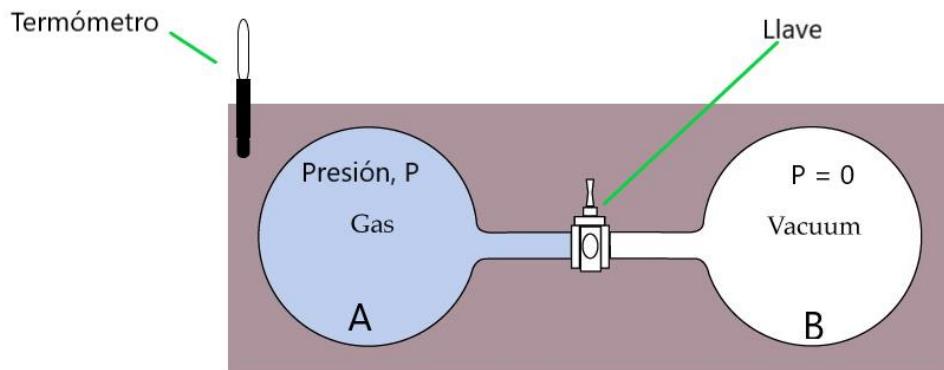


Clase 4.6

Capítulo 4. Consecuencias del Primer Principio

Experimento de Joule-Gay-Lussac

Se sumergen dos recipientes de paredes diatérmicas, A y B en un baño de agua (como se muestra en la figura) a una temperatura T.



El primer recipiente (A) contiene un gas a la presión P y en el segundo recipiente se ha realizado el vacío.

Se abre la llave y el gas se expande contra una presión externa nula, con lo que el trabajo de expansión será nulo ($W = 0$)

$$W = \int P_e dV = 0$$

y se observa que la temperatura del agua no varía como consecuencia del proceso

No hay flujo de calor del gas al agua ni en sentido contrario, es decir $Q = 0$.

Del primer principio de la termodinámica se tiene que: $\Delta U = 0$

En el proceso ha variado tanto la presión como el volumen del gas. Se puede concluir que la energía interna U no depende de estas variables.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

Conclusión: Si la energía interna de un gas no depende de P ni de V, será sólo función de la temperatura T.

Experimentos posteriores confirmaron este resultado para gases a densidades bajas (es decir, para un gas ideal).

Ley de Joule: La energía interna y la entalpía de un gas ideal son función exclusiva de la temperatura:

$$U = U(T) \quad \text{y} \quad H = H(T) \quad ;$$

Consecuencias del Primer Principio

Ecuación de la energía

Ecuación de la energía → Expresa la energía interna de una sustancia en función de las variables que definen el estado del Sistema.

Ecuación de Estado (EdE) y Ecuación de la Energía: En conjunto, determinan por completo todas las propiedades de una sustancia.

Sistemas P-v-T

EdE → Relación entre P, v y T (son suficientes dos de ellas para determinar el estado).

Energía interna → Puede expresarse en función de un par de cualquiera de las variables P, v o T. Cada una de estas ecuaciones define una superficie llamada superficie de energía.

Superficie de energía

Energía interna específica **u** en un eje, y en los otros dos: P y v; P y T; v y T. También puede describirse en función de las derivadas parciales de **u** en cualquier punto.

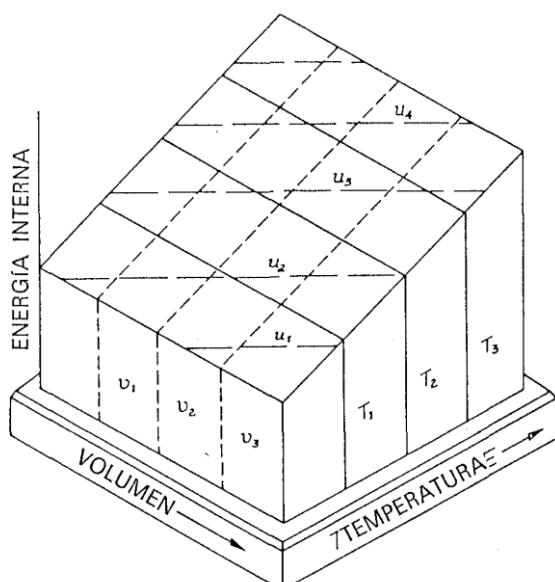


Figura: Superficie u-v-T de un gas ideal

Caso I: T y v independientes

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

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

Pendiente de la línea
isocórica

Pendiente de la línea isotérmica

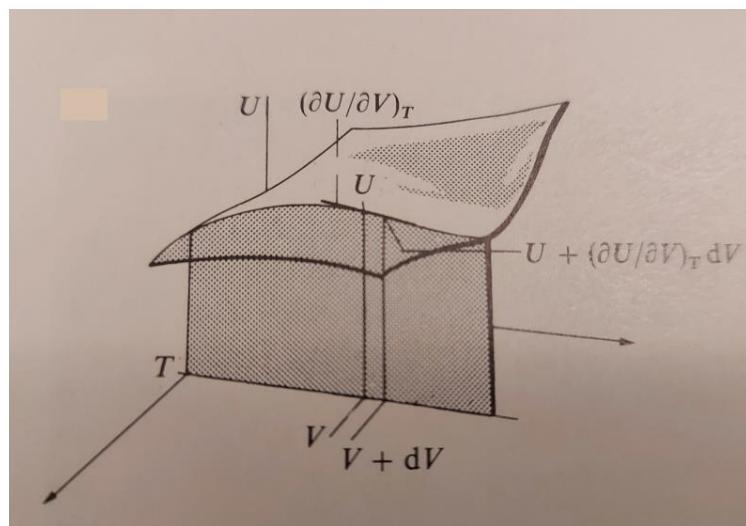


Figura: Pendiente de la línea isotérmica

Primer Principio aplicado a un proceso reversible. (Recordar: $dU = d'Q - d'W$)

$$d'q = du + pdv$$

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + pdv$$

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv$$

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv$$

i) Si el proceso es a $v = \text{constante}$ $\rightarrow dv = 0$ y $d'q = c_v dT$

$$c_v dT = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

Luego,

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Significado geométrico de c_v : Pendiente de una línea isocórica en una superficie u-v-T. Las mediciones experimentales de c_v determinan la pendiente en cualquier punto.

Nota: Esto es análogo a la pendiente de una línea isobárica en una superficie p-v-T.

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

Luego

$$d'q = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv \quad (*)$$

ii) En un proceso a $P = \text{constante}$, $\rightarrow dP = 0$ y $d'q = c_p dT$ y reemplazando en la ecuación

(*) se obtiene:

$$c_p dT_P = c_v dT_P + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv_p$$

Dividiendo ambos miembros por dT_P y $\frac{dv_p}{dT_P} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

Luego

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Nota: Relación general que se cumple entre magnitudes que son todas propiedades de un Sistema en cualquier estado de equilibrio.

iii) En cualquier proceso a $T = \text{constante} \rightarrow dT = 0$. La ecuación (*) nos queda como:

$$dq = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

El calor suministrado a un Sistema en un proceso isotérmico reversible es igual a la suma del trabajo realizado por el Sistema y el incremento de su energía interna.

iv) En un proceso adiabático reversible $dq = 0$. La ecuación (*) nos queda como:

$$c_v dT = - \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right]$$

s : entropía específica constante

Caso II: T y P independientes

Entalpía (h): Es una propiedad de la sustancia que solo depende de su estado.

$h \rightarrow$ puede expresarse en función de dos cualesquiera de las variables P, v y T.

$$h = h(T, P)$$

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

Definición: $h = u + pv$

$$dh = du + pdv + vdp ; dh - pdv - vdp = du$$

y teniendo en cuenta el primer principio

$$dq' = du + pdv$$

$$dq' = dh - vdp$$

$$dh = dq' + vdp$$

$$dq' + vdp = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT$$

$$dq' = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT$$

i) En un proceso a presión = cte $\rightarrow dp = 0$ y $dq' = c_p dT$

$$dq' = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT$$

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

Luego,

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

“La pendiente de una línea isobárica en la superficie h-T-p es igual a c_p ”

Para cualquier proceso reversible

$$d'q = c_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp \quad (**)$$

ii) En un proceso a volumen constante $d'q = c_v dT$ y reemplazando en la ec. (**) se obtiene:

$$c_v dT - c_p dT = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp$$

$$(c_p - c_v) dT = - \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp$$

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

iii) En un proceso a temperatura constante $\rightarrow dT = 0$, entonces la ec. (**) nos queda como:

$$d'q = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp$$

iv) En un proceso adiabático, $d'q = 0$ y la ec. (**) nos queda como:

$$0 = c_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp$$

$$c_p dT = - \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp$$

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

Donde s : entropía constante.

Caso III: P y v independientes

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

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv \quad (1)$$

Para $u = u(T, v)$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

Y

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_T dv$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \right] + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$du = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v\right] dp + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv \quad (2)$$

Comparando (1) con (2) resulta:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$$

y

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$$