

# Clase 7

# Primera Ley de la Termodinámica

- Ley de **conservación de la energía**: “El cambio en la **energía interna (U)** de un **sistema** durante un **proceso** arbitrario (reversible o irreversible) es igual a **la suma del calor (Q) y el trabajo (W) intercambiado** entre el sistema y el entorno.”

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

- Mientras que  $\delta Q$  y  $\delta W$  son **diferenciales inexactos**, o sea su valor depende de la **trayectoria** que siga el **proceso** en el **espacio de fases**, la suma de ambos (**dU**) es un diferencial exacto. El cambio en la **energía total** de un sistema solo depende de las condiciones iniciales y finales.
- Mientras que  $\delta W_{\text{rev}} = -pdV$  y  $\delta Q_{\text{rev}} = CvdT$  solo son validos para procesos reversibles y  $\delta W_{\text{irev}}$  y  $\delta Q_{\text{irev}}$  pueden tener valores distintos para procesos irreversibles,  $dU = \delta Q + \delta W$  es siempre válido, sin importar como sea el proceso. Veamos algunas aplicaciones de la primera ley.

# Energía Interna y Calor Específico de un Gas Ideal

- Para un gas ideal tenemos que:

$$PV = NkT = \frac{2}{3}N\langle\epsilon_{kin}\rangle$$

- En un gas ideal las partículas solo pueden tener energía cinética por lo que la energía total de un gas ideal es:

$$U = N\langle\epsilon_{kin}\rangle = \frac{3}{2}NkT$$

- Consideremos un gas ideal a volumen constante sometido a un cambio reversible de temperatura  $dT$  y apliquemos la primera ley:

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

$$\delta W = -PdV = 0 \quad ; \quad (V = const) \quad \Rightarrow \quad dU = C_V(T)dT$$

$$\delta Q = C_V(T)dT$$

Capacidad calorífica a volumen constante



# Energía Interna y Calor Específico de un Gas Ideal

- Asumiendo que el calor específico es constante (buena aproximación para gases muy diluidos) e integrando tenemos que:

$$U(T) = U_0(T_0) + C_V(T - T_0)$$

- Si  $c_V$  es el **calor específico por partícula** para un gas ideal, tenemos:

$$U(T) - U_0(T_0) = Nc_V(T - T_0)$$

- Ahora si elegimos  $T_0=0$  (i.e.  $U_0=0$ ) tenemos que:

$$U(T) = Nc_V T = \frac{3}{2} NkT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{3}{2}k \quad ; \quad C_V = \frac{3}{2}Nk = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

# Energía Interna y Calor Específico de un Gas Ideal

- La última relación es válida para todo sistema termodinámico, no solo para un gas ideal:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

- La capacidad calorífica a volumen constante es la derivada parcial a volumen constante de la energía total con respecto a la temperatura. Es una medida de cuanto aumenta la energía total de un sistema debido a un cambio en la temperatura.
- $C_V$  puede ser función de la temperatura, pero si estamos trabajando con cambios de temperatura pequeños  $C_V$  constante suele ser una buena aproximación.

# Procesos Adiabáticos en Gases Ideales

- Si un sistema no puede intercambiar calor con el entorno cualquier cambio de estado que sufra será a través de un proceso adiabático ( $\delta Q=0$ ). Veamos como se relacionan el volumen y la temperatura de un gas ideal durante un proceso adiabático reversible.

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

- De la definición de energía interna para un gas ideal tenemos que:

$$U = \frac{3}{2}NkT = C_V T \Rightarrow dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow C_V dT = -PdV$$

- Aplicando la ecuación de estado para un gas ideal tenemos que:

$$C_V dT = -\frac{NkT}{V} dV$$

# Procesos Adiabáticos en Gases Ideales

- Separando variables e integrando desde un estado inicial  $(\mathbf{T}_0, \mathbf{V}_0)$  a un estado final  $(\mathbf{T}, \mathbf{V})$  tenemos que:

$$\int_{T_0}^T \frac{C_V}{Nk} \frac{dT}{T} = - \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_V}{NK} \ln \frac{T}{T_0} = - \ln \frac{V}{V_0}$$

- Para un gas ideal la capacidad calorífica es:

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \Rightarrow \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = \frac{V_0}{V}$$

- Finalmente usando la ecuación de estado de un gas ideal tenemos:

$$\left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} = \frac{P}{P_0} ; \frac{P}{P_0} = \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3}$$

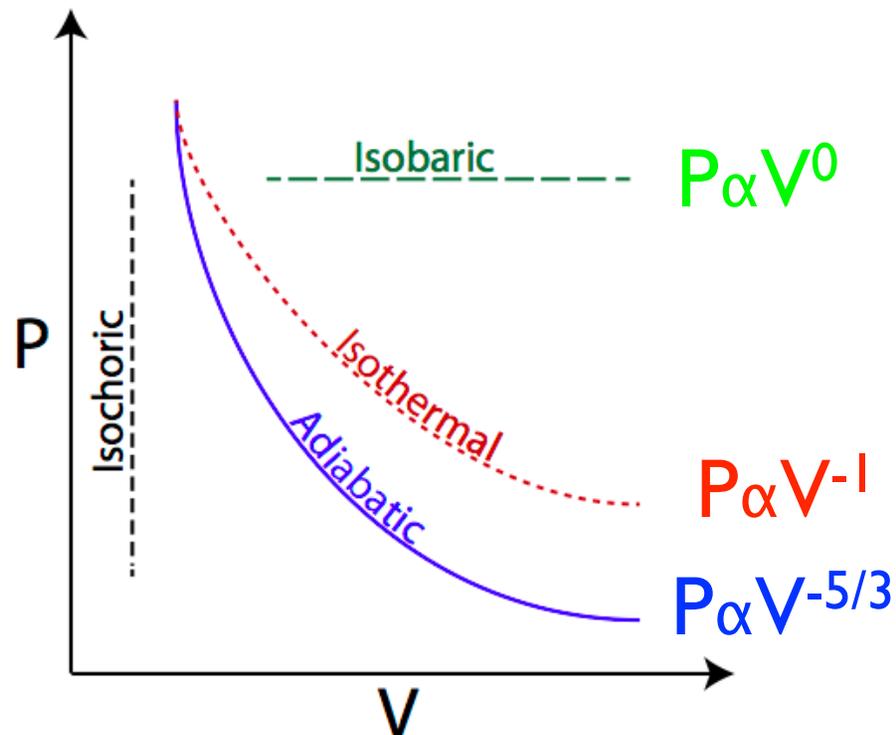
# Procesos Adiabáticos en Gases Ideales

- Ecuaciones de estado adiabáticas para un gas ideal. Al definir como sucede el proceso efectivamente eliminamos una variable de estado.

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = \frac{V_0}{V}$$

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} = \frac{P}{P_0}$$

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}$$



# W y Q en Procesos Reversibles e Irreversibles

- La 1ra Ley es válida independientemente de si los procesos son reversibles o irreversibles:

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = \delta Q_{irr} + \delta W_{irr}$$

- De manera general se cumple que:

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -PdV$$

- Por lo tanto también de manera general se debe cumplir que:

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev}$$

# W y Q en Procesos Reversibles e Irreversibles

- En el ejemplo que vimos de una expansión y una compresión isoterma el trabajo siempre es mayor en el caso irreversible que en el reversible.

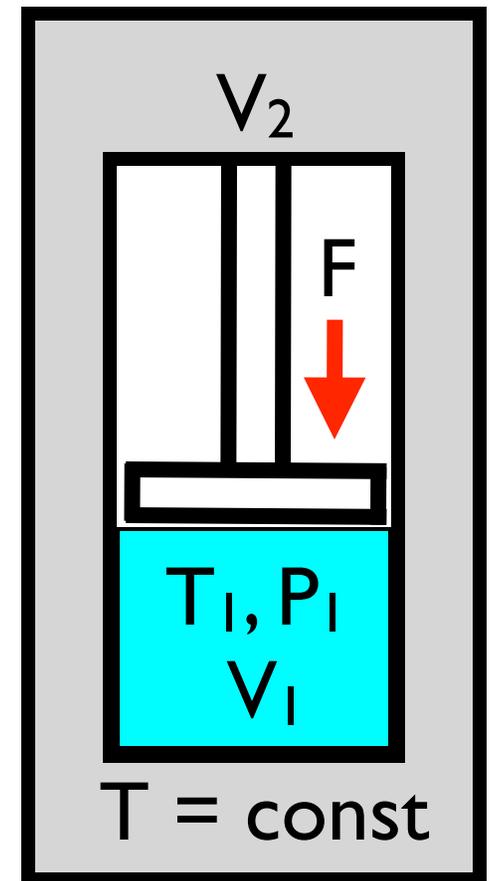
- En el caso de la compresión:

$$\infty > NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- En el caso de la expansión

$$0 > -NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- En la compresión instantánea (irreversible) el sistema pierde mucho calor hacia el baño termal  $\delta Q < 0$ , mientras que en la compresión perfectamente reversible  $\delta Q = 0$ . En la expansión libre (irreversible)  $\delta Q = 0$  mientras que en la expansión perfectamente reversible el baño le transfiere calor al sistema ( $\delta Q > 0$ ).



# Ira Ley y el concepto de Ciclo

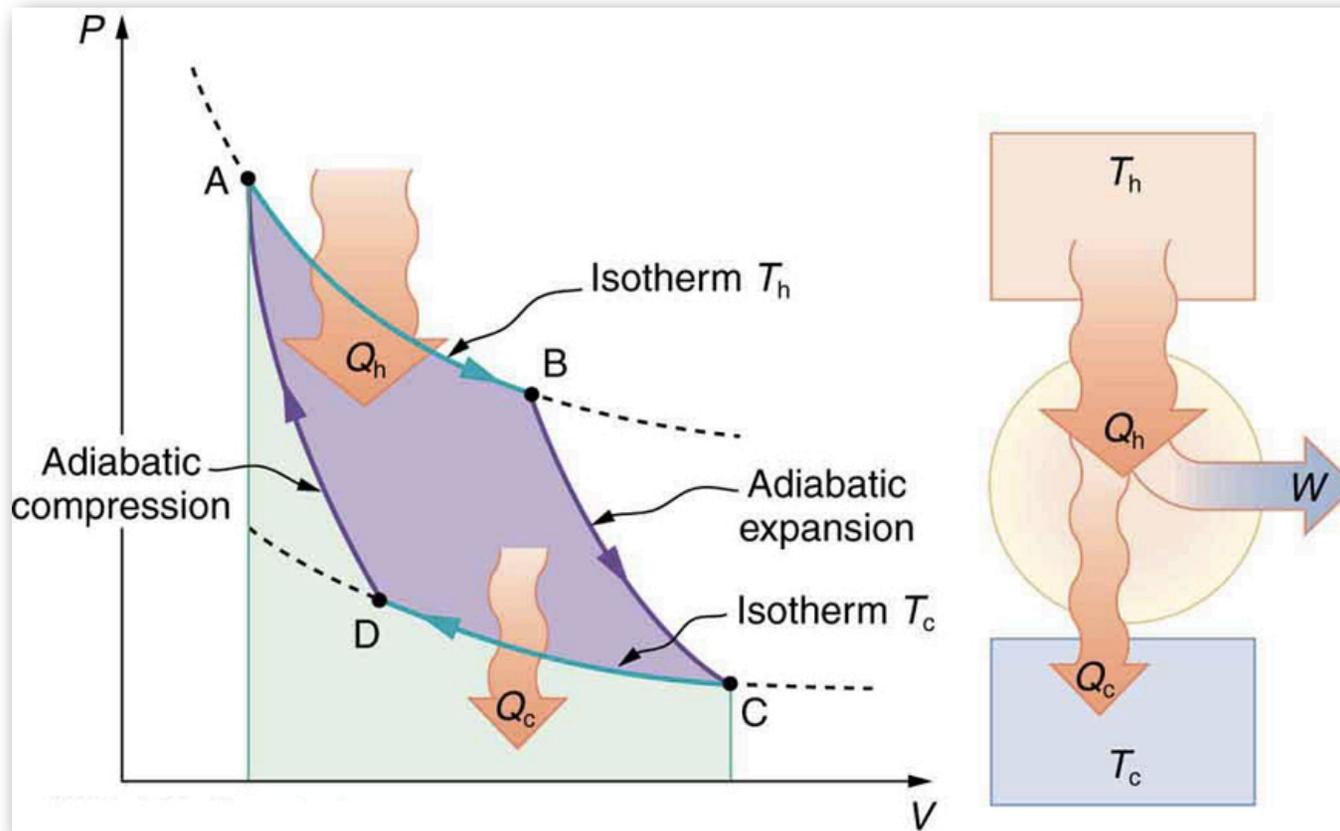
- Dado que la **energía total  $U$**  posee un **diferencial exacto** (i.e. es una variable de estado), la integral de  **$dU$**  a lo largo de una trayectoria cerrada es necesariamente cero. Esto equivale a decir que cada estado macroscópico está asociado a un único valor de  **$U$** .

$$\oint dU = 0$$

- Un proceso en el cual un sistema deja un estado de equilibrio para volver a él luego de un tiempo finito (trayectoria cerrada en el espacio de fase) es un **ciclo**. Los ciclos proveen la base para entender el comportamiento de cualquier motor termodinámico.
- Si durante un ciclo ( **$dU=0$** ) el sistema hace trabajo sobre el entorno ( **$\delta W < 0$** ), entonces la Ira ley implica que el sistema necesariamente tiene que absorber calor desde el entorno ( **$\delta Q > 0$** ).

# Ciclo de Carnot

- Propuesto por **Nicolas Léonard Sadi Carnot** en 1824. Está compuesto por cuatro procesos reversibles que actúan sobre un gas ideal. Es **el ciclo más eficiente que uno puede construir** teóricamente y sirve como un caso límite al que uno aspira durante el diseño de un motor termodinámico.



# Ciclo de Carnot



- Paso 1 (A-B): Expansión Isotermal ( $\delta Q > 0$ ,  $\delta W < 0$ )
  - Paso 2 (B-C): Expansión Adiabática ( $\delta Q = 0$ ,  $\delta W < 0$ )
  - Paso 3 (C-D): Compresión Isotermal ( $\delta Q < 0$ ,  $\delta W > 0$ )
  - Paso 4 (D-A): Compresión Adiabático ( $\delta Q = 0$ ,  $\delta W > 0$ )
- El trabajo generado  $W$  equivale al área dentro del ciclo en el diagrama PV.

