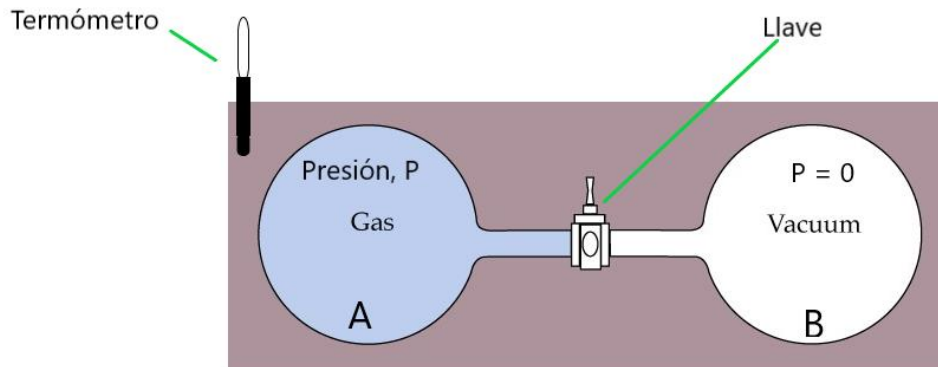


Clase 4.6

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

Energía interna \longrightarrow 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.

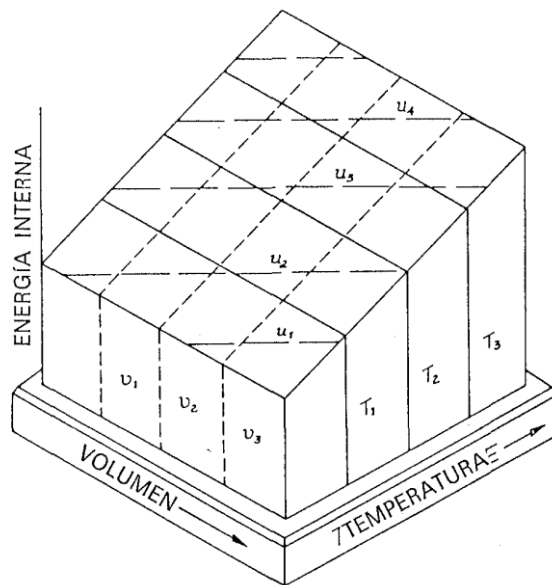


Figura: Superficie u - v - T de un gas ideal

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

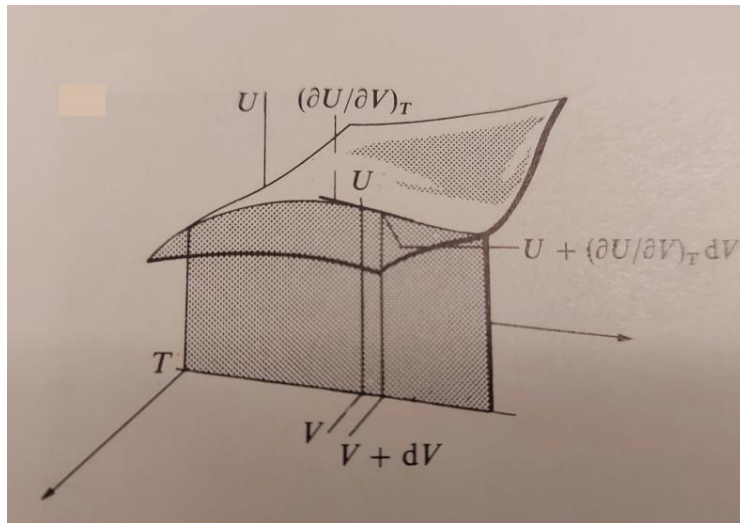


Figura: Pendiente de la línea isotérmica

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 $v = \text{constante} \longrightarrow dv = 0$ 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 $P = \text{constante}$, $\longrightarrow dP = 0$ 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 $T = \text{constante} \longrightarrow dT = 0$. La ecuación (*) nos queda como:

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

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 $d'q = 0$. 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 → 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: $h = u + pv$

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

y teniendo en cuenta el primer principio

$$d'q = du + pdv$$

$$d'q = dh - vdp$$

$$dh = d'q + vdp$$

$$d'q + vdp = \overbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT}^{dh}$$

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

i) En un proceso a presión = cte → $dp = 0$ y $d'q = c_p dT$

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

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

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

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

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

$$\text{Para } u = u(T, v)$$

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

Y

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

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

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

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

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