

# TERMODINÁMICA - PRIMER PRINCIPIO

## DISPOSITIVO PARA ENSAYOS - ANALOGÍAS

Consideremos un gas alojado en un depósito cilíndrico.

que tiene un émbolo (pistón) móvil, SIN PESO

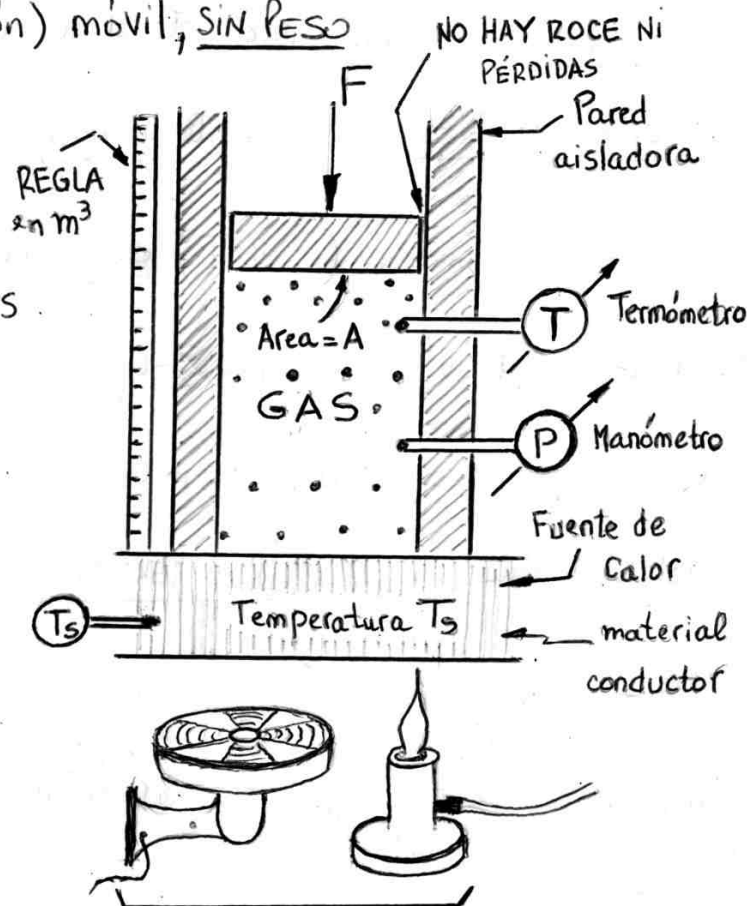
•) El pistón NO ROZA con las paredes del cilindro. Su área es  $A$  y es hermético.

•) Las paredes y el pistón son AISLANTES PERFECTOS de calor - (no conducen calor)  $\Rightarrow$  ADIABÁTICOS).

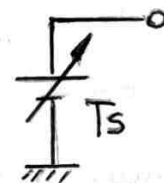
•) La BASE del cilindro es CONDUCTOR PERFECTO.

de calor, su temperatura es  $T_s$  y PUEDE SER REMOVIDO eventualmente.

•) La fuerza  $F$  actúa exteriormente al pistón sin peso propio.



REGULAN LA TEMPERATURA DE LA FUENTE



CIRCUITO EQUIVALENTE DE FUENTE TÉRMICA.

•) El ventilador simboliza algún método de enfriamiento de la FUENTE (CONDUCTOR TÉRMICO) para ajustar su Temperatura  $T_s$  hacia abajo

•) El MECHERO puede cambiar la Temperatura de la Fuente de Calor = hacia arriba.

•) Las MAGNITUDES MACROSCÓPICAS:

Los instrumentos de medición muestran valores de:

- a) presión del GAS: mediante el manómetro. Se indica  $p$
- b) temperatura del GAS: mediante el termómetro. Se indica  $T$
- c) Volumen del GAS: mediante la regla ya que  $A \times \text{long} = \text{Volumen} = V$

Estas tres magnitudes ( $P, V, T$ ) describen el COMPORTAMIENTO del GAS.

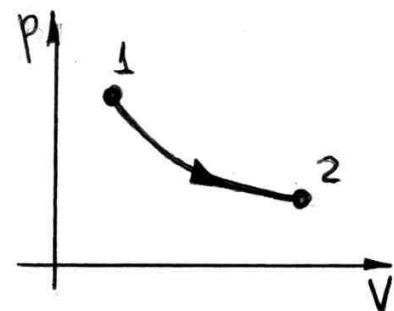
El arreglo ( $P, V, T$ ) es una 3-upla que define el ESTADO DEL GAS.

•) Si estos 3 valores se mantienen constantes en el tiempo, se dice que el GAS está en EQUILIBRIO TERMODINÁMICO con todo lo que lo rodea.

•) Siempre que se modifica el valor de las variables de estado ( $P, V, T$ ), el sistema pasa de un estado al otro, y se dice que "evoluciona".

•) Los ESTADOS DE EQUILIBRIO Y LOS PASAJES de un estado a otro, se grafican en el diagrama  $pV$ .

Los PASAJES son cuasiestáticos, o sucesión de desequilibrios infinitesimales.



EXPANSIÓN del  
estado 1 al estado 2

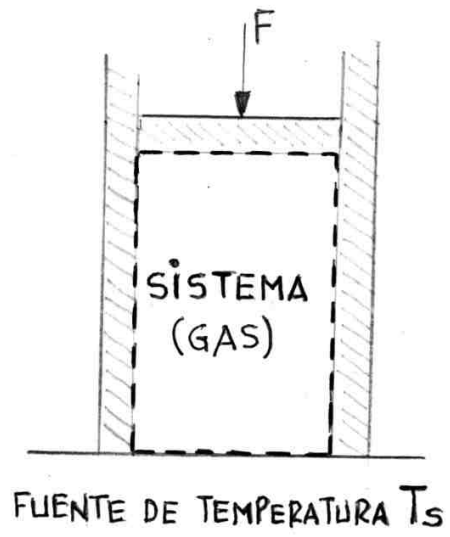
# EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA

El SISTEMA es el GAS ya que es el centro de nuestra atención. (SISTEMA).

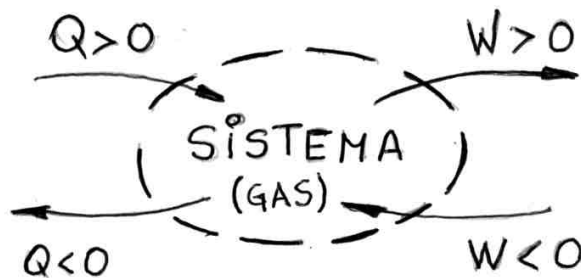
El resto es el MEDIO AMBIENTE

El SISTEMA Y el MEDIO AMBIENTE pueden INTERCAMBIAR ENERGÍA.

Si entre SISTEMA Y MEDIO no hay intercambio de energía, entonces se dice que el SISTEMA (GAS) está en EQUILIBRIO TERMODINÁMICO con el medio ambiente que lo rodea.



## CONVENCIÓN DE SIGNOS

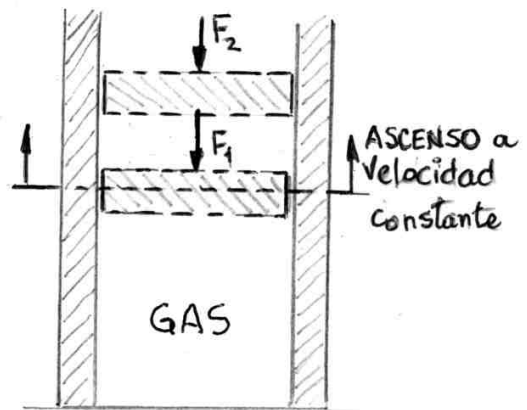


FORMAS DE INTERACCIÓN

Hay DOS INTERFACES entre SISTEMA y MEDIO AMBIENTE.

1) INTERFAZ MECÁNICA: Está constituida por el ÉMBOLO o PISTÓN sin peso, perfectamente deslizable (sin roce) y hermético.

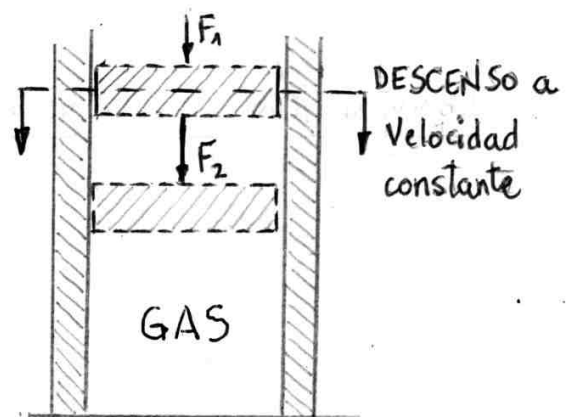
1.1) Si por alguna causa, el GAS (SISTEMA) empuja al ÉMBOLO (a  $Veloc = cte$ ) hacia arriba, estará haciendo TRABAJO MECÁNICO sobre el MEDIO.



Este TRABAJO es de signo positivo ( $W > 0$ )

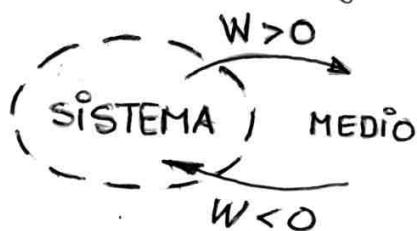
EXPANSIÓN  $\Leftrightarrow W > 0$

1.2) Si el MEDIO empuja al ÉMBOLO (a  $Veloc = cte$ ) hacia abajo, estará haciendo TRABAJO MECÁNICO sobre el SISTEMA.

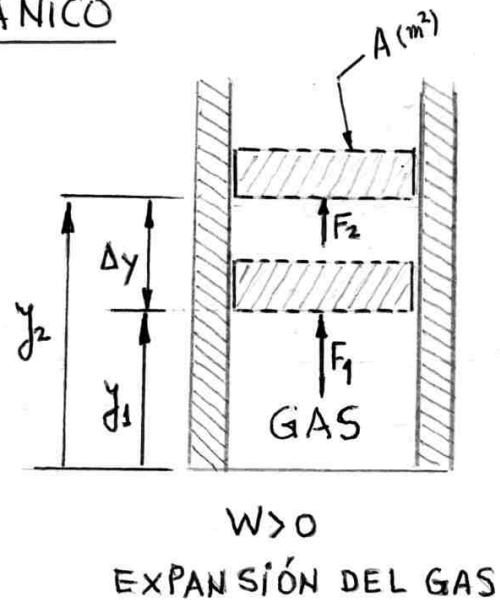
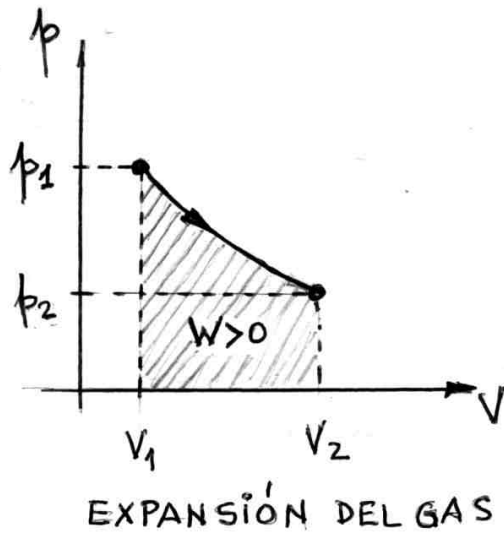


Este TRABAJO es de signo negativo ( $W < 0$ )

COMPRESIÓN  $\Leftrightarrow W < 0$





CÁLCULO DEL TRABAJO MECÁNICO

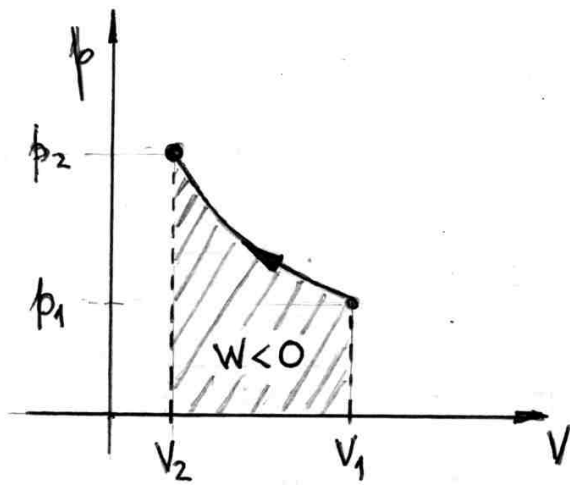
El Trabajo Mecánico que el SISTEMA HACE SOBRE EL MEDIO es:

$$W = \int_{y_1}^{y_2} F(y) dy = \int_{y_1}^{y_2} p(y) A dy = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad \text{Siendo}$$

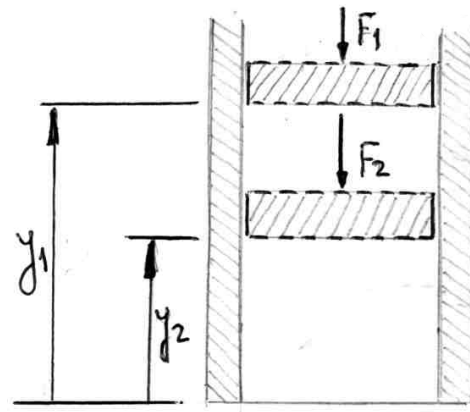
$$\begin{aligned} dV &= A dy \\ V_1 &= A y_1 \\ V_2 &= A y_2 \end{aligned}$$

$$W > 0 \Leftrightarrow \text{EXPANSIÓN}$$

## PRIMER PRINCIPIO 6



$W < 0$   
COMPRESIÓN DEL GAS



$W < 0$   
COMPRESIÓN DEL GAS

COMPRESIÓN  $\Leftrightarrow W < 0$

2) INTERFAZ TÉRMICA : Consta de una FUENTE DE TEMPERATURA.  
de "enorme capacitancia térmica".

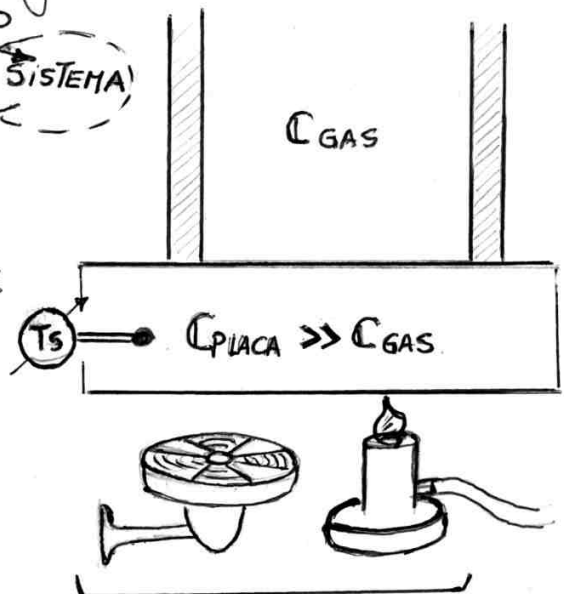
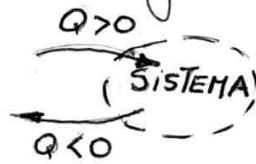
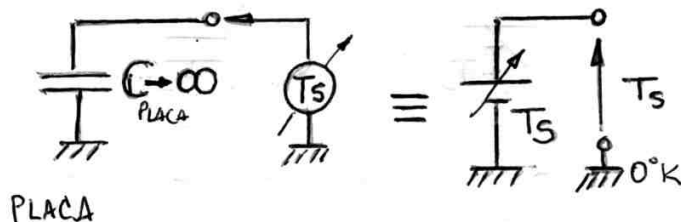
comparada con la del GAS.

Es decir que se mantiene a una dada Temperatura aunque entregue o reciba altos valores de energía Calórica ( $Q$ ) - o carga térmica del GAS.

La expresión matemática de "enorme capacitancia térmica es":

$$(C_{\text{PLACA}} \rightarrow \infty), \text{ tal que } \Delta T_s = \frac{Q}{C_{\text{PLACA}}} \rightarrow 0$$

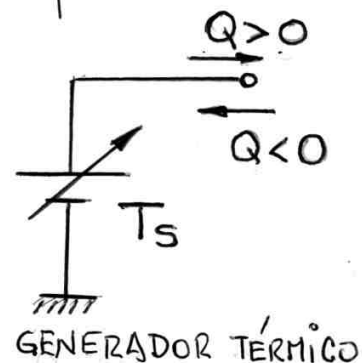
$$y \therefore T_s = \text{cte.}$$



ELEMENTOS PARA AJUSTAR  
LA TEMPERATURA  $T_s$   
DEL GENERADOR TÉRMICO

El orden de INFINITUD de  $C_{\text{PLACA}}$  se refiere a la Capacitancia térmica del GAS. ES decir  $C_{\text{PLACA}} \gg C_{\text{GAS}}$ .

Los ELEMENTOS DE AJUSTE pueden CAMBIAR HOLGADAMENTE la temperatura  $T_s$  de la PLACA FUENTE.



## RESISTENCIA TÉRMICA POR CONVECCIÓN ( $^{\circ}\text{C}/\text{Watt}$ )

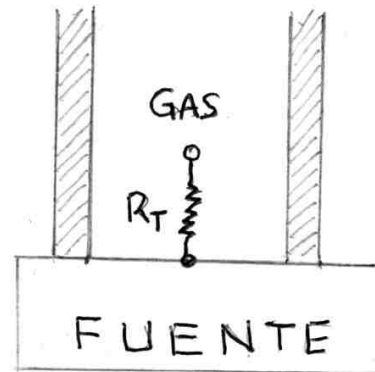
El intercambio de calor (ó energía calorífica o carga térmica) entre la placa conductora y el seno del GAS, ES LENTO.

Dicha lentitud se simboliza con

una resistencia térmica  $R_T$ .

⊗ NOTA: Por el momento no calcularemos este parámetro. Pero nos sirve para ver que:

- ) Si  $T_S > T_{\text{GAS}}$  entonces la FUENTE TRANSMITE CALOR AL GAS.
- ) Si  $T_S < T_{\text{GAS}}$  entonces el GAS TRANSMITE CALOR A LA FUENTE.

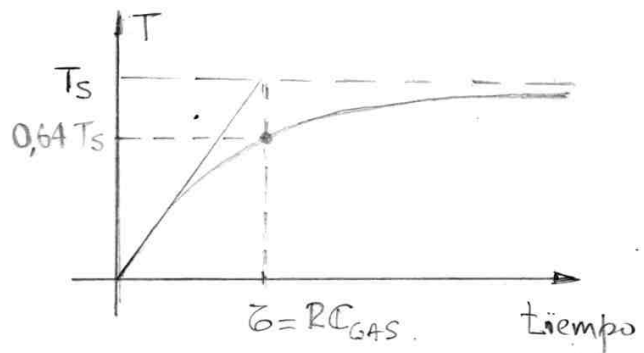
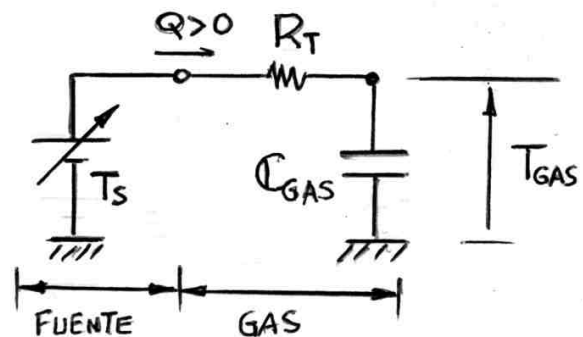


## CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA INTERFAZ TÉRMICA CONECTADA

### CON EL SISTEMA (GAS)

Los transitorios de este circuito serán exponenciales crecientes o decrecientes según sea  $T_S > T_{\text{GAS}}$  ó  $T_S < T_{\text{GAS}}$  respectivamente.

Se supondrán tiempos  $\gg$  que la constante de tiempo de la exponencial. (régimen permanente).



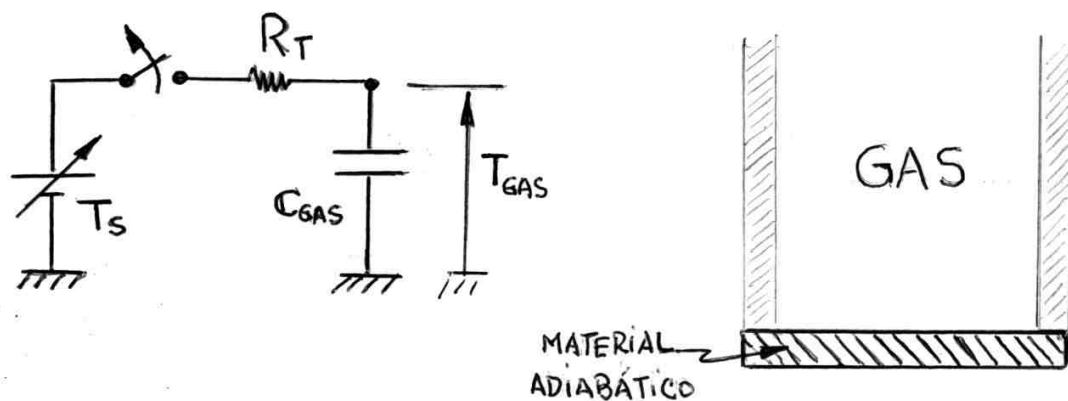
⊗ Resistencia Térmica: se detallará en Transmisión del Calor.



## LA FUENTE ES REMOVIBLE

Hay transformaciones para las que se PROHIBEN LOS INTERCAMBIOS DE CALOR entre el SISTEMA y el MEDIO. A éstas se las llaman ADIABÁTICAS.

Para realizarlas, sustituimos la FUENTE por material aislante.

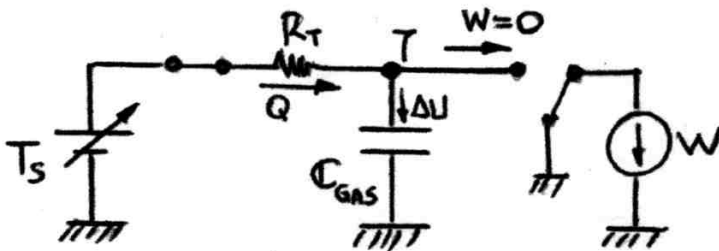


Esto se simboliza mediante un interruptor ABIERTO, a los efectos de impedir el paso de Carga térmica (calor) desde o hacia el exterior. ∴ La interfaz térmica ESTÁ BLOQUEADA.

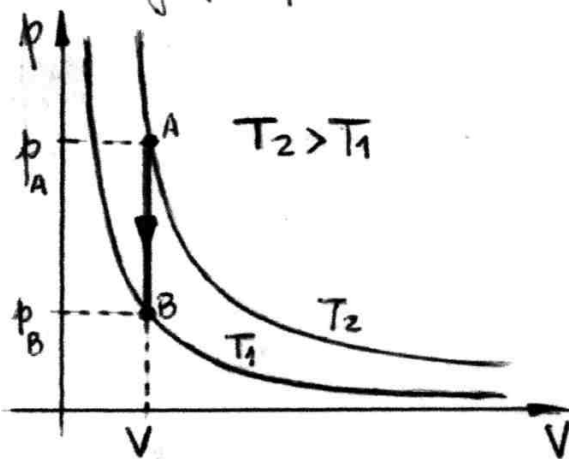
## LA TRANSFORMACIÓN ISOCORA Ó A VOLUMEN CONSTANTE

Si el Volumen del GAS se mantiene constante durante la transformación, entonces el GAS ni entrega ni recibe TRABAJO MECÁNICO.

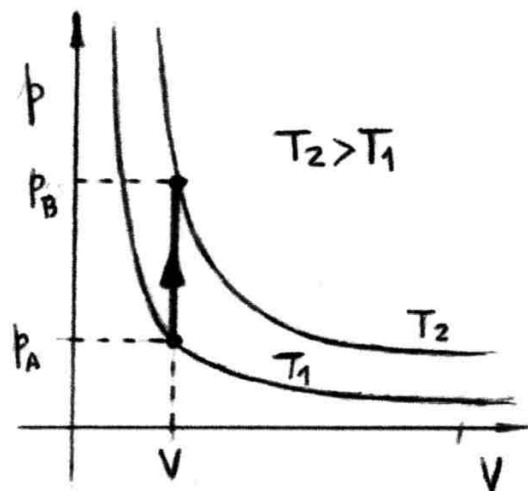
Esto se puede simbolizar ABRIENDO el Switch de la fuente de potencia térmica



Podemos detallar la evolución ISOCORA mediante el gráfico  $p-V$ .



ENFRÍAMIENTO (A→B)



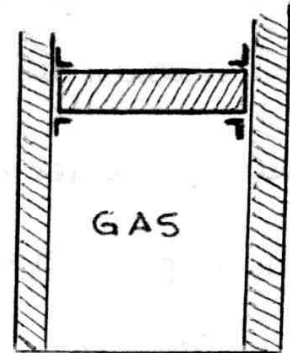
CALENTAMIENTO (A→B)

En ambas evoluciones isocoras, el área bajo la curva es NULA  $\Rightarrow W=0$ .

FORMA PRÁCTICA DE TRANSFORMACIÓN ISOCORA (VOLUMEN = cte)

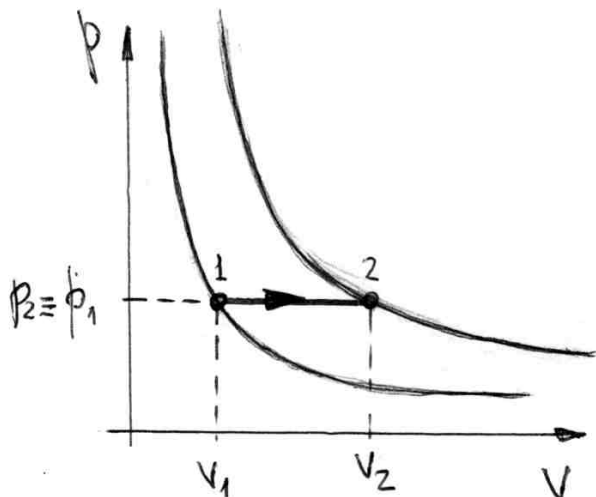
TRABANDO EL ÉMBOLO  $\Leftrightarrow$  Volumen = cte

La interfaz mecánica está bloqueada

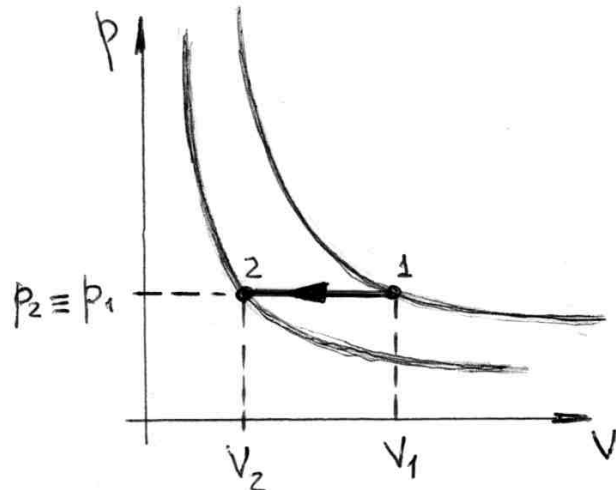


## TRANSFORMACIÓN A PRESIÓN CONSTANTE

Reciben el nombre de ISOBARAS.



EXPANSIÓN ISOBARA

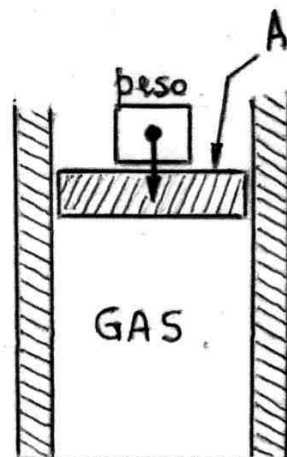


COMPRESIÓN ISOBARA.

### FORMA PRÁCTICA DE TRANSFORMACIÓN ISOBARA.

Simplemente se coloca un peso sobre el pistón, y se lo deja intacto sobre él durante toda la evolución. La presión constante

será 
$$p = \frac{\text{peso}}{\text{Area}}$$



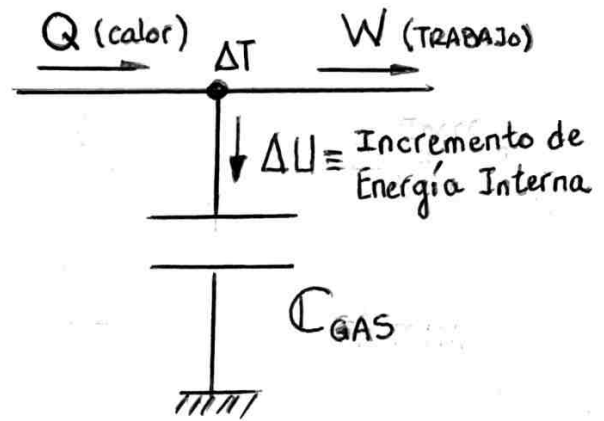


## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Observemos el NODO CENTRAL de nuestro circuito térmico equivalente.

Se debe cumplir que:

$$Q = \Delta U + W$$



1<sup>er</sup> Ppio de la Termodinámica

En este nodo se produce una repartija de ENERGÍA (ó CARGA TÉRMICA).

- ) Al SISTEMA ingresa energía en forma de CALOR  $\Rightarrow Q > 0$ .
- ) Parte de esa energía se utiliza para hacer TRABAJO  $\Rightarrow W > 0$ .
- ) El resto se agrega a la energía interna del SISTEMA  $\Rightarrow \Delta U > 0$

Esta ENERGÍA INTERNA INCREMENTAL  $\Delta U$  que guarda el SISTEMA puede producir dos efectos diferentes:

- a) Elevar la Temperatura del GAS.
- b) Producir un cambio de FASE (por ej Líquido  $\rightarrow$  VAPOR).

$\therefore$  La  $\Delta U$  es un TRABAJO INTERNO. (AUMENTO DE ENERGÍA INTERNA)

EJEMPLO :

Un kilogramo de agua a  $100^{\circ}\text{C}$  se vaporiza al estado de vapor de agua a  $100^{\circ}\text{C}$ , y a presión  $1\text{atm}$  ( $= 1,013 \times 10^5 \text{Pa}$ )

En esta transformación el sistema cambia su Volumen:

$$\text{Volumen en fase líquida} = 1\text{dm}^3$$

$$\text{Volumen en fase vapor} = 1,671\text{m}^3$$

Suponiendo que el vapor de agua se comporta como GAS IDEAL:

Calcular:

- 1) El Calor Absorbido por el agua - ( $Q > 0$ )
- 2) El Trabajo realizado en esta expansión del Volumen en contra de la presión atmosférica constante de  $1\text{atm}$ . ( $W > 0$ )
- 3) La Variación de energía interna entre los dos estados del agua ( $\Delta U > 0$ )

Dato: Calor latente específico de vaporización a  $p = 1\text{atm}$   $= 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$

Solución 1) Calor Absorbido durante

$$\text{el cambio de estado} \equiv Q = mL = 1000 \text{ g} \times 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 540000 \text{ cal}$$

$$\text{o'} \quad Q = 540 \text{ Kcal} \times 4,186 \frac{\text{KJoules}}{\text{Kcal}} = \boxed{2.260,44 \text{ KJoules} = Q}$$

Solución 2) Trabajo realizado por el SISTEMA a  $p = \text{cte} = 1 \text{ atm}$ .

$$W = p(V_{\text{FINAL}} - V_{\text{INICIAL}}) \quad \text{Siendo} \quad \begin{cases} V_F = 1,671 \text{ m}^3 \\ V_i = 10^{-3} \text{ m}^3 \\ p = 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2. \end{cases}$$

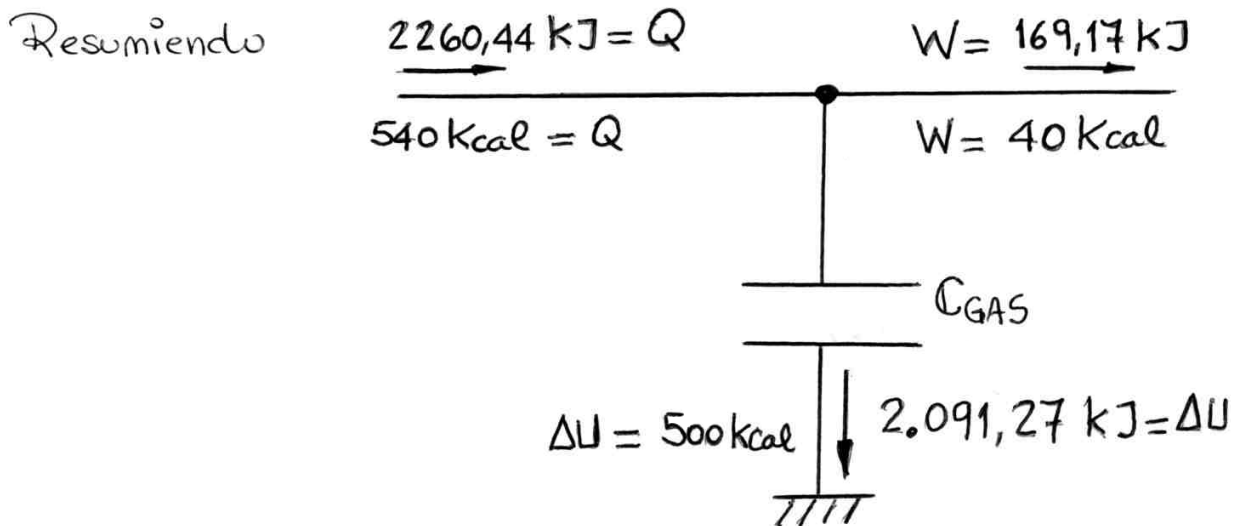
$$W = 1,013 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (1,671 \text{ m}^3 - 10^{-3} \text{ m}^3) = 169.171 \text{ Joules.}$$

$$\boxed{W = 169,17 \text{ KJoules.}}$$

Esta evolución es a presión constante y se llama ISOBARA.

Solución 3)  $\Delta U = Q - W = 2.260,44 \text{ kJ} - 169,17 \text{ kJ}$

$\therefore \Delta U = 2.091,27 \text{ kJ}$



$Q = 540 \text{ Kcal}$  necesarias para cambiar de estado a 1 litro de agua.

$W = 40 \text{ Kcal}$  son utilizadas por el sistema para dilatarse (trabajo mecánico ejercido sobre la atmósfera).

$\Delta U = 500 \text{ Kcal}$  son utilizadas por el sistema para vencer la atracción entre moléculas de agua líquida. (# cambio de Temperatura)



EJEMPLO

Cuando se lleva al sistema por

$$a \rightarrow c \rightarrow b$$

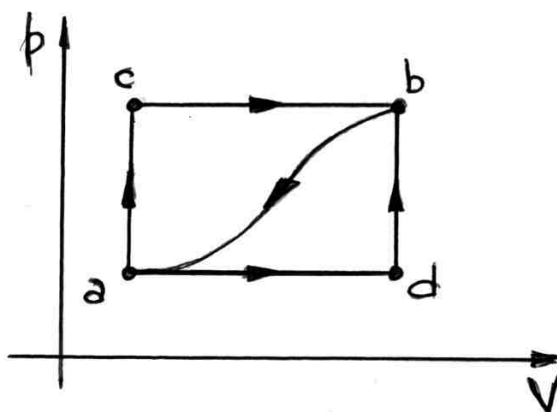
resulta:  $Q = 80 \text{ J}$  y  $W = 30 \text{ J}$ .

Se pregunta:

a) ¿Cuánto calor RECIBE el sistema a lo largo de  $a \rightarrow d \rightarrow b$ .  
si es que  $W = 10 \text{ J}$ ?

b) El sistema recorre  $b \rightarrow a$  por el camino curvo siendo que  
 $W = -20 \text{ J}$ . ¿Cuánto vale  $Q$  en módulo y signo?

c)  $U_a = 0$  y  $U_d = 40 \text{ J}$ . Hallar el CALOR ABSORBIDO en las rutas:  
 $a \rightarrow d$  y  $d \rightarrow b$

SOLUCIÓN a)

Los datos del problema dicen  $Q_{acb} = 80 \text{ J}$  y  $W_{acb} = 30 \text{ J}$

$$\therefore \Delta U = Q_{acb} - W_{acb} = 80 \text{ J} - 30 \text{ J} = \boxed{50 \text{ J} = U_b - U_a}$$

Tanto  $Q$  como  $W$  son funciones QUE DEPENDEN del camino recorrido entre dos estados (inicial y final) de equilibrio.

En cambio  $\Delta U$  sólo DEPENDE de los estados FINAL e INICIAL

independientemente del camino recorrido entre uno y otro.

Es una función de estado al igual que la Energía Potencial gravitacional

$$Q_{adb} = \Delta U + W_{adb} \therefore Q = 50 \text{ J} + 10 \text{ J} = 60 \text{ J} \therefore \boxed{Q_{adb} = 60 \text{ J}}$$

Solución b)

$$\text{Sabemos que } U_b - U_a = 50 \text{ J} \Rightarrow U_a - U_b = -50 \text{ J}.$$

$$Q_{ba} = (U_a - U_b) + W_{ba} \quad \text{siendo} \quad \begin{cases} \Delta U = -50 \text{ J} \\ W_{ba} = -20 \text{ J} \end{cases}$$

$$\therefore Q_{ba} = -50 - 20 \text{ J} = -70 \text{ J}.$$

$$\therefore \boxed{Q_{b \rightarrow a} = -70 \text{ J} \therefore \text{SI SISTEMA ENTREGA CALOR}}$$

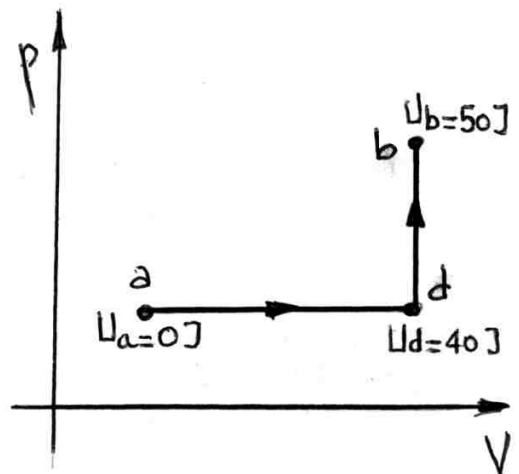
Solución c)  $Q_{ad}=?$   $Q_{db}=?$

La transformación  $d \rightarrow b$

es ISOCORA  $\therefore W_{db} = 0$

$$\therefore Q_{db} = (U_b - U_d) + 0$$

$$Q_{db} = (50 - 40) \text{ J} \Rightarrow \boxed{Q_{db} = 10 \text{ J}}$$



Según solución a)  $Q_{adb} = 60 \text{ J}$  siendo que  $Q_{adb} = Q_{a \rightarrow d} + Q_{d \rightarrow b}$

$$\therefore 60 \text{ J} = Q_{ad} + 10 \text{ J} \Rightarrow \boxed{Q_{ad} = 50 \text{ J}}$$

## EJEMPLO

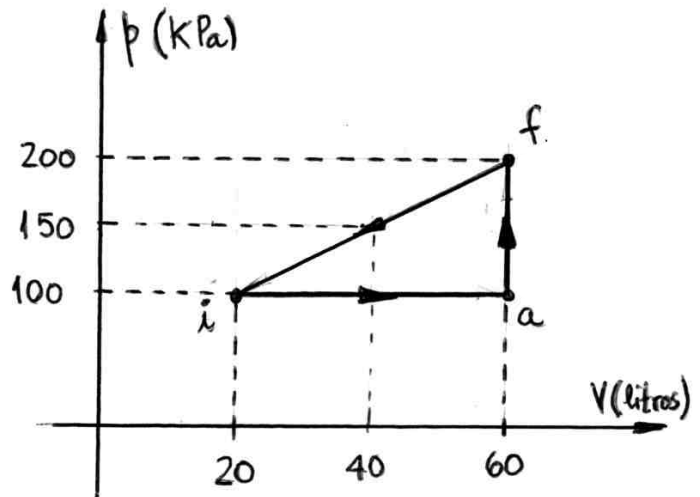
Un fluido experimenta el proceso  $i \rightarrow a \rightarrow f \rightarrow i$  (ciclo)

Se sabe que:

$$Q_{i \rightarrow a} = 11 \text{ kJ}$$

$$Q_{a \rightarrow f} = 12 \text{ kJ}$$

$$U_i = 2 \text{ kJ}$$



Calcular :  $U_a$  ;  $U_f$  ;  $Q_{f \rightarrow i}$

Cálculo de  $U_a$  : En la isobara  $i \rightarrow a$  se cumple que:

$$W_{i \rightarrow a} = 100 \times 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times (60 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = p_i (V_a - V_i)$$

$$W_{i \rightarrow a} = 4000 \text{ Joules} \Rightarrow \boxed{W_{i \rightarrow a} = 4 \text{ kJ}}$$

$$Q_{i \rightarrow a} = (U_a - U_i) + W_{i \rightarrow a} \Rightarrow (U_a - U_i) = Q_{i \rightarrow a} - W_{i \rightarrow a}$$

$$U_a - U_i = 11 \text{ kJ} - 4 \text{ kJ} \Rightarrow \boxed{U_a - U_i = 7 \text{ kJ}} \therefore$$

$$U_a = U_i + 7 \text{ kJ} \Rightarrow \boxed{U_a = 9 \text{ kJ.}}$$

$\uparrow$   
 2 kJ

Cálculo de  $U_f$  :

$$U_f = U_a + (U_f - U_a)$$

En la isoterma  $a \rightarrow f$ , el Trabajo es NULO  $\therefore W_{a \rightarrow f} = 0$

$$Q_{a \rightarrow f} = (U_f - U_a) + 0 \Rightarrow (U_f - U_a) = 12 \text{ kJ}$$

↑  
12 kJ

$$\therefore U_f = 9 \text{ kJ} + 12 \text{ kJ} \Rightarrow U_f = \boxed{21 \text{ kJ}}$$

Cálculo de  $Q_{f \rightarrow i}$

$W_{f \rightarrow i}$  es el area bajo la curva  $= 150 \text{ kPa} \times (60\text{l} - 20\text{l})$

Como se trata de una compresión  $\Rightarrow W < 0$

$$|W_{f \rightarrow i}| = 150 \times 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times (60 - 20) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 6000 \text{ J} = 6 \text{ kJ}$$

$$\therefore \boxed{W_{f \rightarrow i} = -6 \text{ kJ}}$$

$$Q_{f \rightarrow i} = (U_i - U_f) + W_{f \rightarrow i} \therefore Q_{f \rightarrow i} = (2 - 21) \text{ kJ} - 6 \text{ kJ}$$

$$\boxed{Q_{f \rightarrow i} = -25 \text{ kJ}}$$

