

Termodinámica - Clase 4

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV
graeme.candlish@ifa.uv.cl

Conceptos en esta clase

Procesos con fluidos

Otras ecuaciones de estado

Resumen

- Procesos con fluidos:
 - Expansiones reversibles: isotérmica y adiabática
 - Expansión libre
 - Expansión de Joule-Kelvin
 - Flujo constante y la ecuación de Bernoulli
- Otras ecuaciones de estado:
 - Gas de van der Waals
 - Coeficientes viriales

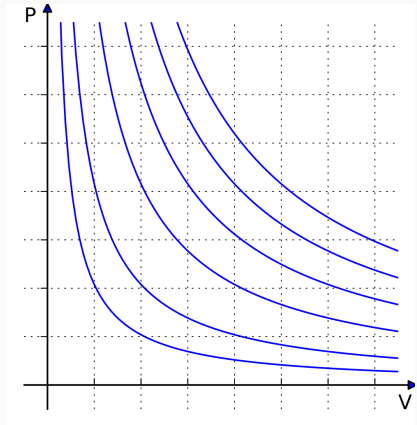
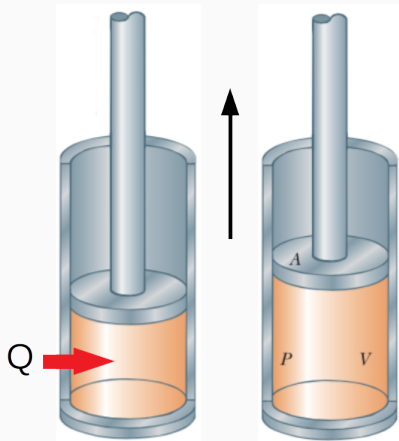
Conceptos en esta clase

Procesos con fluidos

Otras ecuaciones de estado

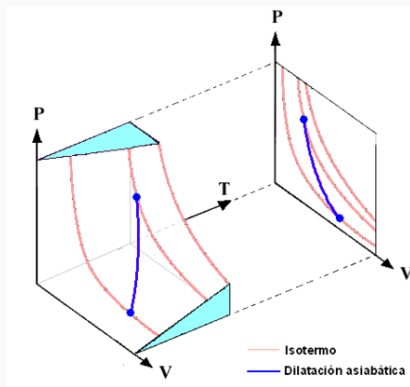
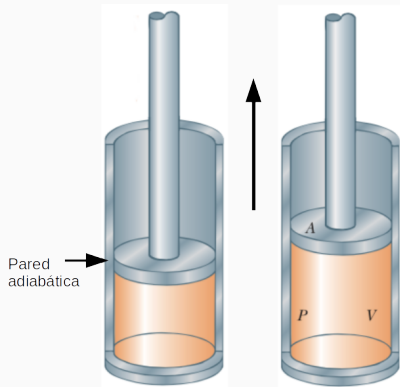
Resumen

Expansión reversible isotérmica de un gas ideal



Trabajo hecho: $|W| = nRT \ln(V_2/V_1)$.

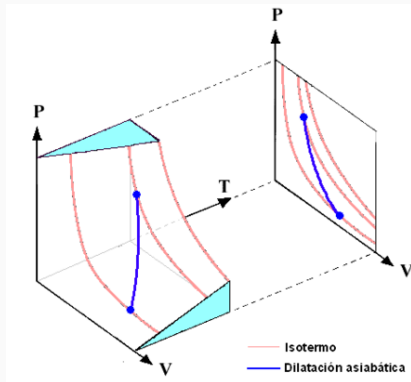
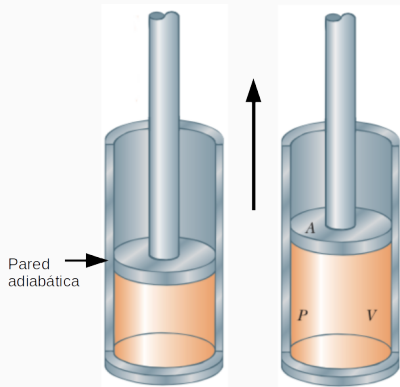
Expansión reversible adiabática de un gas ideal



$$TV^{\gamma-1} = C_1 \quad PV^{\gamma} = C_2 \quad TP^{1-\frac{1}{\gamma}} = C_3$$

donde $\gamma = C_P/C_V$.

Expansión reversible adiabática de un gas ideal

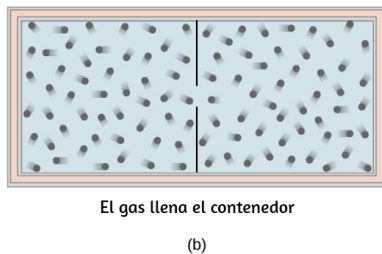
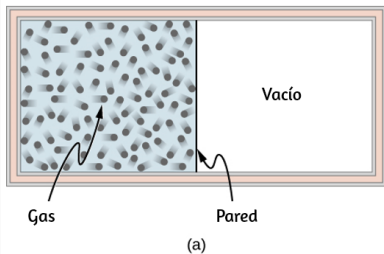


Trabajo hecho en el entorno: $W = C_V(T_f - T_i)$. De la primera ley: $\Delta U = W + Q = W = C_V(T_f - T_i)$.

Expansión IRREVERSIBLE adiabática de un gas ideal

- El trabajo hecho por un gas ideal en el entorno por una expansión adiabática reversible es $W = C_V(T_f - T_i)$.
- En una expansión **irreversible** no podemos calcular el trabajo hecho con una integral!
- Pero, el cambio en la energía interna ΔU es **igual** al cambio para el proceso reversible porque U es una variable termodinámica.

Expansión libre



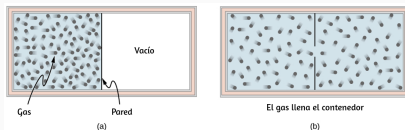
Este es un proceso **irreversible**.

Expansión libre

- El sistema no hace trabajo (expansión contra presión nula) y no hay flujo de calor (proceso adiabático):

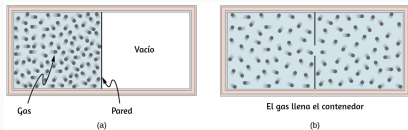
$$U_f = U_i.$$

- Gas ideal: $U = U(T)$, así que $T = T(U)$ y $T_f = T_i$.



Expansión libre

Para un gas **real**, las fuerzas intermoleculares dependen de las distancias entre las partículas, y por lo tanto dependen del volúmen.



Gas real $U = U(T, V)$:

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

donde μ_J se llama el *coeficiente de Joule* o de *expansión libre*. El valor depende del gas.

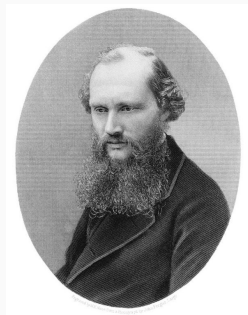
Para una expansión libre de un gas entre V_i y V_f , el cambio de temperatura es

$$\Delta T = \int_{V_i}^{V_f} \mu_J dV$$

Expansión de Joule-Kelvin



James Prescott Joule, físico inglés (1818-1889).

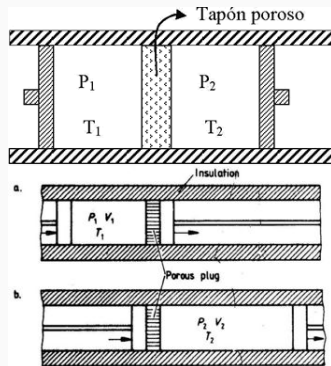


William Thomson (Lord Kelvin), físico irlandés-escocés (1824-1907).

Aplicación práctica: enfriamiento de un gas.

Expansión de Joule-Kelvin

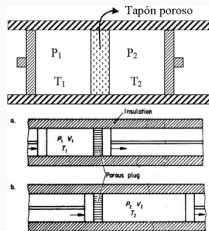
- Proceso de *estrangulamiento* del gas.
- Irreversible
- Flujo constante de gas a través del tapón.
- Analizamos el proceso con un paquete de gas y dos pistones (imaginarios).



Expansión de Joule-Kelvin

- Presión constante en ambos lados del tapón (pero $P_2 < P_1$ típicamente)
- Proceso adiabático: $Q = 0$.
- Trabajo hecho en el gas por el primer pistón:

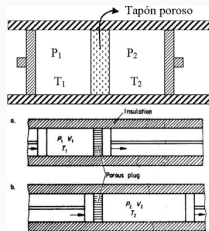
$$W_1 = - \int_{V_1}^0 P_1 dV = -P_1(0 - V_1) = P_1 V_1.$$



Expansión de Joule-Kelvin

- Trabajo hecho en el entorno por el segundo pistón:

$$\begin{aligned} W_2 &= - \int_0^{V_2} P_2 dV \\ &= -P_2(V_2 - 0) = -P_2 V_2. \end{aligned}$$



Expansión de Joule-Kelvin

De la primera ley:

$$\Delta U = W + Q = U_2 - U_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

Con la entalpía $H = U + PV$ podemos escribir esta ecuación como:

$$H_1 = H_2$$

\Rightarrow un proceso *isentálpico*.

¿Cuánto cambia la temperatura durante un proceso de Joule-Kelvin?

- El proceso es irreversible...

¿Cuánto cambia la temperatura durante un proceso de Joule-Kelvin?

- El proceso es irreversible...
- ...pero temperatura es una variable termodinámica.

¿Cuánto cambia la temperatura durante un proceso de Joule-Kelvin?

- El proceso es irreversible...
- ...pero temperatura es una variable termodinámica.
- Consideramos un proceso **equivalente** (entre los mismos estados inicial y final) que es reversible e isentálpico.

¿Cuánto cambia la temperatura durante un proceso de Joule-Kelvin?

- El proceso es irreversible...
- ...pero temperatura es una variable termodinámica.
- Consideramos un proceso **equivalente** (entre los mismos estados inicial y final) que es reversible e isentálpico.
- Usamos $T = T(H, P)$.

¿Cuánto cambia la temperatura durante un proceso de Joule-Kelvin?

- El proceso es irreversible...
- ...pero temperatura es una variable termodinámica.
- Consideramos un proceso **equivalente** (entre los mismos estados inicial y final) que es reversible e isentálpico.
- Usamos $T = T(H, P)$.

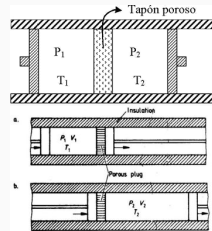
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P dH = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP = \mu_{JK} dP$$

Expansión de Joule-Kelvin

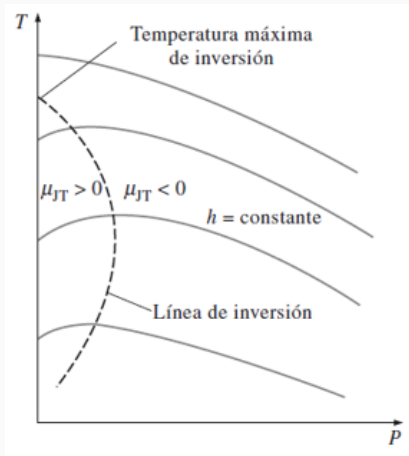
- En una expansión de Joule-Kelvin, la temperatura cambia por

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \mu_{JK} dP.$$

- Para un gas ideal $\mu_{JK} = 0$ así que $\Delta T = 0$.
- Para los gases reales μ_{JK} depende del gas.



Expansión de Joule-Kelvin



Temperaturas de inversión: $(\partial T / \partial P)_H = \mu_{JK} = 0$.

Expansión de Joule-Kelvin

Gas	Temp. máxima de inversión
Argón	723 K
Nitrógeno	621 K
Hidrógeno	205 K
Helio	51 K

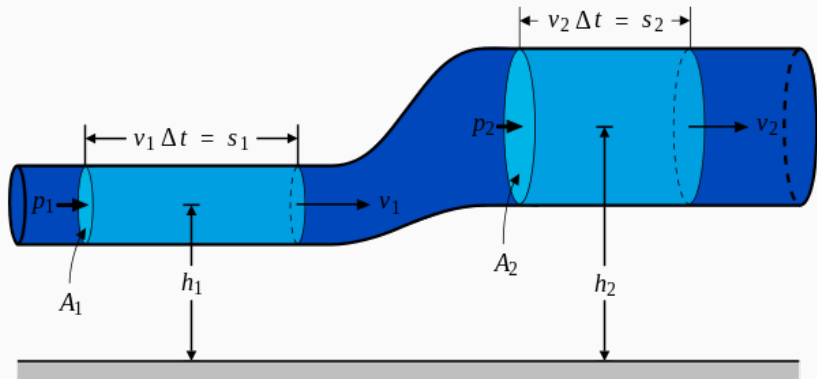
Comparando la expansión libre con la de Joule-Kelvin

En los dos procesos hay una cantidad constante que ayuda en el análisis:

- Expansión libre: energía interna constante.
- Expansión de Joule-Kelvin: entalpía constante.

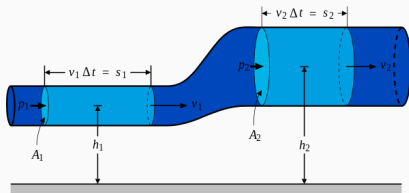
Proceso estacionario: flujo constante

Sistema **abierto** pero en un estado estacionario.



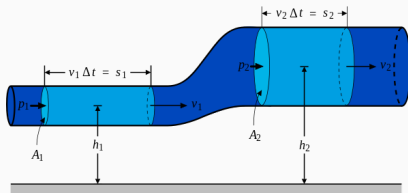
Proceso estacionario: flujo constante

- El fluido que entra el sistema hace trabajo contra el fluido que ya está en el sistema.
- $W_1 = P_1$ por unidad de volúmen del fluido que cruza A_1 .
- Dividimos por unidad de masa: $w_1 = P_1/\rho_1$.



Proceso estacionario: flujo constante

- El fluido que **sale** del sistema hace trabajo contra el fluido en el entorno.
- $W_2 = -P_2$ por unidad de volúmen del fluido que cruza A_2 .
- Dividimos por unidad de masa: $w_2 = -P_2/\rho_2$.



Proceso estacionario: flujo constante

Energía total (por unidad de masa) que entra (suma de la energía cinética, energía potencial, energía interna y el trabajo hecho):

$$E_1 = \frac{v_1^2}{2} + gz_1 + u_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = \frac{v_1^2}{2} + gz_1 + h_1$$

donde h es la **entalpía específica**

$$h = H/m = U/m + P(V/m) = u + P/\rho$$

Proceso estacionario: flujo constante

Energía total (por unidad de masa) que **sale** del sistema:

$$E_2 = \frac{v_2^2}{2} + gz_2 + u_2 + \frac{P_2}{\rho_2} = \frac{v_2^2}{2} + gz_2 + h_2$$

Por conservación de energía (la primera ley) tenemos:

$$w_{\text{otro}} + q = (E_2 - E_1) \quad \Rightarrow \quad w_{\text{otro}} + q = \left(\frac{v_2^2}{2} + gz_2 + h_2 \right) - \left(\frac{v_1^2}{2} + gz_1 + h_1 \right)$$

Si $v_1 \neq v_2$ el sistema NO conserva momentum. Si $w_{\text{otro}} = q = 0$ esta es la **ecuación de Bernoulli**.

Conceptos en esta clase

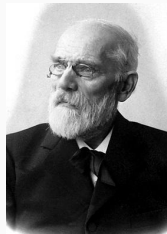
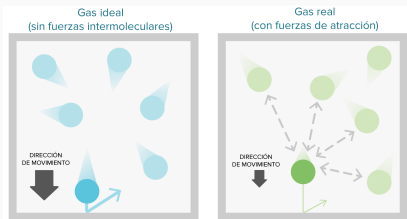
Procesos con fluidos

Otras ecuaciones de estado

Resumen

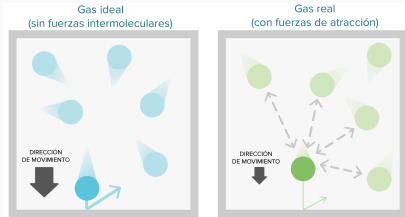
Gas de van der Waals

Los gases reales no son ideales. Hay otras interacciones entre las partículas aparte de las colisiones elásticas. La ecuación de estado de van der Waals intenta modelar mejor los gases reales.



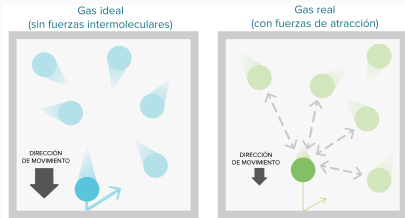
Johannes van der Waals, físico holandés, 1837-1923

Gas de van der Waals



Tamaño finito de las moléculas:
volúmen disponible a las
moléculas es $V - nb$ donde n es
el número de moles del gas, b es
una constante que depende del
gas (representa el volúmen
ocupado por las moléculas de 1
mol de gas).

Gas de van der Waals



Fuerzas intermoleculares:
típicamente atractivas, actúan
contra la expansión del gas. Un
gas real es más **compresible** que
un gas ideal.

$$P \rightarrow P + a/(V/n)^2.$$

- a : una constante que representa la fuerza intermolecular
- V/n : dividimos por n para tener una cantidad intensiva (como la presión)
- Potencia de -2 en (V/n) resulta del potencial r^{-6} de la fuerza de van der Waals (describe interacciones intermoleculares).

Ecuación de estado:

$$\left(P + \frac{a}{(V/n)^2} \right) (V - nb) = nRT$$

En su forma intensiva (dividiendo por n):

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

Coeficientes viriales

Podemos corregir la ecuación de estado de un gas ideal en el límite de densidades bajas con una serie de potencias en esa variable (usamos **densidad molar** $\rho_n = n/V$):

$$\frac{PV}{nRT} = \left(1 + B_2(T) \frac{n}{V} + B_3(T) \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right)$$

- Esta ecuación aplica solamente a densidades bajas.
- En el límite de $\rho_n \rightarrow 0$ recuperamos la ecuación de estado de un gas ideal.
- La ecuación de estado de van der Waals aplica también a densidades más altas.

Conceptos en esta clase

Procesos con fluidos

Otras ecuaciones de estado

Resumen

- Expansión reversible adiabática, gas ideal: $TV^{\gamma-1} = C_1$,
 $\gamma = C_P/C_V$.

- Expansión reversible adiabática, gas ideal: $TV^{\gamma-1} = C_1$, $\gamma = C_P/C_V$.
- Expansión libre: coeficiente de Joule $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{V_i}^{V_f} \mu_J dV$.

- Expansión reversible adiabática, gas ideal: $TV^{\gamma-1} = C_1$, $\gamma = C_P/C_V$.
- Expansión libre: coeficiente de Joule $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{V_i}^{V_f} \mu_J dV$.
- Expansión de Joule-Kelvin: coeficiente de Joule-Kelvin $\mu_{JK} = (\partial T/\partial P)_H$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{P_i}^{P_f} \mu_{JK} dP$

- Expansión reversible adiabática, gas ideal: $TV^{\gamma-1} = C_1$, $\gamma = C_P/C_V$.
- Expansión libre: coeficiente de Joule $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{V_i}^{V_f} \mu_J dV$.
- Expansión de Joule-Kelvin: coeficiente de Joule-Kelvin $\mu_{JK} = (\partial T/\partial P)_H$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{P_i}^{P_f} \mu_{JK} dP$
- El proceso de Joule-Kelvin sirve para enfriar algunos gases (hasta **licuar** el gas). Más práctico que la expansión libre.

- Expansión reversible adiabática, gas ideal: $TV^{\gamma-1} = C_1$, $\gamma = C_P/C_V$.
- Expansión libre: coeficiente de Joule $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{V_i}^{V_f} \mu_J dV$.
- Expansión de Joule-Kelvin: coeficiente de Joule-Kelvin $\mu_{JK} = (\partial T/\partial P)_H$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{P_i}^{P_f} \mu_{JK} dP$
- El proceso de Joule-Kelvin sirve para enfriar algunos gases (hasta **licuar** el gas). Más práctico que la expansión libre.
- La ecuación de estado de van der Waals incluye aspectos físicos de gases reales: mejora la ecuación de estado de un gas ideal.

- Expansión reversible adiabática, gas ideal: $TV^{\gamma-1} = C_1$, $\gamma = C_P/C_V$.
- Expansión libre: coeficiente de Joule $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{V_i}^{V_f} \mu_J dV$.
- Expansión de Joule-Kelvin: coeficiente de Joule-Kelvin $\mu_{JK} = (\partial T/\partial P)_H$, cambio de temperatura $\Delta T = \int_{P_i}^{P_f} \mu_{JK} dP$
- El proceso de Joule-Kelvin sirve para enfriar algunos gases (hasta **licuar** el gas). Más práctico que la expansión libre.
- La ecuación de estado de van der Waals incluye aspectos físicos de gases reales: mejora la ecuación de estado de un gas ideal.
- Los coeficientes viriales sirven para describir desviaciones de un gas ideal para densidades bajas.