

# Auxiliar #5

Priscilla Nowajewski B.

---

## 1. 1ra Ley de la Termodinámica

El calor es una forma de energía. Cuando esto se toma en cuenta la energía es siempre conservada.

Alternativamente podemos decir que el trabajo total es el mismo en todos los procesos adiabáticos que tengan lugar entre dos estados de equilibrio que tengan las mismas energías cinética y potencial.

Esto es:

$$\Delta Q = \Delta E - \Delta W$$

$$dE = dQ + dW$$

Luego:

$$W = \begin{cases} W > 0 & \text{El trabajo es realizado sobre el sistema.} \\ W < 0 & \text{El trabajo es realizado por el sistema.} \end{cases}$$

## 2. Ciclo reversible e irreversible:

### a) Ciclo Irreversible: Expansión isotermal.

Consideramos la expansión de un gas a temperatura constante:

La temperatura constante se obtiene al sumergir el sistema en un "baño de calor" (líquido a temperatura  $T$ , el sistema está en equilibrio con el baño de calor).

Se puede obtener una expansión isotermal del gas desde  $V_1$  a  $V_2$  removiendo la fuerza externa  $F_a$ , que actúa sobre el pistón que mantiene el equilibrio. Así el gas se expande rápidamente desde su estado inicial al volumen  $V_2$ .

Este proceso ocurre por sí solo y el gas no vuelve a su estado inicial, por lo tanto, es irreversible.

Durante la expansión no se pueden obtener los valores para las cantidades macroscópicas ( $T, V, P$ ).

Esto se puede hacer sólo cuando se retorna a un estado de equilibrio.

El trabajo realizado por la expansión del sistema es nulo si se usa un pistón ideal sin masa.

### b) Ciclo Reversible:

Para la expansión isotermal se puede obtener un ciclo reversible o cuasi-reversible (no es lo mismo que cuasi-estático) si se disminuye la fuerza en cada paso sólo una cantidad infinitesimal y esperando a que se establezca un equilibrio.

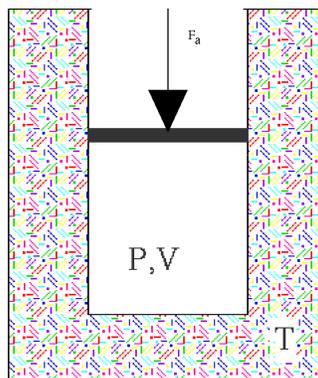


Figura 1: Expansión Isotermal

Para el gas ideal se sabe que el trabajo viene dado por:

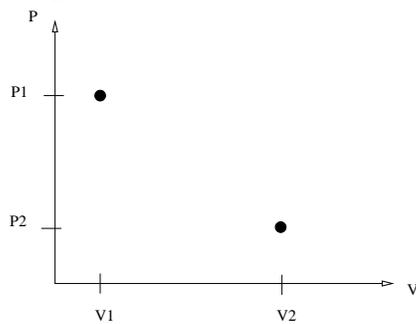
$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= - \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= - \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

El signo negativo nos dice que el sistema realiza trabajo contra la fuerza externa  $F_a$ .

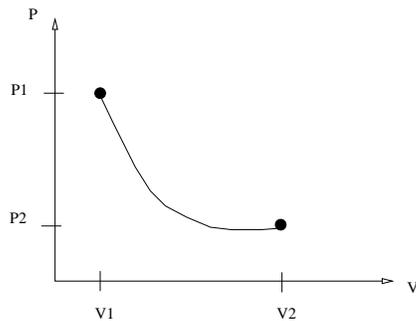
c) Gráficos:

- 1) Para la expansión irreversible se tiene  $\Delta W = 0$
- 2) Para la expansión reversible se tiene  $\Delta W = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Luego:



*Irreversible:* Solo se conocen valores inicial y final de equilibrio.



*Reversible:* Proceso cuasiestático ya que se obtiene al cambiar las cantidades macroscópicas del sistema infinitesimalmente, obteniendo los estados de equilibrio del sistema en todo el proceso.

### 3. Experimento de Joule

Este experimento tiene que ver con la expansión libre de un gas (proceso irreversible), la sustancia varía con el volumen y la entalpía varía con la presión a temperatura constante.

A modo de recordatorio podemos decir que para un gas ideal se tienen las siguientes propiedades obtenidas como resultado de este experimento:

- Cambio de temperatura es nulo en una expansión libre.
- No hay flujo de calor del gas al exterior
- $Q, W$  son nulos

- La energía interna es constante, por lo tanto podemos definir el coeficiente de Joule como:

$$\alpha_J = \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = 0$$

- El coeficiente de Joule para un gas real es no nulo.
- El coeficiente de Joule-Thompson para un gas ideal esta dado por:

$$\alpha_{JT} = \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0$$

#### 4. Ecuación de Estado de un gas de Van der Waals.

Este gas se usa para determinar las propiedades de un gas real si se conocen su ecuación de estado y su calor específico. Para conocer más detalles acerca de este gas se puede ver la sección 6-8 del capítulo 6 del Sears & Salinger)

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

#### 5. Procesos adiabáticos reversibles

Cualquier sustancia en este tipo de procesos cumple la siguiente relación:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \frac{C_p}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (1)$$

Donde  $s$  es la entropía con  $N$  constante.

Vamos a conocer la ecuación de las adiabaticas para un gas ideal.

La ecuación de estado de un gas ideal es  $Pv = RT$ , así:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{P}{v} \quad (2)$$

Definimos  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  y reescribimos la ecuación (1) reemplazando (2):

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = -\gamma \frac{P}{v} \quad (3)$$

Por simplicidad escribimos las derivadas parciales como derivadas totales y haciendo una separación de variables nos queda la ecuación:

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} = 0 \quad (4)$$

Integrando esta expresión se obtiene la ecuación para las adiabáticas:

$$Pv^\gamma = cte$$

Cuando un gas ideal con  $\gamma$  constante realiza un proceso adiabático reversible, el producto  $Pv^\gamma$  tiene el mismo valor en todos los puntos del proceso.

**Ejercicio:**

**Determinar las relaciones entre  $T$  y  $P$  o entre  $T$  y  $v$  usando la ecuación de estado de un gas ideal, en otras palabras demuestre los siguientes resultados:**

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = cte$$

$$Tv^{(\gamma-1)} = cte$$

6. Mostrar que un gas ideal satisface la siguiente relación:

Si  $z(x, y)$ :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

Tomando la ecuación de estado para un gas ideal obtenemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T &= \frac{\nu R}{V} \cdot \frac{P}{\nu R} \cdot \left(-\frac{\nu RT}{P^2}\right) \\ &= \frac{\nu R}{V} \cdot \frac{P}{\nu R} \cdot \left(-\frac{V}{P}\right) \\ &= -1 \end{aligned}$$