## *Primer y Segundo Principio Combinados*

*Primer Principio en forma diferencial*

$$d´Q = dU + d´W$$

*Segundo Principio: Para un proceso reversible entre dos estados de equilibrio*

$$d´Q_r = TdS$$

*Sistema PVT → Trabajo en proceso reversible*

$$d´W = PdV$$

*En cualquier proceso reversible para un sistema PVT*

$$\boxed{TdS = dU + PdV}$$

*→ Formulación del Primer y segundo principio combinados.* ***Ecuación Fundamental de la Termodinámica****.*

### *Ecuaciones "Tds"*

*Caso i)* *T y v independientes*

$$Tds = c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

*ii)* *T y p independientes*

$$Tds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

*ii)* *Py v independientes*

$$Tds = c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp$$

***Nota:*** *Estas ecuaciones se denominan ecuaciones* ***"Tds"****. Nos permiten calcular la cantidad de calor* $\boldsymbol{d´q_r = Tds}$ *absorbido por cualquier sustancia homogénea en un proceso reversible.*

***Relaciones***

$$c_p - c_v = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T\frac{\beta}{\kappa} \qquad y \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v\beta$$

$$c_p - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa}$$

## Seminario

**Problema 1: Considerando las variables temperatura (T) y presión (P) independientes, demuestre que:**

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v$$

**Desarrollo:**

T y P independientes

*Función entalpía **h = u+pv***

*dh =du+pdv + vdp*

*du = dh –pdv –vdp*

*Primer y segundo principio combinados*

$$ds = \frac{1}{T}(du + pdv)$$
$$ds = \frac{1}{T}(dh - pdv - vdp + pdv) = \frac{1}{T}(dh - vdp)$$

$h = h(T,p)$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

*Luego*

$$ds = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp - vdp\right]$$

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp \qquad (1)$$

*s = s(T,p)*

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \qquad (2)$$

*Igualando coeficientes de las ecuaciones 1 y 2 se obtienen:*

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right]$$

*Igualando las derivadas parciales de segundo orden mixtas de* ***s****, resulta:*

*(Debemos realizar lo siguiente:* $\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$*)*

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial T}\right) \qquad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right]\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p}\right) - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (4)$$

Igualando relaciones (3) y (4) se obtiene:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial T}\right) = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p}\right) - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]$$

$0 = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ Multiplicando por $T^2$

Luego

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] = \frac{1}{T}\left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v - v\right] = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$$

$ds = \frac{c_p}{T} dT + -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$ Multiplicando por T

$$\boldsymbol{Tds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp}$$

**Problema 2:** Una masa de 5 gramos de agua se comprime desde $P_1$ = 1 atm hasta $P_2$ = 90 atm a la temperatura constante de 50°C, y a esa temperatura, su volumen específico es
v = 1.012 x $10^{-3}$ $m^3/kg$. Considere que para el agua el coeficiente de dilatación es constante y su valor es β = 4.65 x $10^{-4}$ 1/K.

Calcular:

a) La variación de entalpía

b) La variación de entropía

## Desarrollo

**a)** La variación de entalpía   T = 50°C = 323 K = cte

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dP \ \ ; dT = 0$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dP$$

*Sabemos que:*

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \quad = \ -\beta vT + v = v(1-\beta T)$$

$$dh = v(1-\beta T)dP$$

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P_2} v(1-\beta T)dP = v(1-\beta T)\int_{P_1}^{P_2} dP = v(1-\beta T)(P_2 - P_1)$$

$$\Delta h = 1.012x10^{-3}\frac{m^3}{kg}x(1-4.65x10^{-4}\frac{1}{K}x\ 323\ Kx(90-1)x1.013x10^5\frac{N}{m^2}$$

$$\Delta h = 7753.5\ \frac{J}{kg} \quad \textit{(entalpía específica)}$$

$$\Delta H = m\Delta h = 5x10^{-3}kg\ x\ 7753.5\ \frac{J}{kg} = \ \mathbf{38.76\ J}$$

**b) La variación de entropía**

Sabemos que: $ds = \frac{1}{T}(du + pdv)$ ; h = u+pv y dh = du+pdv+vdp

$$ds = \frac{1}{T}(dh - pdv - vdp + pdv) = \frac{1}{T}(dh - vdp)$$

$ds = \frac{1}{T}(dh - vdp)$ *y* *a T = CTE* $dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dP$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v$$

$$ds = \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dP - vdp\right) = \frac{1}{T}\left(\left(-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v\right) dP - vdp\right) = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \beta v$$

$ds = -\beta v dP$ ; $V = mv = 5x10^{-3}kg\ x\ 1.012x10^{-3}\,\frac{m^3}{kg} = 5.06\ x10^{-6}m^3$

*Variación de entropía*

$$dS = -\beta V dP$$

$$\Delta S = -\beta V \Delta P = -4.65x10^{-4}\ \frac{1}{K}\ x\ 5.06\ x10^{-6}m^3 x\ (90-1)x1.013x10^5\,\frac{N}{m^2}$$

$$\boldsymbol{\Delta S = -0.021\ \frac{J}{K}}$$

## Problema 3:

*Se aumenta la presión, de un gramo de mercurio, reversiblemente e isotérmicamente a la temperatura de 0°C, desde 1 atm a 1000 atm. Suponga que el coeficiente de dilatación* $\beta = 17.7 \times 10^{-5}$ *1/K; el coeficiente de compresibilidad isotérmica* $\kappa = 38.5 \times 10^{-12}$ *1/Pa y la densidad* $\rho = 13600$ *kg/m*$^3$ *son constantes.*

*Datos:* $c_p = 28 \times 10^3$ *J/kmol K* ; $v = 1/\rho$ ; $V = mv$ ; *Considere* $c_p$ *constante y aproximadamente igual a* $c_v$.

***Determine:***

*a) El flujo de calor en la compresión isotérmica.*

*b) La variación de entalpía en la compresión isotérmica.*

*c) La variación de entropía en la compresión isotérmica.*

*d) El trabajo durante la compresión isotérmica.*

*e) El trabajo si la compresión fuera adiabática en vez de isotérmica.*

***a) El flujo de calor en la compresión isotérmica.***

***De las ecuaciones Tds tenemos la siguiente relación:***

$$Tds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

$d'q_r = Tds$

$d'q_r = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$ *T= cte*

$d'q_r = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$ *y* $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \beta v$

$d'q_r = -T\beta v dp$

*Integrando se obtiene*

$Q = -T\beta v \int_{P_1}^{P_2} dP = -T\beta v(P_2 - P_1)$ ; $v = \frac{1}{\rho}$

$Q = -T\beta V(P_2 - P_1)$ ; $V = mv$

$Q = -273\ K\ x\ 17.7x10^{-5}\frac{1}{K}\ x\ \frac{1x10^{-3}kg}{13600\frac{kg}{m^3}} x(1000-1)x1.013x10^5\frac{N}{m^2}$

$\boldsymbol{Q = -0.369\, J}$

***b) La variación de entalpía en la compresión isotérmica.***

*T = 0 ℃ = 373 K = cte*

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dP \ \ ; dT = 0$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dP$$

*Sabemos que:*

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \quad = -\beta vT + v = v(1 - \beta T)$$

$dh = v(1 - \beta T)dP$ *Integrando esta expresión, se obtiene:*

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P_2} v(1 - \beta T)dP = v(1 - \beta T)\int_{P_1}^{P_2} dP = v(1 - \beta T)(P_2 - P_1)$$

$$V = mv$$

$$\Delta H = V(1 - \beta T)(P_2 - P_1) \ = mv(1 - \beta T)(P_2 - P_1)$$

$$\Delta H = \frac{1x10^{-3}kg}{13600\,\frac{kg}{m^3}} x(1 - 17.7x10^{-5}\,\frac{1}{K} x\ 373\ K\ x(1000 - 1)x1.013x10^5\,\frac{N}{m^2}$$

$$\boldsymbol{\Delta H = 7.08\, J}$$

***c) La variación de entropía en la compresión isotérmica.***

*Proceso a T = cte*

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{-T\beta V(P_2 - P_1)}{T} = -\beta V(P_2 - P_1)$$

$$\Delta S = -\ 17.7x10^{-5}\,\frac{1}{K}\ x\ \frac{1x10^{-3}kg}{13600\frac{kg}{m^3}} x\ (1000 - 1)x1.013x10^5\,\frac{N}{m^2}$$

$$\boldsymbol{\Delta S = -1.31\ x\ 10^{-3}\,\frac{J}{K}}$$

***d) El trabajo durante la compresión isotérmica.***

*Sabemos que:*

$dv = \beta v dT - \kappa v dP$ *; a T = cte nos da:*

$dv = -\kappa v dP$

$$W = \int P dv = -\kappa v \int_{P_1}^{P_2} P dP = \boldsymbol{-\kappa v \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2}}$$

***e) El trabajo si la compresión fuera adiabática en vez de isotérmica.***

*En este caso ds = 0*

$$T ds = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp$$

$$c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp = 0$$

$$c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp$$

*Sabemos que:* $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{1}{v\beta}$ ; $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{\kappa}{\beta}$

$$c_p \frac{1}{v\beta} dv = -c_v \frac{\kappa}{\beta} dp$$

$$dv = -\frac{c_v}{c_p} \kappa v dp$$

$$W = \int P dv = -\frac{c_v}{c_p} \kappa v \int_{P_1}^{P_2} P dP = -\frac{c_v}{c_p} \kappa v \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2} \quad ; \frac{c_v}{c_p} \approx 1$$

$$\boldsymbol{W = -\frac{c_v}{c_p} \kappa v \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2}} \quad ; \text{ con } \frac{c_v}{c_p} \approx 1$$