

Capítulo 3. Primer Principio de la Termodinámica

Energía Interna (U)

Flujo de Calor (Q)

Primer Principio de la Termodinámica



Primer Principio de la Termodinámica

Experimento de Joule

Joule realiza una serie de experimentos que tienen como objetivo establecer la cantidad de W que se requiere para producir un determinado incremento en la temperatura de una masa conocida de agua.

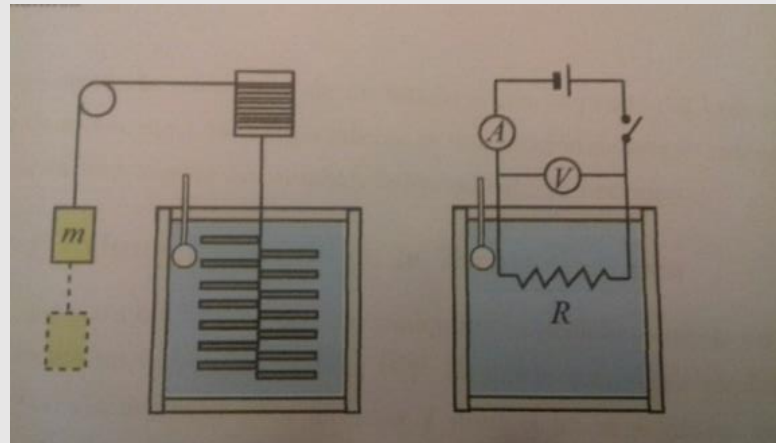
Trabajo con paletas conectadas a una polea

$$W_{adiab} = mgh$$

m: masa

g: aceleración de gravedad

h: altura



Trabajo eléctrico con una resistencia

$$W_{adiab} = \Delta V i t$$

ΔV : Diferencia de potencial eléctrico.

i : intensidad de corriente

t : tiempo



Joule demostró que, en condiciones adiabáticas, para pasar de un mismo estado inicial al mismo estado final se requiere la misma cantidad de trabajo, independiente de las particularidades del proceso.

El trabajo que se requiere para llevar un sistema rodeado de paredes adiabáticas desde un estado inicial “i” a otro final “f” depende únicamente de dichos estados.

Matemáticamente: Cuando i y f son dos estados de un sistema conectados mediante un proceso adiabático, existe una función termodinámica, denominada energía interna U, tal que:

$$\Delta U = (U_f - U_i) = -W_{if}(\text{adiab})$$

Convencionalmente: Valor negativo del trabajo adiabático que realiza el sistema o trabajo adiabático realizado sobre el sistema.



Energía interna (U)

Energía que el sistema puede acumular debido a la propia constitución de la materia (enlace de las moléculas, interacciones entre ellas, etc.)

Calor (Q) y primer Principio de la Termodinámica

Se tiene un sistema, a distinta temperatura del ambiente y se lo hace evolucionar desde el estado de equilibrio **i** al estado de equilibrio **f**, primero mediante un proceso adiabático desde **i** a **f**, y después por cualquier transformación NO adiabática desde **i** a **f**, es decir se realiza el mismo cambio de estado.

- i) En transformación adiabática el trabajo es igual a la variación de la energía interna.
- ii) En transformación NO adiabática el trabajo NO es igual a la variación de la energía interna.

Para que el resultado experimental sea compatible con el principio de conservación de la energía, debe deducirse que ha existido una transferencia de energía por medios distintos a la realización de trabajo. A esta “energía transferida en forma distinta” se le denomina calor o flujo de calor y se denota por Q.



Definición operacional:

Calor: Interacción entre dos sistemas que no es en la forma de trabajo, y que modifica la energía del sistema. Por experiencia se conoce que la causa de un flujo de calor es una diferencia de temperatura entre dos sistemas.

Calor → Es igual a la suma de la variación de energía interna y del trabajo realizado

$$Q_{if} \equiv \Delta U_{if} + W_{if} \quad (*)$$

La ecuación (*) suele escribirse como:

$$\Delta U_{if} = Q_{if} - W_{if} \quad \text{“Primer Principio de la termodinámica”}$$

Es un principio de conservación de la energía.

Signos para el flujo de calor:

Q : positivo → Existe flujo de calor hacia el sistema.

Q : negativo → El flujo de calor irá del sistema hacia el medio externo (ambiente).



Forma diferencial del Primer Principio

Si el flujo de calor y el trabajo son muy pequeños, la variación de energía interna, ΔU , es también muy pequeña y la ecuación $\Delta U = Q - W$ se convierte en:

$$dU = d'Q - d'W \rightarrow \text{“Forma diferencial del Primer Principio”}$$

U = Energía Interna del sistema.

U : Depende solo del estado del sistema $\rightarrow dU$ es una diferencial exacta



Formas Analíticas del Primer Principio de la termodinámica

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = d'Q - d'W$$

No existe limitación acerca de la naturaleza del proceso a que se refieren las ecuaciones anteriores, el proceso puede ser reversible o irreversible.

Si es reversible, para un sistema PVT

$$d'W = PdV$$

Entonces, $dU = d'Q - PdV$



El flujo de calor depende de la trayectoria

Sabemos que $\Delta U = Q - W$ o $dU = d'Q - d'W$

$$Q = \Delta U + W$$

$$d'Q = dU + d'W$$

Para un par determinado de estados inicial y final, los valores de ΔU o dU son los mismos para todos los puntos comprendidos entre dichos estados.

W y $d'W$ son diferentes en cada proceso y como consecuencia Q y $d'Q$ también son diferentes.

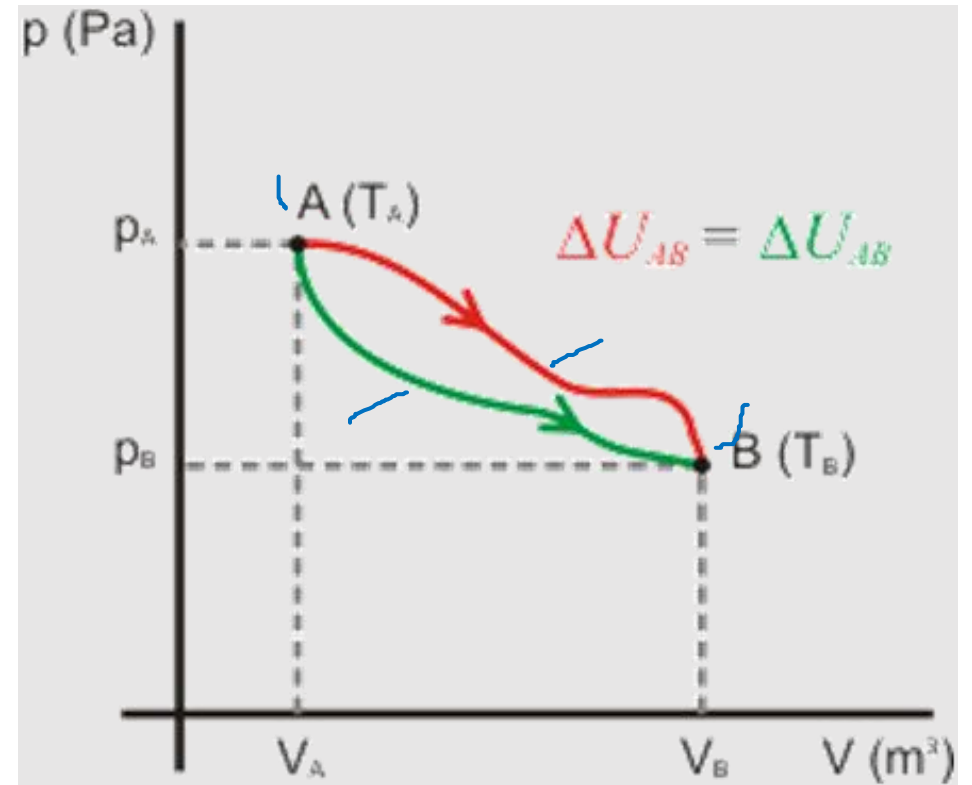
$d'Q$ = Diferencial inexacta y Q NO es una propiedad del sistema.



El flujo de calor depende de la trayectoria

$$Q = \Delta U + W$$

El W es diferente en cada proceso y como consecuencia Q *también* es diferente en cada proceso.



Flujo neto de calor Q

El flujo neto de calor Q en un sistema durante un proceso entre los estados a y b es la suma de los valores $d'Q$ en cada etapa del proceso.

$$Q = \int_a^b d'Q$$

Si un proceso es cíclico, sus estados extremos coinciden \rightarrow No hay cambio en la energía interna $\Delta U = 0$.

Entonces, $Q = W \rightarrow$ En tal proceso, el flujo neto de calor Q que absorbe el sistema es igual al W neto que éste realiza.



Como el W neto **NO** es necesariamente cero \rightarrow el flujo neto de calor Q tampoco es necesariamente nulo y

$$\oint d'Q = Q$$

Nota: Esta expresión es análoga a la correspondiente al trabajo en un proceso cíclico y contrasta con la integral de una diferencial exacta en una trayectoria cerrada que siempre es cero.

