

# Propedeútico Termodinámica (Clase 2)

- primera ley de la termodinámica -

Tim Koslowski

ICN, UNAM

17 de septiembre 2018

# Repaso de clase 1 (parte 1)

- **Sistema termodinámico:** ejemplo: gas ideal en una caja. El gas está en un *micro-estado*  $(\vec{q}_I, \vec{p}_I)_{i=1}^N$  con  $N = O(10^{23})$
- **Marco-estado:** casi todos los micro-estados son estados de *equilibrio* descritos por variables termodinámicas  $(p, V, S, T, n, \dots)$ 
  - el macro-estado de un sistema aislado no cambia en el tiempo
  - variables intensivas  $(T, p, \rho = n/V, \mu, \dots)$  son iguales en sub-sistemas
- **Ley cero de la termodinámica:** cuando un sistema  $A$  está en equilibrio con un sistema  $B$  y  $B$  en equilibrio con  $C$   
 $\Rightarrow A$  está en equilibrio con  $C$
- **Experimentos Fundamentales** de la termodinámica de gases: para una masa constante de gas en una caja:
  - **Gay-Lussac:** en un volumen  $V$  constante  $p = k_1 T$
  - **Boyle-Mariotte:** a temperatura  $T$  constante  $pV = k_2$
  - **Charles:** a presión  $p$  fija  $V = k_3 T$

$(k_1, k_2, k_3$  constantes en estos experimentos)

# Repaso de clase 1 (parte 2)

- **Ecuación de estado:** describe la relación matemática entre variables termodinámicas del sistema
- Ecuación de estado de un **gas ideal:**

$$pV = nRT \quad \text{con} \quad R = 8.3144598 \text{ J/(K mol)}$$

(aplica en baja densidad y alta temperatura)

- Ecuación de estado de un gas **van-der-Waals:**

$$(p + p_o)(V - V_o) = nRT \quad (\text{incluye: volumen propio e interacciones})$$
$$p_o = a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad \text{y} \quad V_o = bn$$

- **Más ecuaciones de estado:**

- **corrección por densidad:**  $\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{\alpha_1}{V/n} + \frac{\alpha_2}{(V/n)^2} + \dots$

- **ley de Curie:** para la imanación  $\vec{M}$  de un material paramagnético en un campo magnético  $\vec{B}$ :

$$\vec{M} = \frac{C}{T} \vec{B} \quad C \text{ contante de Curie (depende del material)}$$

(aplica en temperaturas altas  $T \gg T_c$ )

# Hoy: Primera ley de la termodinámica

- trabajo (mecánico, eléctrico, potencial químico, ...)
- conocemos la ley de conservación de energía
- calor es una forma de energía (experimento de Joule)
- Primera ley de la termodinámica = conservación de energía
- Procesos adiabáticos
- Trabajo adiabático
- Energía interna
- Maquinas de movimiento perpetuo del primer tipo

## Trabajo

El **trabajo** es el efecto de una fuerza constante a lo largo de un camino:

$$W = \vec{F} \cdot \vec{s}$$

Al nivel infinitesimal:

$$dW = \vec{F}(s) \cdot d\vec{s}$$

$dW$  porque no existe una función del macro-estado cuyo diferencial es  $dW$ .  
Llamemos **energía** la capacidad de realizar trabajo.

- Vamos a repasar varios sistemas termodinámicos donde se realiza trabajo.
- Nuestra definición de dirección implica que trabajo que realizamos sobre el sistema cuenta positivo y el trabajo realizado por el sistema cuenta negativo.
- Supongamos que los procesos que realiza el trabajo son *cuasi-estáticos*.

# Procesos cuasi-estáticos

- un sistema termodinámico está en equilibrio cuando no hay cambios de los macro-observables. En particular supongamos equilibrio:
  - mecánico: tal que no hay fuerzas que actúan sobre partes del sistema,
  - térmico: tal que no hay diferencias en temperatura entre partes del sistema,
  - químico: tal que la composición química del sistema no cambiará.

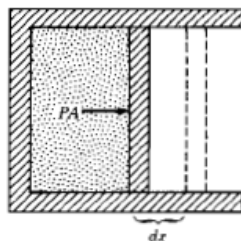
## Proceso cuasi-estático:

Llamaremos un proceso **cuasi-estático** cuando el sistema permanece en o muy cerca de (f.a.p.p.) un estado de equilibrio.

- La ecuación de estado describe las observables macroscópicas del sistema en equilibrio.  
⇒ Podemos usar la ecuación de estado para describir el sistema durante un proceso cuasi-estático.
- Repasemos unos ejemplos de sistemas termodinámicos simples.

# Procesos Hidrostáticos

- Consideremos un proceso cuasi-estático de un pistón



$$dW = -p A dx = -p dV.$$

Considerando muchos procesos infinitesimales con presiones  $p(V)$  encontramos para el trabajo sobre el sistema:

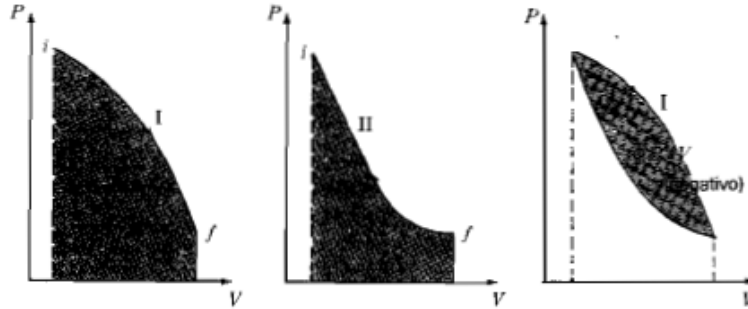
$$W = - \int_{V_{ini.}}^{V_{fin.}} p(V) dV$$

- Cuando  $T(V)$  permanece fijo: la ecuación de estado implica la función  $p(V)$  fija. Por eso en un proceso cuasi-estático:

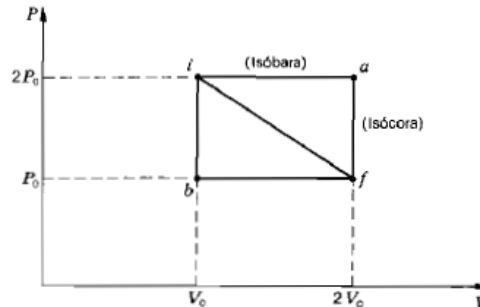
$$W_i^f = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV = \int_{V_f}^{V_i} p(V) dV = -W_f^i.$$

# Diagrama $p$ - $V$

El área bajo de la curva en el diagrama  $pV$  es el trabajo.  
Consideremos un ciclo con  $T(V)$  no fijo:



$\Rightarrow$  El trabajo de un *ciclo* depende de la trayectoria en el diagrama  $pV$ .  
También el trabajo entre dos puntos  $(p_0, V_0)$  y  $(p_1, V_1)$ :





# Expansión/Compresión isotérmica de gases

Para la expansión isotérmica de un gas ideal usamos

$$pV = nRT \text{ con } n, R \text{ const.}$$

en la integral del trabajo:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{V} dV.$$

Suponiendo  $T$  constante (isoterma):

$$W = -nR, T \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right).$$

## Tarea:

1. un ejemplo de isoterma (con cantidades de un sistema real)
2. un ejemplo de isocora

# Compresión de un sólido

- la compresibilidad isotérmica de un sólido  $\kappa_T := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  es (f.a.p.p.) constante. Usando

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

obtenemos  $dV = -\kappa_T V dp$ , así obtenemos

$$W = \int_{p_i}^{p_f} \kappa_T V p dp \rightarrow \kappa_T V \int_{p_i}^{p_f} p dp$$

(para un buen rango  $V$  es casi constante)

$$\Rightarrow W = \frac{\kappa_T V}{2} (p_f^2 - p_i^2).$$

## Tarea:

3. un ejemplo de isoterma (con cantidades de un sistema real)
4. un ejemplo de isobara

# Halar un alambre/resorte

Consideramos un resorte ideal  $F = -k l$  con constante elástica  $k(l) = k_o$  constante (ley de Hooke)

$$dW = F dl = -k(l) l dl,$$

donde medimos  $l$  del equilibrio mecánico.

Al integrar obtenemos

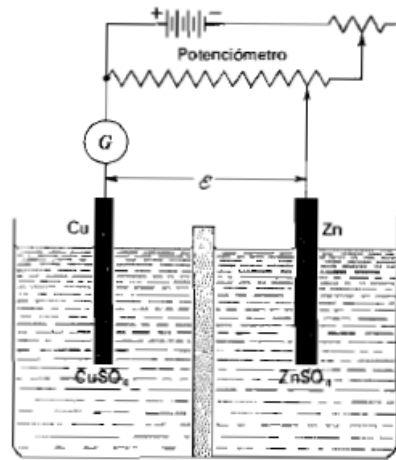
$$W = -k_o \int_{l_i}^{l_f} l dl = -\frac{k_o}{2} (l_f^2 - l_i^2)$$

- Analogamente: trabajo de extender una lámina superficial

*Los ejemplos mencionados son hidrostáticos y mecánicos.*

*Consideremos un ejemplo químico y un ejemplo eléctrico.*

# Variación de carga (en una pila reversible)



$$dW = U dQ \quad \Rightarrow \quad W = \int_{Q_i}^{Q_f} U(Q) dQ.$$

Considerando la corriente  $I$ , entonces  $dQ = I dt$ :

$$W = \int_{t_i}^{t_f} U(t) I(t) dt.$$

# Polarización de un condensador

El campo eléctrico en un condensador es (aproximadamente) homogéneo  $\vec{E} = \frac{U}{d} \vec{e}_z$ .

$$dW = U dQ = E dQ$$

Usando  $Q = D A$  (desplazamiento eléctrico  $D$ ):

$$dW = A l E dD = V E dD$$

## Tarea:

5. Usando  $D = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  hallar el trabajo de meter un dieléctrico con  $\vec{P} = \epsilon_r \vec{E}$  en un condensador desconectado (carga constante).

## Sistemas simples

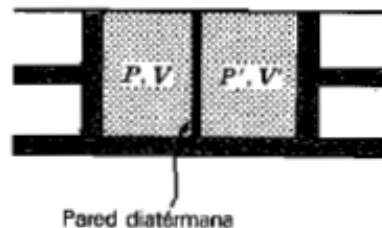
en los sistemas simples encontramos el trabajo infinitesimal

$$dW = (\text{intensiva}) d(\text{extensiva})$$

con cantidades *intensivas*  $p, k, U, \dots$  (constantes cuando consideramos el doble/triple sistema)

y cantidades *extensivas*  $V, l, Q, \dots$  (doble/triple cuando consideramos el doble/triple sistema).

- En general tenemos sistemas compuestos de varios sistemas termodiámicos. Ejemplo:



# Trabajo y Calor

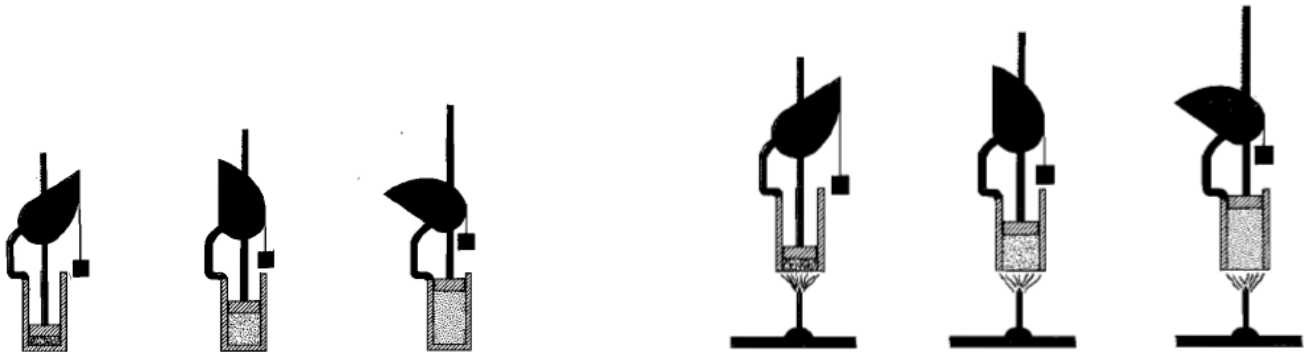
- El estado macroscópico de un sistema puede cambiar sin realizar trabajo sobre el sistema.
- En particular se puede calentar/enfriar un sistema cuando lo ponemos en contacto con un cuerpo caliente/frío.

## Calor

⇒ El **calor** es lo que se transmite entre dos sistemas en contacto solamente por diferencia de temperatura (no por otras diferencias).

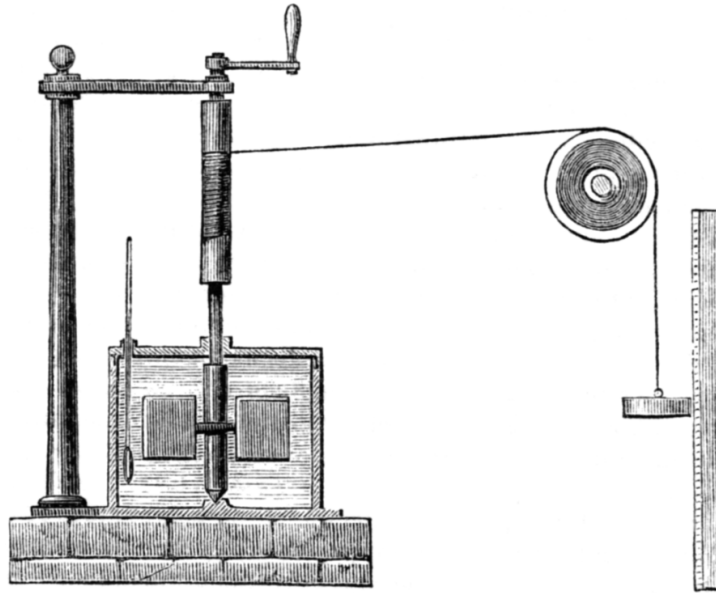
Consideremos la interacción entre trabajo y calor.

*ejemplos:*



# Experimento de Joule

- El experimento de Joule demuestra que se puede convertir trabajo (agitación del agua) en calor.

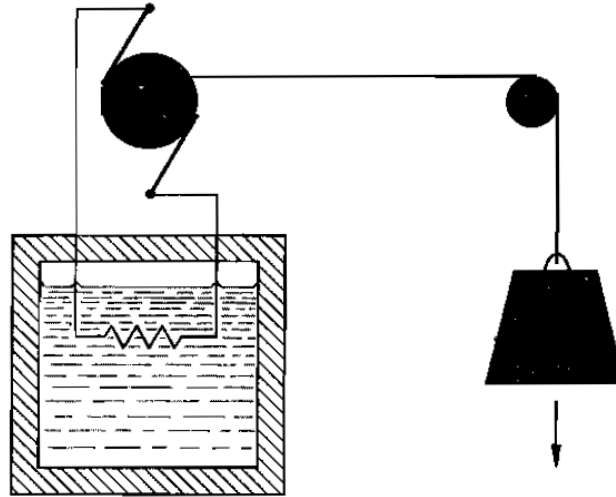


El trabajo del peso se convierte en un cambio de temperatura del agua.  
(Trabajo  $\Rightarrow$  Calor)



# Trabajo $\Rightarrow$ Energía eléctrica $\Rightarrow$ Calor

- Consideremos trabajo en un generador que genera corriente eléctrica que usamos para calentar el agua usando una resistencia.



$\Rightarrow$  el calor se produce por conversión de energía

# Procesos adiabáticos

## proceso adiabático

Llamemos un proceso sin intercambio de calor entre el sistema y su entorno un proceso **adiabático**.

*Es decir que el sistema está en una caja aislante.*

En procesos adiabáticos se encuentra una ley de conservación de energía:

## Primera ley de termodinámica en procesos adiabáticos:

Considerando varios de procesos adiabáticos que nos llevan de un macro-estado inicial  $(p_i, V_i, \dots)$  a un macro-estado final  $(p_f, V_f, \dots)$  encontramos que siempre se realiza la misma cantidad de trabajo, llamada  $W_i^f$  (adiabático).

$\Rightarrow$  Independencia de  $W_i^f$  del camino adiabático implica que existe una función  $U(T, V, \dots)$  del macro-estado, tal que

$$W_i^f = U_f - U_i.$$

## Energía interna

Llamemos la función  $U(T, V, \dots)$  del macro-estado **energía interna** del sistema.

*Ejemplo:* Usando la ecuación de estado de un sistema hidrodinámico podemos eliminar la presión y describir su diferencial  $dU$

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

o, al otro lado, eliminando  $V$ :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp.$$

Ahora queremos relacionar  $dU$  con el trabajo  $\delta W$  realizado sobre el sistema y el calor  $\delta Q$  suministrado al sistema.

# Primera ley de la termodinámica

Consideremos procesos no-adiabáticos, es decir procesos que involucran transporte de calor.

*Por ejemplo:* calentar un gas en un pistón.

Esto causa un cambio del macro-estado del sistema de un estado inicial a un estado final.

⇒ cambio de energía interna  $U_f - U_i$ .

Pero encontramos que el trabajo  $W_i^f$  en un proceso **no-adiabático no** es igual a  $U_f - U_i$ , por el transporte de calor  $Q$  entre el sistema y su entorno.

⇒ Primera ley

La conservación de energía de un sistema termodinámico:

$$U_f - U_i = W_i^f + Q_i^f.$$

*Es decir:* El calor es el flujo de energía interna entre el sistema y su entorno por equilibración de temperatura.

⇒ solo existen diferencias  $Q_i^f = \int_t^{t_f} \dot{Q}(t) dt$ , o sea  $dQ$  es inexacto.

- Consideremos un sistema aislado, compuesto de dos sistemas termodinámicos en contacto térmico. Los procesos del sistema son adiabáticos:  $U_f - U_i = W_i^f$ .

Entre los subsistemas fluye calor:

$$U_f^1 - U_i^1 = Q_{1i}^f + W_{1i}^f \quad \text{y} \quad U_f^2 - U_i^2 = Q_{2i}^f + W_{2i}^f.$$

$$\Rightarrow \quad Q_{1i}^f + Q_{2i}^f = 0.$$

## Formulación infinitesimal de la primera ley

En un proceso infinitesimal tenemos  $dU = \delta Q + d\bar{W}$ .

*ejemplos:*

- sistema hidrostático:  $dU = \delta Q - p dV$

- pila reversible:  $dU = \delta Q + U dQ$

etc.

# Capacidad calorífica

- la transferencia de calor a un sistema provoca cambio de su temperatura.

⇒ Para un sistema hidrostático definimos la **capacidad calorífica total** como

$$C_p := \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad \text{y} \quad C_V := \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V,$$

que son cantidades extensivas del sistema.

⇒ definimos la **capacidad calorífica molar**:

$$c_p = \frac{C_p}{n} \quad \text{y} \quad c_V = \frac{C_V}{n},$$

que son cantidades intensivas (dependen de la sustancia).

- Análogamente definimos la capacidad calorífica para sistemas termodinámicos con otras macro-observables, por ejemplo  $(Q, U, T, \dots)$ .

# Ejemplo: Sistema Hidrostático

Usando la ecuación de estado eliminamos  $p$  y obtenemos

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

Sustituyendo en la primera ley:

$$\delta Q = dU + p dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV,$$

$$\Rightarrow \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)$$

- proceso isochoro ( $dV = 0$ ):  $\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ .
- proceso isobaro ( $dp = 0$ ):  $\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)$

y sustituyendo definiciones:  $C_P = C_V + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) V \beta$ .

# Flujo cuasi-estático de calor

- Consideremos procesos cuasi-estáticos de un sistema termodinámico en contacto con una fuente de calor (sistema muy grande y en equilibrio).
- Consideremos un proceso isobaro.

Tenemos por definición  $C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \Rightarrow Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$ .

Supongamos que  $C_p$  permanece constante:

$$Q_p = C_p(T_f - T_i).$$

- Analogamente, en un proceso isocórico obtenemos

$$Q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \rightarrow C_V(T_f - T_i),$$

cuando  $C_V$  permanece constante (f.a.p.p.).



# Maquinas de movimiento perpetuo de primer tipo

## Maquina de movimiento perpetuo de primer tipo

es una maquina que realiza trabajo sin suministro de energía.

Antes del conocimiento de la primera ley de la termodinámica se puede imaginar un sistema termodinámico que realiza trabajo sin cambio de macro-estado.

La primera ley dice que esto necesita el suministro de calor, es decir energía.

## Formulación de Clausius de la primera ley:

”En todos los casos en que el trabajo es producido por la agencia de calor, se consume una cantidad de calor que es proporcional al trabajo realizado; y, a la inversa, mediante el gasto de una cantidad igual de trabajo se produce una cantidad igual de calor.”

*o sea:* no existen maquinas de movimiento perpetuo de primer tipo.

- Procesos de sistemas:
  - (1) **cuasi-estáticos**: el sistema permanece en equilibrio
  - (2) **adiabático**: no hay flujo de calor entre sistema y entorno
- Trabajo infinitesimal  $dW = \vec{F} \cdot d\vec{s}$  en sistemas termodinámicos simples: producto de cantidad intensiva y cambio extensivo
  - (1) hidrostático:  $dW = -p dV$
  - (2) variación de carga:  $dW = U dQ$
- Area encerrado por la curva en el diagrama  $pV$  representa el trabajo realizado en un ciclo.
- El trabajo realizado por un sistema depende del camino en el diagrama  $pV$ .
- Experimento de Joule: el agua se calienta al agitarlo  
trabajo se convierte en calor  
 $\Rightarrow$  el calor es una forma de energía

# Resumen (II)

- **Calor** es el flujo de energía entre sistemas termodinámicos que es solamente debido a la diferencia de temperatura
- El trabajo realizado por un sistema no depende del camino en procesos adiabáticos  
⇒ La diferencia en trabajo es integrable a una función del macro-estado  $U(p, V, T, \dots)$  **energía interna**.
- **Primera ley:** en un proceso  $U_f - U_i = W_i^f + Q_i^f$  o  $dU = \delta W + \delta Q$
- $\delta W, \delta Q$  son diferenciales inexactas (no existen funciones del macro estado  $W, Q$  con estos diferenciales)
- propiedades de sistemas:
  - (1) compresibilidad isoterma:  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
  - (2) capacidad calorífica isobara:  $C_p := \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p$
  - (3) capacidad calorífica isocora:  $C_V := \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V$
- en un sistema hidrostático:  $C_P = C_V + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) V b$ .