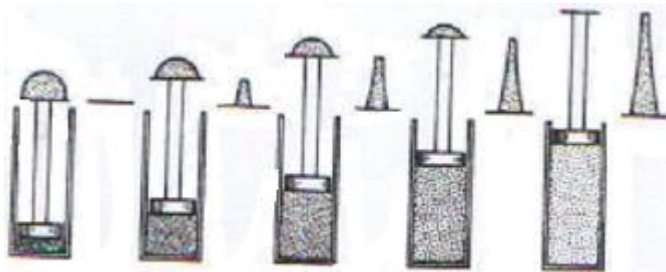
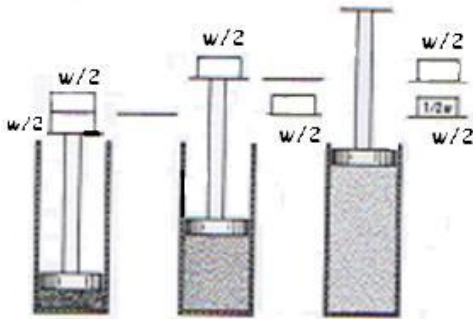
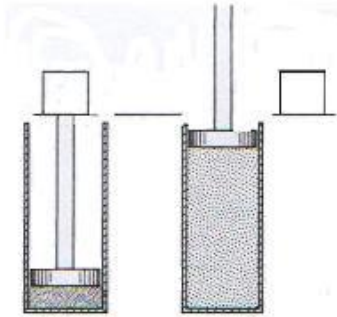
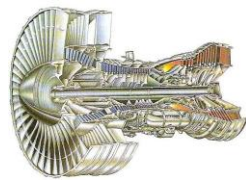


FI-2004 Termodinámica



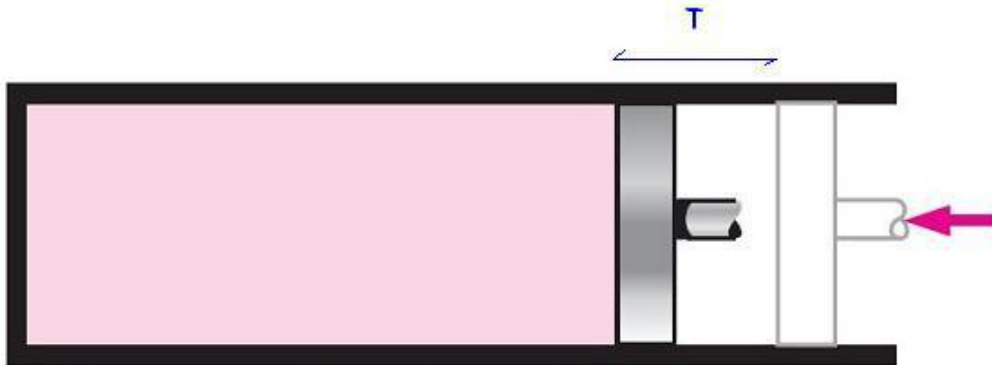
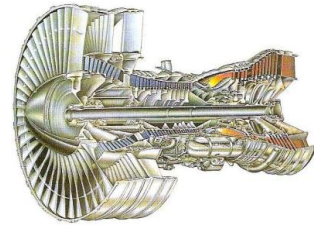
Si los procesos no son cuasi-estáticos, no podemos calcular la evolución usando la TD. Si el cilindro se suelta abruptamente, como en la Figura de más arriba, el gas comprimido se expande violentamente y en su interior se generan vórtices y situaciones fuera del equilibrio cuya evolución no podemos evaluar.



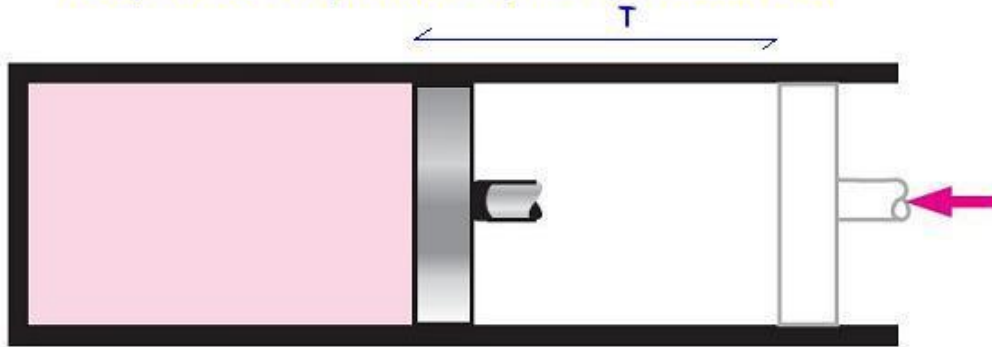
En cambio, consideremos una situación donde hemos depositado arena fina sobre la plataforma superior del pistón. Si la vamos desalojando lentamente, a medida que sacamos porciones infinitesimales de arena, el pistón sube y la situación cambia muy levemente. En el próximo traslado de arena tomamos en consideración las nuevas condiciones sobre el pistón..nuevamente y así sucesivamente...

En este sistema podemos evaluar los cambios usando las reglas de la TD puesto que ha permanecido en equilibrio en todo instante a través del proceso.

FI-2004 Termodinámica



Compresión Lenta: proceso en equilibrio en todo momento



Compresión Muy Rápida: proceso fuera de equilibrio

En el intervalo T, igual para ambos, el pistón se ha desplazado más del doble en la situación inferior.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

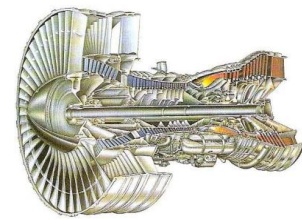
$$\Delta W = F \cdot \Delta x$$

Definición conocida de trabajo.
Se puede poner en otra forma:

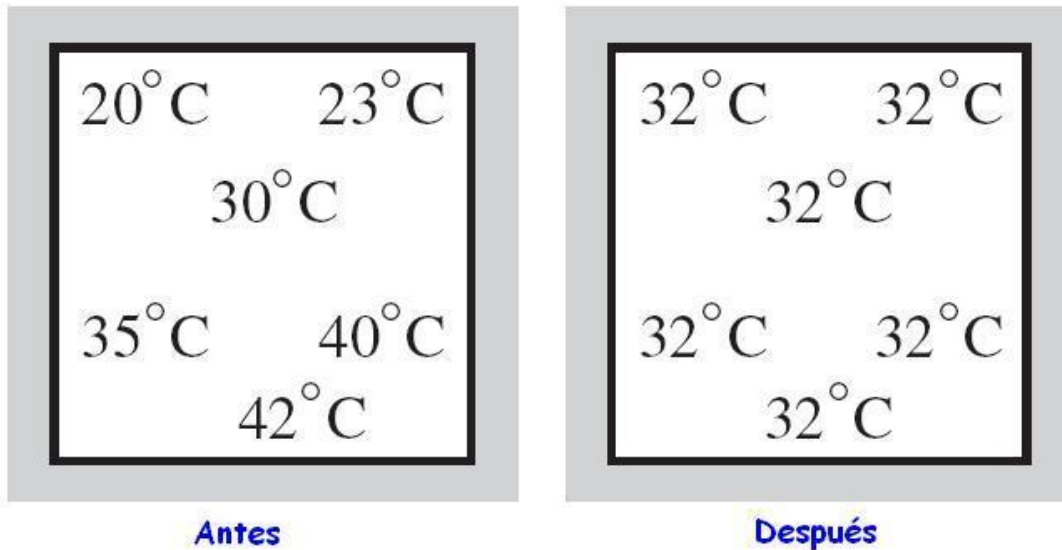
$$\frac{F}{\text{Área}} \cdot (\text{Área}) \cdot \Delta x = \text{Presión} \cdot \Delta \text{Volumen}$$

Cuasi-estático =
Un cambio de estado que se realiza de forma tal que, en cada uno de los pasos se mantiene el equilibrio Termodinámico.

FI-2004 Termodinámica

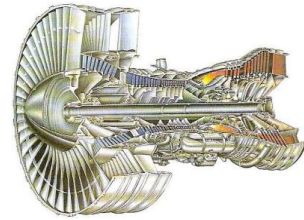


Evolución hacia un Equilibrio Termodinámico

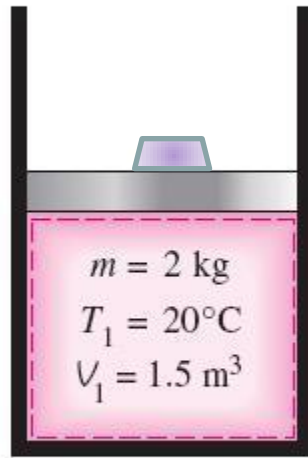


El gas de la izquierda NO está en equilibrio TD. No podemos definir una temperatura asociada al sistema. En cambio en el contenedor de la derecha existe un equilibrio TD. Es una Situación irreal, puesto que aún en equilibrio deben existir fluctuaciones. La temperatura debería ser, por ejemplo, 32, 31,6 32,5 ...

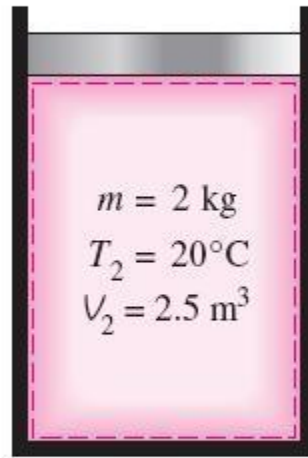
FI-2004 Termodinámica



Ejemplo de un Cambio de Estado



Estado 1



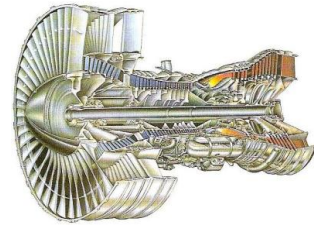
Estado 2

Podemos notar que no es necesario especificar la presión en cada uno de los dos estados indicados.

Si es un gas ideal, conocemos la ecuación de estado y conociendo el Vol. y la temperatura, podemos calcularla.

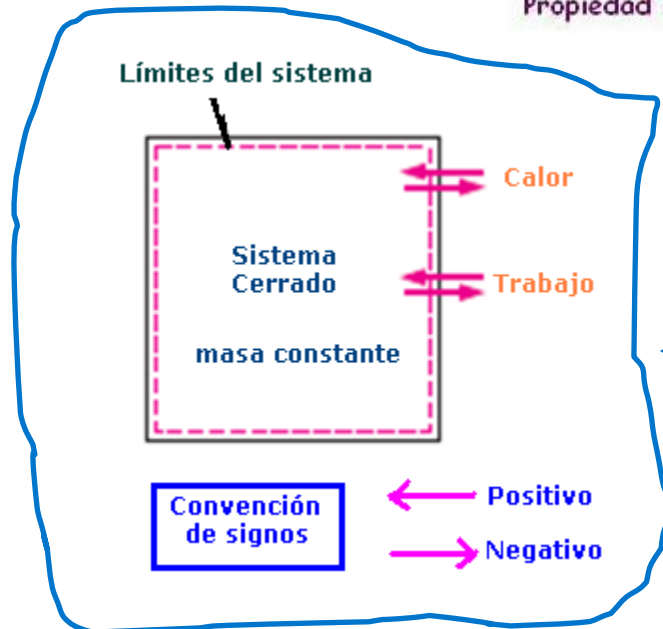
Para ir del estado 1 al 2 fue preciso disminuir la presión. Por ejemplo, sobre el pistón superior existía un peso que hemos sacado lentamente.

FI-2004 Termodinámica



Clase 4

Diagrama de estados de un sistema. Evolución cuasi-estacionaria



Con el supuesto indicado podemos ir de un estado a otro y ser capaces de calcular los cambios ocurridos durante la evolución del sistema.

La trayectoria en este espacio se refiere a cambios,

adiabáticos, (sin intercambio de calor con el medio exterior)

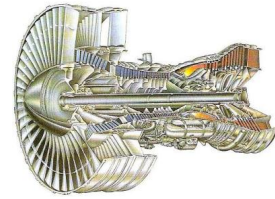
isotérmicos, (la temperatura permanece constante)

isócoros, (el volumen permanece constante)

Isóbaros, (la presión permanece constante)

**Definición de un sistema TD
y la convención de signos**

FI-2004 Termodinámica



Primera Ley de la TD

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Energía Interna: U ,

Es una función de estado. En un proceso, su variación ΔU , sólo depende del estado final y de su valor inicial. No depende del camino seguido para ir de un estado a otro.

Calor o

Transferencia de Energía: ΔQ .

No es un objeto tangible, es energía traspasada. Definimos la convención:

$\Delta Q > 0$ Si entra calor al sistema

Trabajo: ΔW

Representa el trabajo mecánico.

Convención de signo:

$\Delta W > 0$ si se realiza trabajo en el sistema

Significado de la función de estado o de las diferenciales exactas o inexactas

$$U = U(T, V, N) \text{ o } U(p, V, N)$$

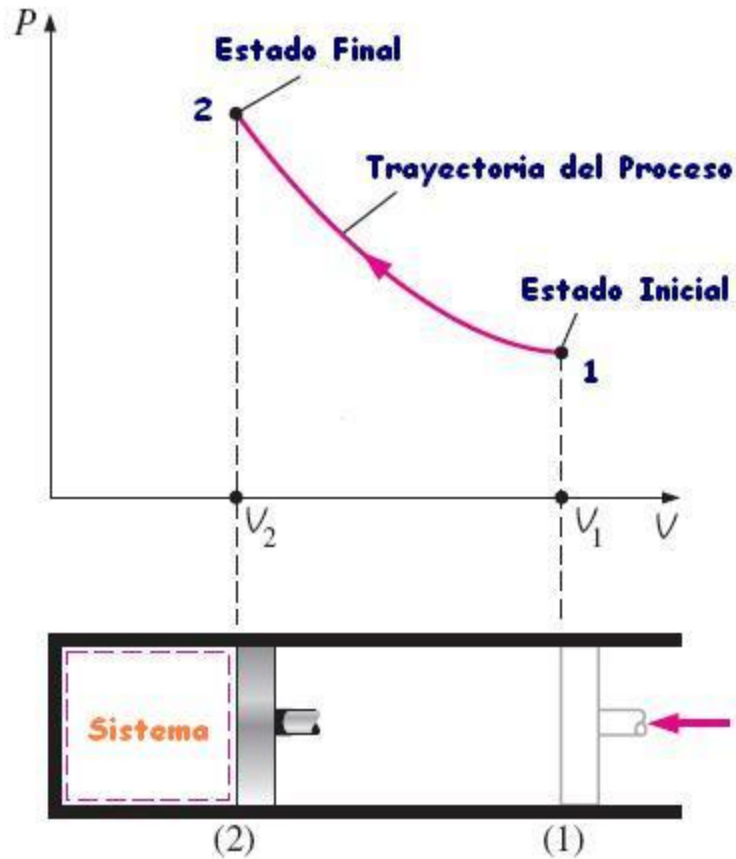
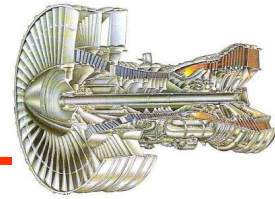
La energía interna es una función de estado, su diferencial dU responde al protocolo conocido del cálculo. Por ejemplo si depende de la Temp., Vol. y N (número de partículas), entonces podemos diferenciar la función $U(T, V, N)$ y obtenemos

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

No hemos incluido N como variable porque en esta etapa inicial, no variamos el número de partículas.

Sabemos que los gases ideales tienen una ecuación de estado que relaciona la presión, el volumen, la temperatura y el número de partículas N . Por esta razón dejamos la energía interna como una función de T y V solamente. La presión se puede conocer a partir de las otras dos variables, y por tanto no se incluye en esta elección. Es una variable dependiente de las otras dos. Pero se podría incluir, como se señaló arriba. Es preciso tomar una de las opciones.

Escribiremos la energía interna como U , pero sabemos que es una función de T , V y N : $U \equiv U(T, V, N)$



¿Cómo evaluamos el cambio que experimenta , por ejemplo, la energía interna U en un sistema al ir del estado 1 al estado 2?

Debemos calcular la energía que entra o sale del sistema (esto es el calor, Q) y el trabajo realizado sobre el sistema .

$$dU = \delta Q + \delta W$$

La barrita sobre la “d” indica que no es una diferencial exacta (δQ , δW).

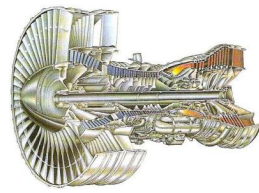
Con esto se expresa que el valor que tome la integral de estas cantidades, depende del trayecto seguido y no se puede calcular a partir de los estados inicial y final.

Por esta razón debemos indicar el trayecto seguido e integrar respetando esta condición.

Sin embargo la energía interna depende sólo de los estados inicial y final: es una función de estado o constituye una diferencial exacta.

Si el proceso es cuasi-estacionario, el cambio en la energía interna U depende exclusivamente de los puntos inicial y final.

FI-2004 Termodinámica



CAPACIDAD CALÓRICA DE UN GAS

Para poner a prueba nuestro modelo, experimentamos con un gas en un recipiente, como se indica en las dos figuras adyacentes.

En un caso lo calentamos manteniendo el volumen constante (ver Figura inferior) y en otro mantenemos la presión constante.

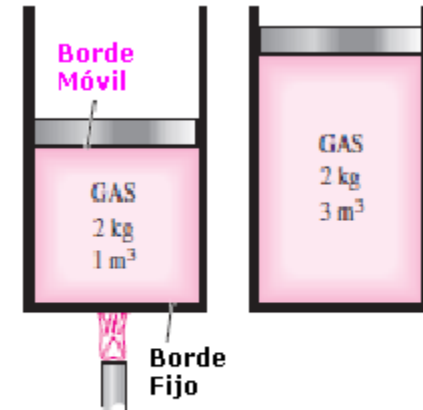
Ambas son situaciones fácilmente reproducibles.

Si hacemos hervir agua en una olla a presión (con tapa hermética), estamos manteniendo el volumen constante.

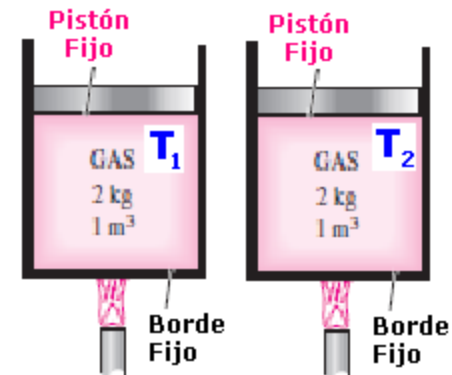
Si hervimos el agua en una olla abierta, lo hacemos a presión constante, con la presión atmosférica del lugar.

Es fácil medir los cambios de temperatura y presión en estos dos ejemplos. (Es más, se pueden medir efectos cuánticos con este experimento).

A continuación calcularemos lo que predice la teoría y lo que nos dice el experimento.

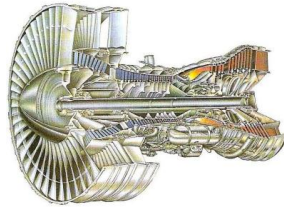


Capacidad Calórica a presión constante $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$



Capacidad calórica a Volumen Constante $C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$

FI-2004 Termodinámica



Cálculo de la capacidad calórica a Volumen constante $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$.

El trabajo se puede expresar como $dW = -p dV$. El signo proviene de nuestra convención

Si dV es positivo, el sistema realiza trabajo y por tanto $\Delta W < 0$. Al contrario, si dV es negativo, $\Delta W > 0$.

Si ordenamos la expresión de la primera ley, tenemos: $\delta Q = dU + p dV$,

Si expandimos la energía interna en función de la Temperatura y el Volumen y lo reemplazamos en la ecuación anterior, tenemos:

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

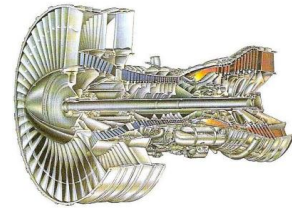
Dividiendo por dT :

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

De forma que a volumen constante tenemos:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

FI-2004 Termodinámica



LA CAPACIDAD CALÓRICA A PRESIÓN CONSTANTE

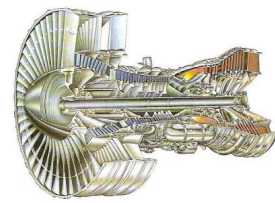
$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Utilizando la definición de la capacidad calórica a volumen constante, tenemos:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

FI-2004 Termodinámica



Ejemplo: El gas ideal

Como la energía interna U , de un gas ideal, de acuerdo a lo que encontramos utilizando la teoría cinética es

$$U = N \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

N = Número de partícula en el gas m = masa de cada partícula

No depende del volumen, entonces

Si $N = N_{\text{Avogadro}}$ y $N_{\text{Avogadro}} k_B = R$

Entonces:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R. \quad \text{Ya que} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

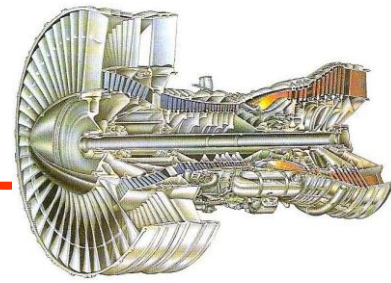
Usando la ecuación de estado de un gas ideal: $pV = RT$, $V = \frac{RT}{p}$. $\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$,

Este resultado sólo es válido para un gas ideal. Para un modelo más complejo de un gas, busque la ecuación de estado de van der Waals.

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

Y aplique la fórmula genérica en ese caso. Es un buen ejercicio.

FI-2004 Termodinámica



$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \text{ por mol},$$

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2} R \text{ por mol}.$$

$$c_p = \frac{C_p}{M} \quad c_V = \frac{C_V}{M}$$

C_V y C_p es la capacidad calórica por unidad de masa

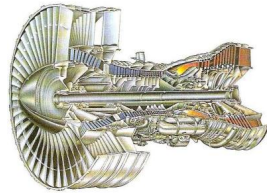
Recordar que:

$$N_A k_B = R$$

Además

$$(N / N_A) = n = \# \text{ de moles}$$

Encuentre las unidades de R y del calor específico.



Procesos Isotérmicos y Adiabáticos en un Gas Ideal

Esta es una sección de aplicaciones de los principios conocidos.

Proceso Isotérmico: $\Delta T = 0$

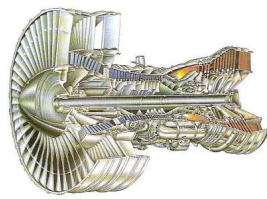
La energía interna de un gas ideal considera sólo la Energía Cinética y es $= 3/2 k_B T$ para cada partícula (átomo o molécula) del gas ideal en equilibrio Térmico. Entonces si la temperatura permanece constante, se tiene:

$$\Delta U = 0,$$

Referencias:

- Concepts in ...
- Reif
- Schroeder
- Sears and Salinger

FI-2004 Termodinámica



Del primer principio de la TD, tenemos:

$$0 = \delta Q + \delta W$$

$$\delta W = -\delta Q$$

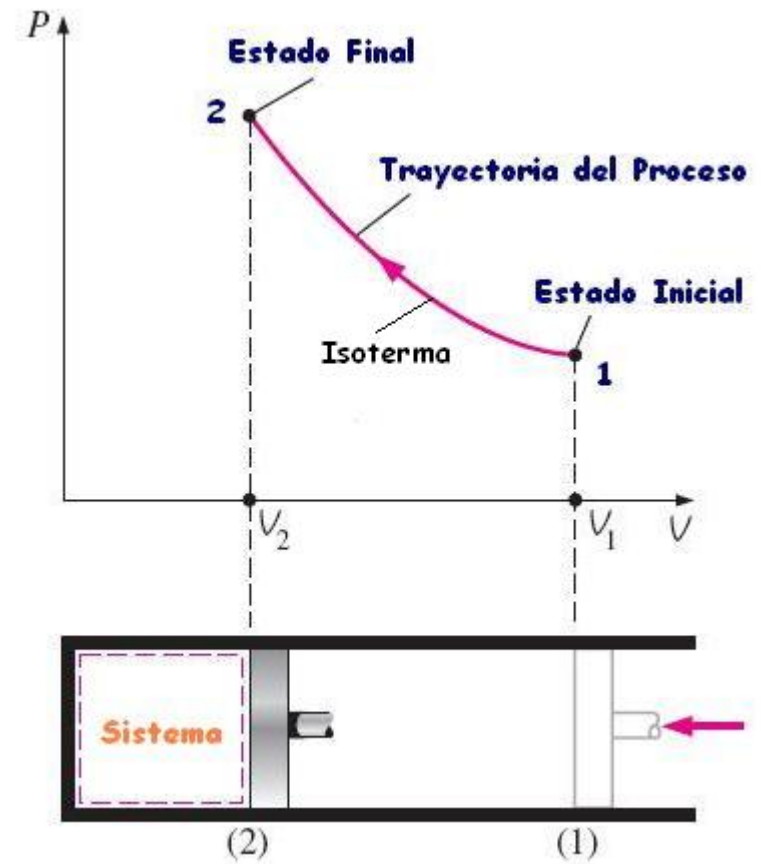
$$\Delta Q = \int \delta Q$$

$$= - \int \delta W$$

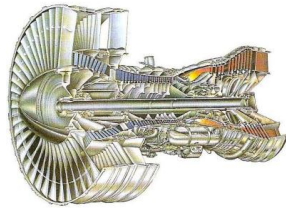
$$= \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Recordar que:

$$\Delta W = - P \Delta V$$



FI-2004 Termodinámica



$$\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

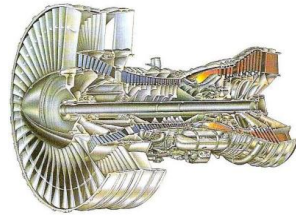
$$\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Esta expresión es válida para un mol de un gas ideal.

Como en el caso de la Figura de la pág. anterior, $V_1 > V_2$, el flujo de calor es negativo, sale del sistema.

En el caso de una expansión isotérmica el flujo de calor sería positivo.

FI-2004 Termodinámica



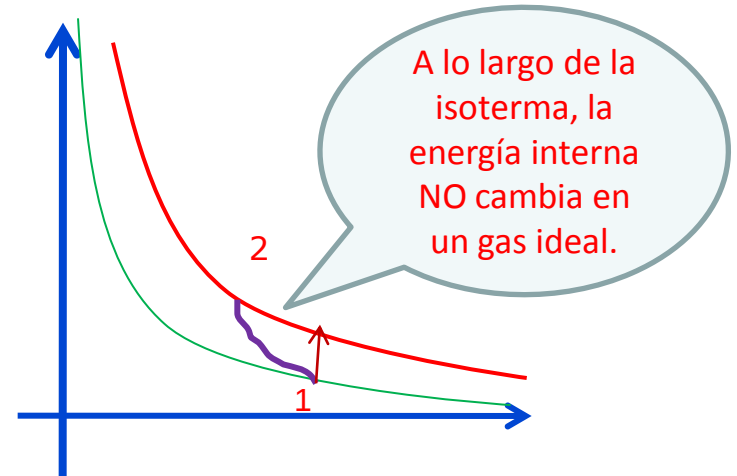
Procesos Adiabáticos en un Gas Ideal : $\Delta Q = 0$

A partir del primer principio de la TD
tenemos:

$$\Delta U = \oint \vec{w}$$

Como la energía interna es una función de estado, y en particular en un gas ideal, depende del número de partículas (o Moles si usamos la constante R), entonces $dU = C_V dT$, ya que no variamos el número de partículas. Obtenemos entonces:

$$C_V dT = -pdV = -\frac{RT}{V} dV,$$

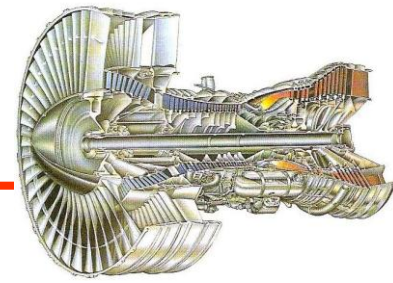


En el caso de la energía interna U , para ir de 1 $\rightarrow$ 2, puedo ir por la línea violeta, o subir a vol. Constante hasta la isoterma roja y después desplazarme por la isoterma hasta llegar a 2.

El resultado final, para la energía Interna U es el mismo, porque es una función de estado (depende de los estados finales no del camino seguido).

El trabajo W **NO** lo es y, en consecuencia lo debo calcular a lo largo de la trayectoria violeta necesariamente.

FI-2004 Termodinámica



Cambiando de lado la temperatura T ,
E integrando, obtenemos:

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = - \left[\frac{R}{C_V} \right] \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante},$$

Usando la ecuación para los gases ideales,
podemos re-escribir esta expresión como:

$$p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{otra constante}$$

O despejando T en función de la presión
y el volumen:

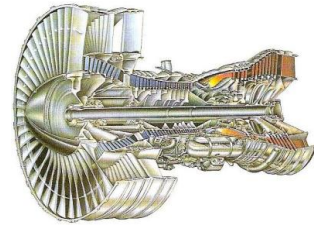
$$pV^{\gamma} = \text{constante}''$$

$$C_p - C_V = R.$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

Verifique estas integrales y la
aparición del factor ($\gamma - 1$)

FI-2004 Termodinámica



EJEMPLO

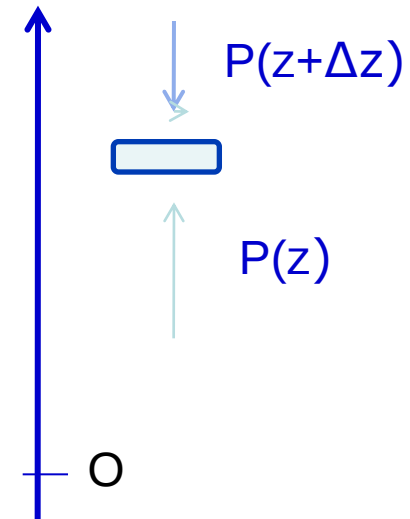
Una aplicación típica es calcular la dependencia de las condiciones del aire en la atmósfera terrestre a medida que aumenta la altura aire. Supondremos que no existe intercambio de calor entre un volumen determinado de aire y su volumen vecino. El proceso es adiabático.

$$dp = -\rho g dz$$

La diferencia de presión se debe al peso del volumen de aire adicional que debe soportar la columna inferior.

La presión disminuye con la altura.

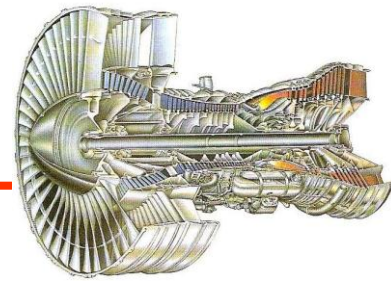
La presión en nuestra cabeza es el peso de la columna de aire sobre ella.



ρ Es la densidad del aire que depende, entre otros factores, de la altura.

También despreciamos la variación de g con la altura. (Ud. puede estimar el error que estamos cometiendo.)

FI-2004 Termodinámica



Usando la ecuación de un gas ideal
Y reemplazando ρ por la masa promedio de una molécula de aire multiplicada por el número de moléculas por unidad de volumen

$$n = \frac{N}{V}, \text{ con } \rho = n m_{\text{molécula}}$$

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{m g p}{k_B T'}$$

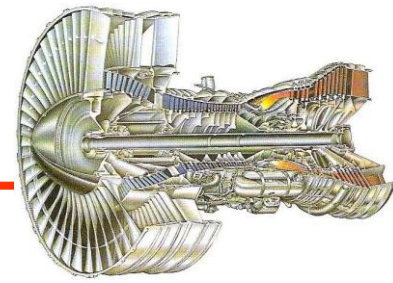
Ordenando

$$T \frac{dp}{p} = - \frac{m g}{k_B} dz.$$

$$(1 - \gamma) \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dT}{T} = 0.$$

Usando
 $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte.}$
y
diferenciando

FI-2004 Termodinámica



Podemos despejar el gradiente de T con la altura:

$$\frac{dT}{dz} = - \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \frac{mg}{k_B},$$

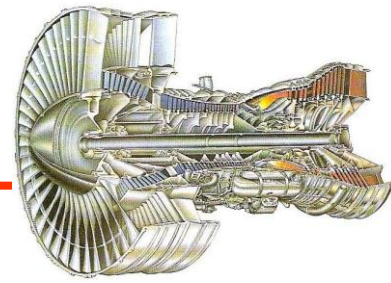
Usando las definiciones de γ y de R :

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{N_A mg}{C_p}$$

Busque una Tabla de valores para los valores de C_p y C_v para el aire bajo distintas condiciones (T , n , p).

El aire disminuye su temperatura aprox. 10°K por km .
¿Cuántos $^\circ\text{C}$ representa esta variación?

FI-2004 Termodinámica



FI-2004 Termodinámica

