!

Ejemplo

Una olla gruesa de cobre con masa de 2.0 kg (incluida su tapa) está a una temperatura de 150°C. Se vierten en ella 0.10 kg de agua a 25°C y rápidamente se tapa la olla para que no se escape el vapor. Calcule la temperatura final de la olla y de su contenido, y determine la fase (líquido, gas o una mezcla de ambos) del agua. Suponga que no se pierde calor al entorno.

$$c_{agua} = 4190 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \quad c_{Cu} = 390 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

$$L_v = 2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}$$

Usamos: $Q = Cm\Delta T$
 $Q = \pm mL_v$

El agua y la olla intercambian calor $\rightarrow Q_{agua} + Q_{Cu} = 0$

Hay tres posibles situaciones finales:

1. nada del agua hierve y la temperatura final T es menor que 100°C
2. parte del agua hierve, y se produce una mezcla de agua y vapor a 100°C
3. toda el agua hierve, y se producen 0.10 kg de vapor a una temperatura de 100°C o más.

2. parte del agua hierve, y se produce una mezcla de agua y vapor a 100°C

$$Q_{agua} + Q_{Cu} = 0 \rightarrow m_{agua}c_{agua}(100^\circ\text{C} - T_{0,agua}) + x m_{agua}L_v + m_{Cu}c_{Cu}(100^\circ\text{C} - T_{0,Cu}) = 0$$

$$\text{Despejamos } x \rightarrow x = \frac{-m_{Cu}c_{Cu}(100^\circ\text{C} - T_{0,Cu}) - m_{agua}c_{agua}(100^\circ\text{C} - T_{0,agua})}{m_{agua}L_v} = 0.034$$

La temperatura final del agua y el cobre es 100°C y $0.034m_{agua} = 0.0034 \text{ kg}$ de agua se convierten en vapor

Trabajo en procesos termodinámicos

Trabajo (en mecánica):

$$W_{A \rightarrow B, \text{camino } C} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{r} \longrightarrow \delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Pero en termodinámica no hablamos de fuerzas, o desplazamientos $d\vec{r}$. Hablamos de variables termodinámicas p, V, T

No es un verdadero diferencial, porque dependiendo del camino puede valer una cosa u otra

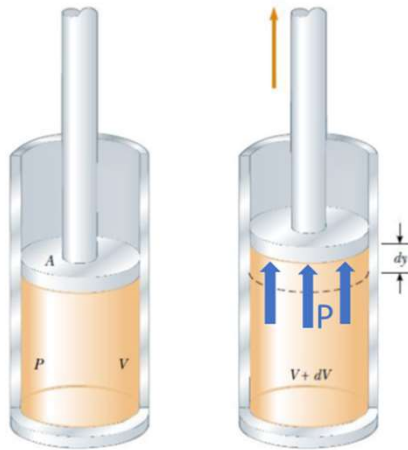
El **trabajo termodinámico** es la energía transferida entre un sistema y su entorno que conlleva un movimiento de alguna de las partes del sistema.

- No es una propiedad de un sistema, sino que aparece en la interacción de sistemas.
- No tendremos en cuenta el trabajo interno de un sistema, sino el intercambiado con el exterior.

Convenio de signos

- $W < 0$ si se realiza sobre el sistema (comprensión de un gas)
- $W > 0$ si es realizado por el sistema (expansión de un gas)

Trabajo en procesos termodinámicos



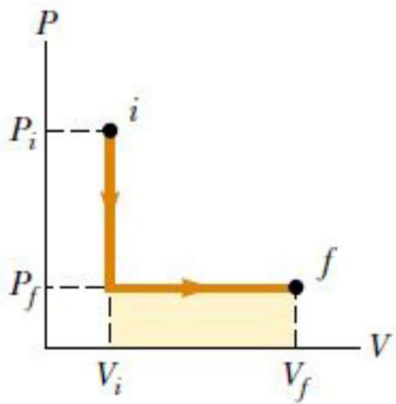
$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = Fdy = pAdy = pdV$$

$$\delta W = pdV \longrightarrow W_{i \rightarrow f, \text{proceso } C} = \int_{V_i}^{V_f} pdV$$

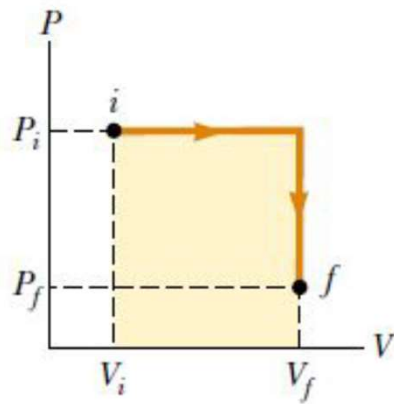
Trabajo realizado **por** un sistema

Donde p va a **depender** de V , y de manera **diferente** según el proceso

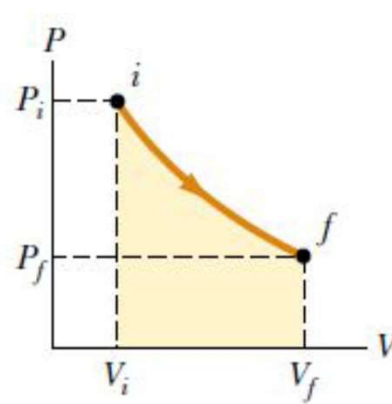
Si el proceso es cuasi-estático, W es el área bajo la curva en una gráfica p - V



$$W = p_f(V_f - V_i)$$

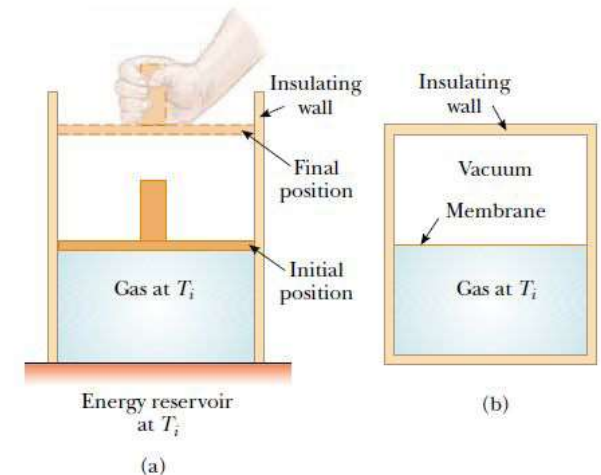


$$W = p_i(V_f - V_i)$$



¿Y si voy de f a i ?

Estados finales idénticos \rightarrow trayectorias diferentes



$$W > 0, Q > 0$$

$$W = 0, Q = 0$$

foco térmico: fuente de calor tan grande que una transferencia finita de calor no varía su temperatura

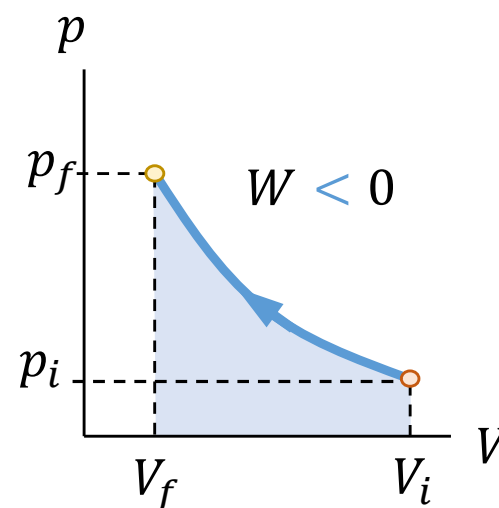
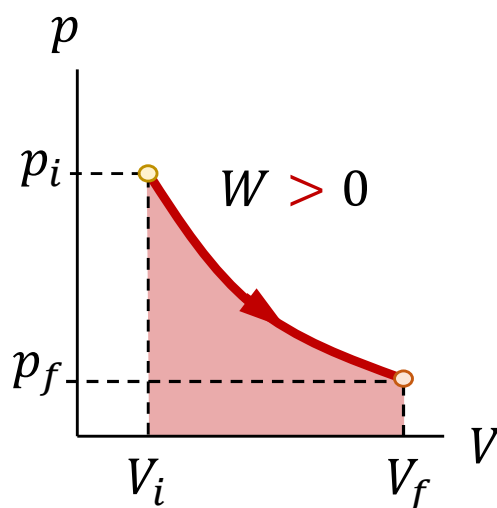
Trabajo en procesos termodinámicos

Aumento de volumen (expansión) \longrightarrow El sistema **realiza** un trabajo $\Delta V > 0 \longrightarrow W > 0$

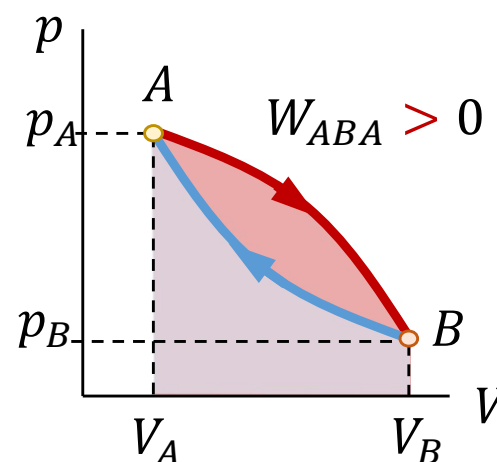
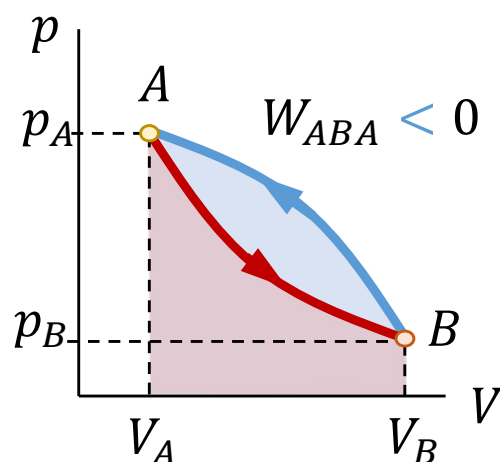
Disminución de volumen (compresión) \longrightarrow Se realiza un trabajo **sobre** el sistema $\Delta V < 0 \longrightarrow W < 0$

$\Delta V = 0 \longrightarrow W = 0$

Proceso isócoro



Ciclos



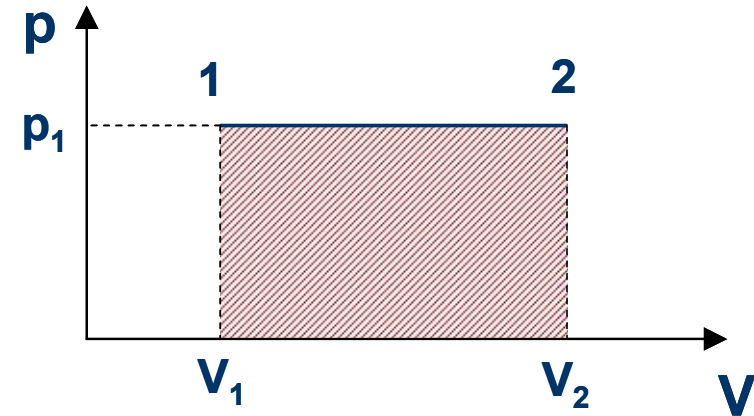
$W_{ABA} < 0 \longrightarrow$ Antihorario \longrightarrow Refrigerador

$W_{ABA} > 0 \longrightarrow$ Horario \longrightarrow Máquina térmica (Ej. Motor)

Trabajo en procesos termodinámicos

- Si el proceso es **isobárico** ($p = cte$):

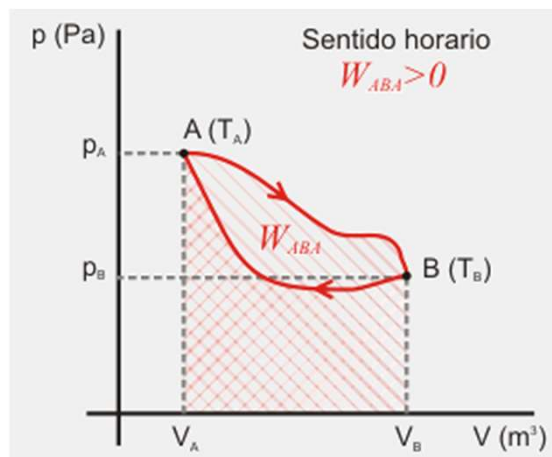
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p(V_2 - V_1)$$



- Si el proceso es **isotérmico** ($T = cte$):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

El trabajo realizado es igual al área bajo la curva



- Si el proceso es **cíclico**:

El trabajo depende del recorrido seguido en la transformación termodinámica. Lo mismo ocurre con el calor.

Energía interna

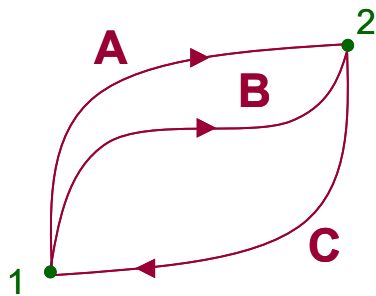
Hemos visto energía **cinética** y diferentes energías **potenciales**

Hemos visto la conservación de la energía mecánica, excepto si había trabajo de fuerzas no conservativas ¿Dónde iba la energía que se perdía?

Vamos a **extender la conservación de la energía** mecánica a la **energía que se transfiere en los procesos termodinámicos**

Definición: Variación de energía interna (ΔU) en un proceso:

Primer principio de la termodinámica



$$\int_{1_A}^2 \delta Q + \int_{2_C}^1 \delta Q = \int_{1_A}^2 \delta W + \int_{2_C}^1 \delta W$$

$$\int_{1_B}^2 \delta Q + \int_{2_C}^1 \delta Q = \int_{1_B}^2 \delta W + \int_{2_C}^1 \delta W$$

$$\Delta U = Q - W$$

Calor recibido Trabajo realizado por el sistema

$$\int_{1_A}^2 (\delta Q - \delta W) = \int_{1_B}^2 (\delta Q - \delta W)$$

Se encuentra experimentalmente que, sea cual sea el proceso entre dos estados, aunque los valores de Q y W dependan del proceso, **ΔU no depende del proceso**

La **energía interna** (U) es una función de estado: solamente depende de las variables termodinámicas del estado

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

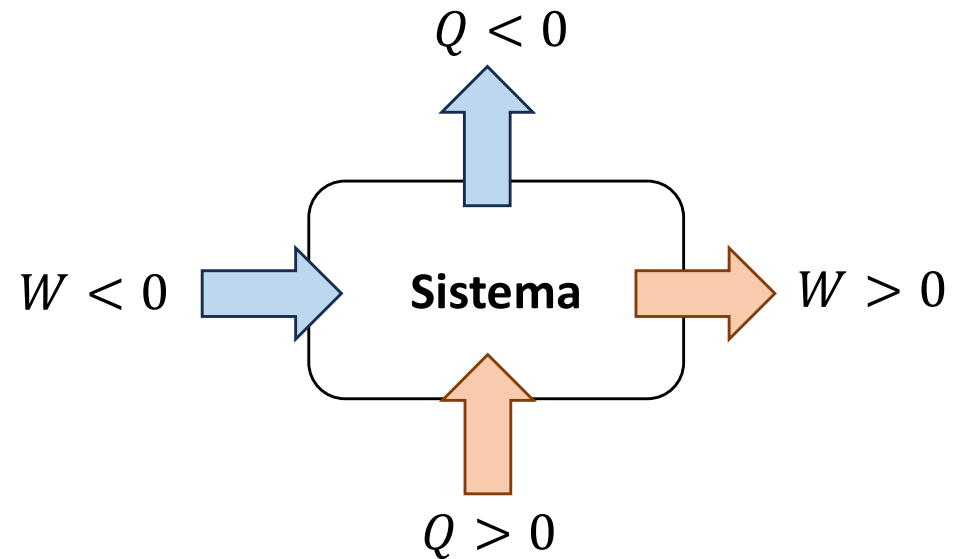
Está relacionada con los movimientos aleatorios de rotación, vibración y traslación de átomos y moléculas

Primer principio de la termodinámica

“En todo proceso en el que se cede calor, Q , al sistema y este realiza un trabajo, W , la energía total transferida a dicho sistema es igual al cambio de su energía interna, U .”

$$\Delta U = Q - W$$

ΔU no depende del proceso efectuado, solo de los estados inicial y final.



Proceso isocórico ($V = cte$): $\longrightarrow W = 0 \longrightarrow \Delta U = Q$

Proceso isobárico ($p = cte$): $\longrightarrow W = p\Delta V \longrightarrow \Delta U = Q - p\Delta V$

Proceso adiabático ($Q = 0$): $\longrightarrow \Delta U = -W$

Ecuación de estado de un gas ideal

En general, diferentes sustancias tendrán diferentes ecuaciones de estado

$$pV = nRT$$

Con

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \ell}{\text{mol} \cdot \text{K}} \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Un gas real se comporta como un gas ideal a presiones bajas o a temperaturas altas

Algunas conclusiones:

A igual presión p y temperatura T , el volumen que ocupa un mol de cualquier gas ideal será el mismo

A 0°C y 1 atm (“condiciones normales”) 1 mol de gas ideal ocupa 22,39 litros

A igual presión p , volumen V y temperatura T , el número de moles (o de moléculas) de dos gases ideales será el mismo

Energía interna de un gas ideal

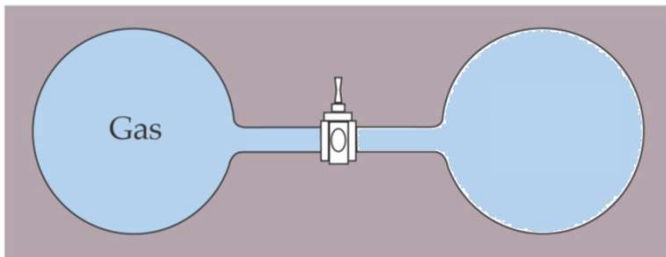
Experiencia de Joule: Para ver de qué depende la energía interna U en un gas ideal

Al abrir la llave: Expansión libre del gas

$$Q = 0 \quad W = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U = Q - W = 0$$

adiabático paredes rígidas

$$U = U(T)$$



Pero p cambia, y V también. **Lo único que no cambia es T**

Joule: T gas ideal no cambia después de cambio en p y V

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \mu_J = 0$$

La energía interna de un gas ideal solamente depende de la temperatura

Energía interna de un gas ideal

La energía interna de un gas se expresa en función de las variables independientes V y T . Una variación infinitesimal, dU , vendrá dada por la siguiente expresión

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Para un gas ideal:

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

- La energía interna de un gas ideal no depende del volumen, solo de la temperatura.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_v dT \quad \longrightarrow \quad \Delta U = \int n c'_V dT = n c'_V \Delta T$$

Si c'_V no depende de T

C_v : Capacidad calorífica a volumen constante

Capacidades caloríficas de un gas ideal

Calentar algo a **volumen constante** \rightarrow No se dilata

Calentar algo a **presión constante** \rightarrow Se dilata: El sistema **realiza** un trabajo
 $\Delta V > 0 \rightarrow W > 0$

El calor necesario para calentar un sistema una cierta temperatura (**la capacidad calorífica**)
va a ser mayor si se hace a p constante que a V constante

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad C_p > C_V \rightarrow C_p - C_V > 0$$

Pero, ¿cuánto vale esa diferencia? Vamos a calcularla para un gas ideal. Pero antes...

Energía interna de un gas ideal (continuación)

Calentar algo a **volumen constante** \rightarrow No se dilata $\rightarrow W = 0 \rightarrow dU = \delta Q - \delta W = \delta Q$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{Como } U \text{ solo depende de } T, \text{ eso va a ser cierto para cualquier proceso (} p \text{ y } V \text{ variarán como quieran, que a } U \text{ solo le afecta } T \text{)}$$

$$dU = C_V dT \xrightarrow{\text{Tomando } C_V \text{ constante}} \boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$

Lo vamos a usar MUCHO para calcular energía interna, trabajo y calor

Capacidades caloríficas de un gas ideal (continuación)

Vamos a calcular $C_p - C_V$ para un gas ideal: cuánto vale dU en un proceso **a p constante**

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} dU = C_V dT \\ \delta W = p dV \\ \delta Q = C_p dT \end{array} \right\} dU = \delta Q - \delta W \rightarrow C_V dT = C_p dT - p dV \\
 C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \rightarrow
 \end{array}$$

Uso la ecuación de estado de un gas ideal: $p dV = n R dT$ (diferenciamos tomando p constante)

$$\begin{array}{l}
 C_V dT = C_p dT - n R dT \\
 C_V dT = (C_p - n R) dT
 \end{array}$$

Relación de Mayer

$$C_p - C_V = nR$$

- En general, todos los gases se expansionan cuando se calientan, por eso $C_p > C_V$

Definición: Constante adiabática (γ)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$C_V = \frac{1}{\gamma - 1} nR$$

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR$$

Para gases ideales **monoatómicos** (He, Ar, Ne,...) $\gamma = \frac{5}{3}$ $C_V = \frac{3}{2} nR$ $C_p = \frac{5}{2} nR$

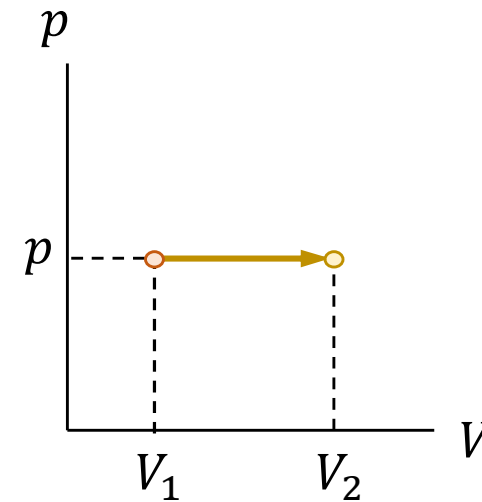
Para gases ideales **diatómicos** (H₂, O₂, NO, CO,...) $\gamma = \frac{7}{5}$ $C_V = \frac{5}{2} nR$ $C_p = \frac{7}{2} nR$

Procesos fundamentales en un gas ideal

Proceso a **presión constante (isobárico)**

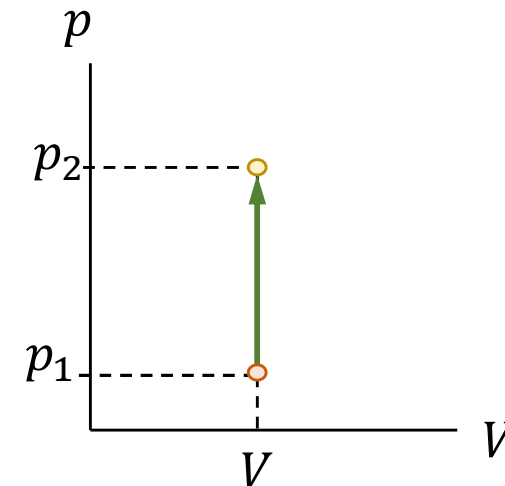
$$\left. \begin{array}{l} pV_1 = nRT_1 \\ pV_2 = nRT_2 \end{array} \right\} \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p\Delta V \\ Q = C_p \Delta T \\ \Delta U = C_V \Delta T = C_p \Delta T - p\Delta V \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{red arrow} \\ p \text{ constante} \end{array}$$

Proceso a **volumen constante (isócoro)**

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V = nRT_1 \\ p_2 V = nRT_2 \end{array} \right\} \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} W = \int_V^V p dV = 0 \\ \Delta U = Q = C_V \Delta T = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1} = \frac{(p_2 - p_1)V}{\gamma - 1} \end{array} \right.$$

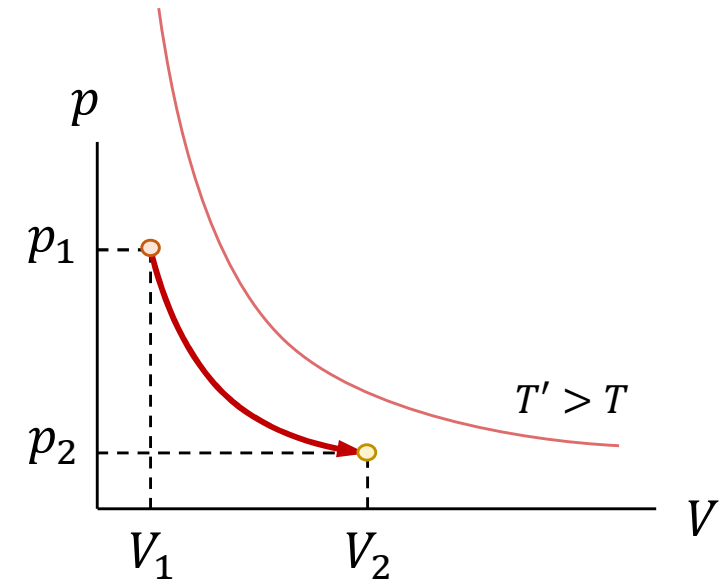


Procesos fundamentales en un gas ideal

Proceso a **temperatura constante (isotérmico)**

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1 &= nRT \\ p_2 V_2 &= nRT \end{aligned} \right\} p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{Hipérbola: } p = \frac{cte}{V}$$

$$\left\{ \begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta U &= C_V \Delta T = 0 \\ Q &= \Delta U + W = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \right.$$

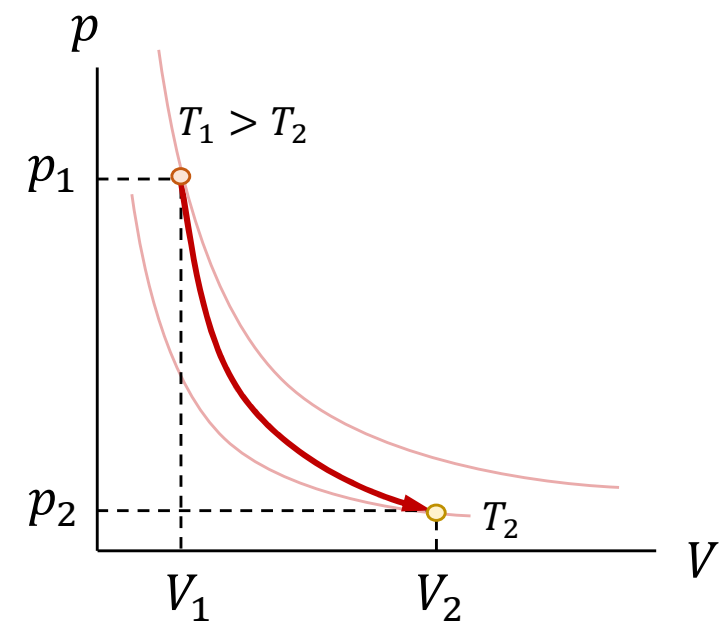
Proceso **sin intercambio de calor (adiabático)**

$$\left\{ \begin{aligned} Q &= 0 \\ \Delta U &= C_V \Delta T = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1} \\ W &= -\Delta U \end{aligned} \right. \quad \left. \begin{aligned} p_1 V_1 &= nRT_1 \\ p_2 V_2 &= nRT_2 \end{aligned} \right\} ?$$

$$\left. \begin{aligned} dpV + p dV &= nR dT \\ p dV &= -C_V dT = \frac{nR dT}{1 - \gamma} \end{aligned} \right\} \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \longrightarrow$$

Ecuación de la adiabática:

$$\left\{ \begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= p_2 V_2^\gamma \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \end{aligned} \right. \quad T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

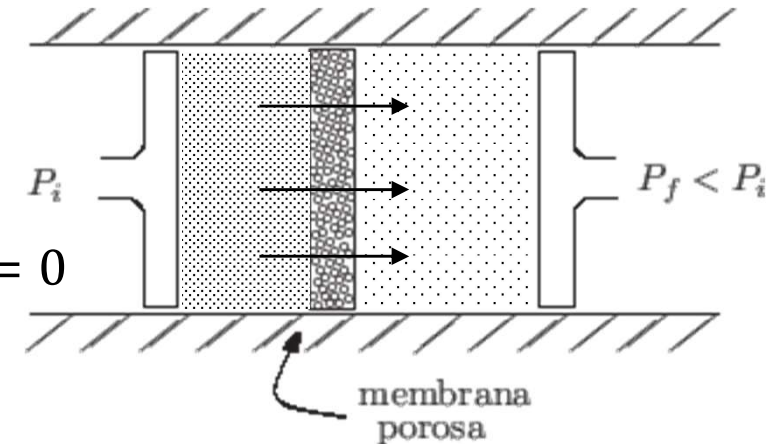


Entalpía

Experimento de Joule-Kelvin (Thomson)

$$\Delta U = -W = -W_{izq} - W_{der} = -\int_{V_i}^0 p_i dV - \int_0^{V_f} p_f dV =$$

$$= p_i V_i - p_f V_f = -\Delta(pV) \rightarrow \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV) = 0$$



La entalpía, H , es igual a la energía de un sistema termodinámico más el trabajo mecánico que el sistema ejerce

$$H = U + pV$$

Entonces, en el proceso de estrangulación: $H_i = H_f$. Se trata de un proceso “**Isoentálpico**”.

- La entalpía solo se puede medir en el momento en el que ocurre una variación de energía.

$$dH = dU + p dV + V dp = \partial Q + V dp$$

Entalpía

Propiedades:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

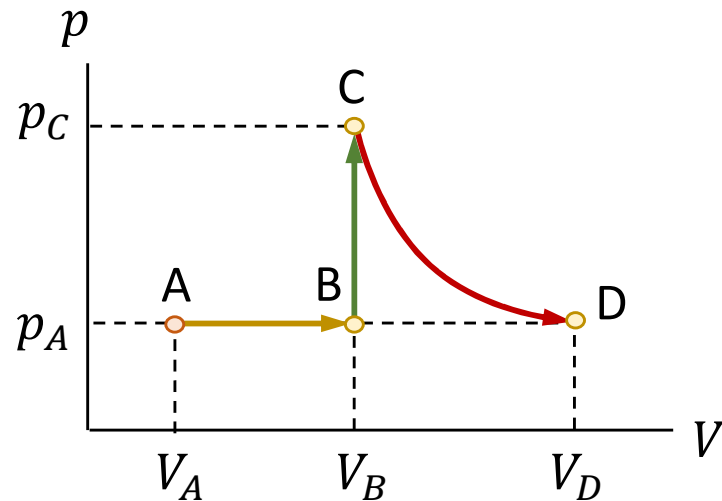
$$dH = (dU + PdV) + VdP = \delta Q + VdP$$

Proceso isóbaro: $dH = \delta Q \longrightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

Si el gas es ideal: $U = U(T) \rightarrow H = H(T)$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \xrightarrow{\text{Si } C_p \text{ no depende de } T} \boxed{\Delta H = C_p \Delta T = nc'_p \Delta T}$$

EJEMPLO: Trabajo y calor en diferentes procesos



Gas perfecto diatómico

$$pV = nRT$$

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad C_p = \frac{7}{2}nR$$

A → B Isóbaro B → C Isócoro C → D Isotermo

$$= \frac{2 \text{ atm} \cdot 10 \ell}{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \ell}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 243,9 \text{ K}$$

$$T_B = \frac{p_B V_B}{nR} = 487,8 \text{ K}$$

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \ell}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 731 \text{ K}}{20 \ell} = 2,997 \text{ atm}$$

$$V_D = \frac{nRT_D}{p_D} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \ell}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 731 \text{ K}}{2 \text{ atm}} = 29,97 \ell$$

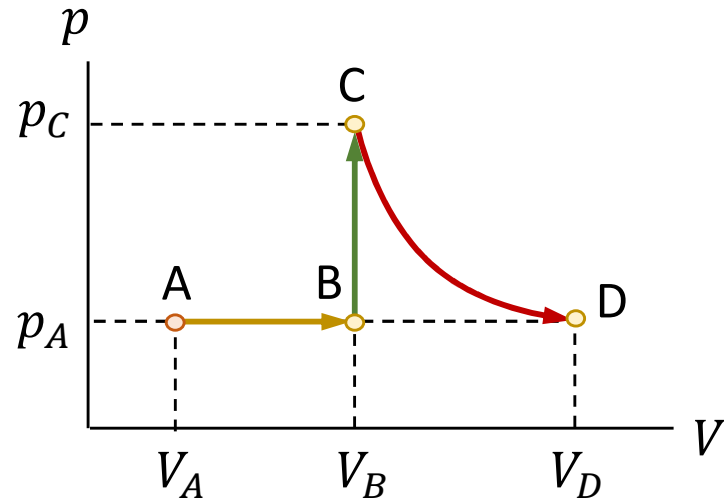
 $n = 1$

	p	V	T
A	p_A	V_A	$pV = nRT$
B	p_A	V_C	$pV = nRT$
C	$pV = nRT$	V_C	T_D
D	p_A	$pV = nRT$	T_D

	p	V	T
A	2 atm	10 ℓ	244 K
B	2 atm	20 ℓ	488 K
C	3 atm	20 ℓ	731 K
D	2 atm	30 ℓ	731 K

¡Al menos 4 cifras
significativas!

EJEMPLO: Trabajo y calor en diferentes procesos



Gas perfecto diatómico

$$pV = nRT$$

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad C_p = \frac{7}{2}nR$$

$\Delta U?$ $Q?$ $W?$

	p	V	T
A	2 atm	10 ℓ	244 K
B	2 atm	20 ℓ	488 K
C	3 atm	20 ℓ	731 K
D	2 atm	30 ℓ	731 K

A → B Isóbaro

$$\Delta U_{AB} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR (T_B - T_A) = \frac{5}{2} 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (488 - 244) \text{ K} = 5069 \text{ J}$$

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p_A \Delta V = p_A (V_B - V_A) = 20 \text{ atm} \cdot \ell \cdot \frac{1,013 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \ell} = 2026 \text{ J}$$

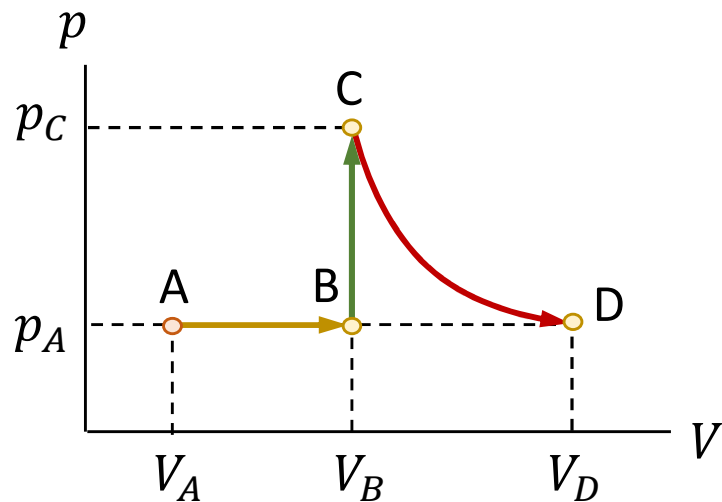
p constante

$$= \frac{7}{2} nR (T_B - T_A) = \frac{7}{2} 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (488 - 244) \text{ K} = 7097 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} = 7097 \text{ J} - 2026 \text{ J} = 5071 \text{ J}$$

La diferencia es por el redondeo en la tercera cifra significativa

EJEMPLO: Trabajo y calor en diferentes procesos



Gas perfecto diatómico

$$pV = nRT$$

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad C_p = \frac{7}{2}nR$$

 $\Delta U?$ $Q?$ $W?$

	p	V	T
A	2 atm	10 ℓ	244 K
B	2 atm	20 ℓ	488 K
C	3 atm	20 ℓ	731 K
D	2 atm	30 ℓ	731 K

B → C Isócoro

$$\Delta U_{BC} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR (T_C - T_B) = \frac{5}{2} 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (731 - 488) \text{ K} = 5048 \text{ J}$$

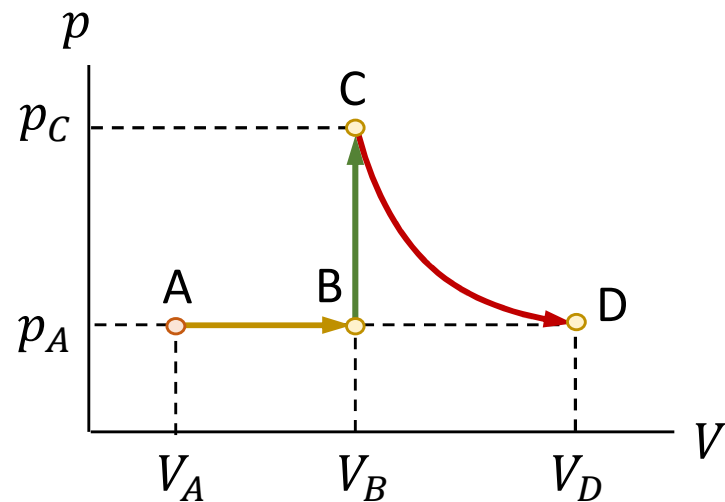
$$W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p dV = 0$$

V constante

$$Q_{BC} = C_V \Delta T = 5048 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} = 5048 \text{ J} - 0 \text{ J} = 5048 \text{ J}$$

EJEMPLO: Trabajo y calor en diferentes procesos



Gas perfecto diatómico

$$pV = nRT$$

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad C_p = \frac{7}{2}nR$$

 $\Delta U?$ $Q?$ $W?$

	p	V	T
A	2 atm	10 ℓ	244 K
B	2 atm	20 ℓ	488 K
C	3 atm	20 ℓ	731 K
D	2 atm	30 ℓ	731 K

C → D Isotermo

$$\Delta U = 0$$

$$W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV = \int_{V_C}^{V_D} \frac{nRT_C}{V} dV = nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C} = 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 731 \text{ K} \cdot \ln \frac{30 \text{ ℓ}}{20 \text{ ℓ}} = 2463 \text{ J}$$

p depende de V

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} - W_{CD} \rightarrow Q_{CD} = \Delta U_{CD} + W_{CD} = W_{CD} = 2463 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AD} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR (T_D - T_A) = \frac{5}{2} 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (731 - 244) \text{ K} = 10117 \text{ J}$$