

Clase 2: Primer Principio de la Termodinámica

El primer principio es un principio de conservación de la energía en su versión termodinámica.

Supongamos un sistema formado por N partículas. Vamos a llamar energía interna del sistema a:

$$E = E_K^{(CM)} + E_{pot.int}$$

donde

$$E_K^{(CM)} = \sum_{i=1}^N E_{K,i}^{(CM)} \text{ es la energía cinética del sistema respecto del centro de masa.}$$

$$E_{pot.int} = \sum_{(i,j)} E_{pot.int}^{i,j} \text{ es la energía potencial de interacción entre pares de partículas (independiente del sistema de referencia)}$$

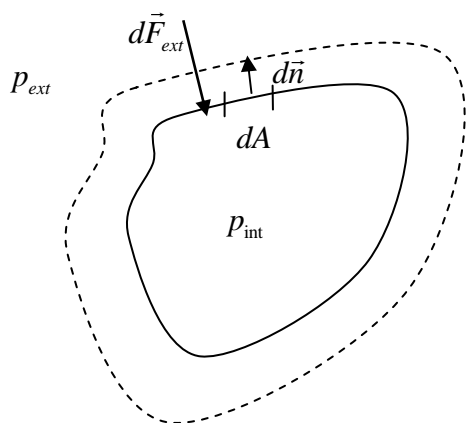
La razón para definir la energía cinética respecto del centro de masa del sistema se debe a que, como ya vimos, la temperatura del sistema se relaciona con la energía cinética media por partícula. Siendo la energía cinética una cantidad que depende del sistema de referencia, la temperatura no quedaría unívocamente determinada si no fijamos este.

Supongamos que se hace trabajo sobre el sistema. Por el momento, supongamos que el sistema se encuentra aislado adiabáticamente. El intercambio de energía del sistema con el medio exterior va a estar dado por:

$$E - E_o = W_{ext}^{adiab.}$$

Sea, por ejemplo, un gas dentro de un recipiente que puede variar su volumen (por ej, un globo, un recipiente con un pistón, etc). La fuerza debida a la presión externa al recipiente vale, sobre cada elemento de área dA :

$$d\vec{F}_{ext} = -p_{ext} dA \hat{n} \text{ con } \hat{n} \equiv \text{normal exterior al recipiente}$$



El trabajo externo sobre el sistema (trabajo termodinámico/trabajo de la presión):

$$\begin{aligned} dW_{ext} &= d\vec{F}_{ext} \cdot d\vec{n} = -p_{ext} dA \hat{n} \cdot d\vec{n} = \\ &= -p_{ext} dA dn = -p_{ext} dV_{int} \equiv -p_{ext} dV \end{aligned}$$

Si el proceso es reversible, p_{ext} diferirá en cada instante en dp de p_{int} (a orden cero, son iguales), y por lo tanto:

$$p_{ext} = p_{int} \equiv p$$

y entonces:

$$dW_{ext} = -pdV$$

Por su parte, el trabajo *del sistema* (siempre considerando un proceso reversible):

$$dW = -pdV_{ext} = pdV = -dW_{ext}$$

(las magnitudes sin subíndice corresponden al sistema).

$$\text{ya que } dV_{ext} = -dV$$

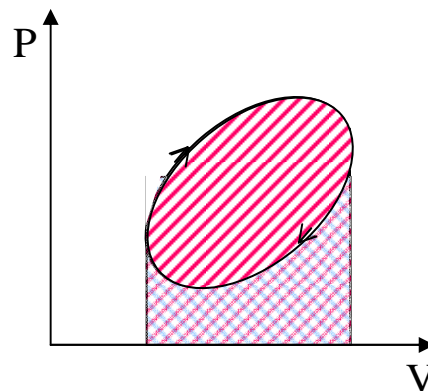
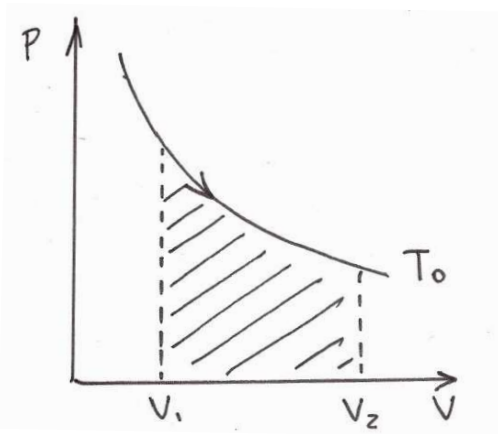
Notar **que solo en el caso que el proceso sea reversible**, puede expresarse el trabajo termodinámico con la presión interna, ya que todo el proceso es una sucesión de estados de equilibrio y, por lo tanto, la presión del sistema está bien definida punto a punto. Si el proceso es irreversible, solo puede calcularse el trabajo externo, considerando además que:

$$dW = -dW_{ext} \Rightarrow \text{trabajo que se extrae del sistema.}$$

Por ejemplo, supongamos un gas ideal que realiza una expansión isotérmica reversible a temperatura T_o desde un volumen V_1 a un V_2 . Calculemos el trabajo realizado **por el gas**:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT_o}{V} dV = NkT_o \ln \frac{V_2}{V_1}$$

donde, por ser un proceso reversible, sabemos que, punto a punto (estados de equilibrio) la presión está definida por la ecuación de estado. Notemos que, gráficamente, podemos ver cuánto vale este trabajo:



El trabajo es el área bajo la curva y su signo depende cómo se recorrió el proceso. Si el sistema realiza un proceso cíclico (sale de un estado y vuelve al mismo estado), el trabajo resulta el área encerrada (con su signo). Notemos que el W **depende del camino**, es decir, del tipo de proceso.

- Volvamos al ejemplo anterior. Como hemos visto, la energía de un gas ideal es solo cinética (se desprecia la energía de interacción entre las partículas), con lo que, la energía de un gas ideal solo va a depender de la temperatura (energía cinética \leftrightarrow temperatura). Por lo tanto, si el proceso es isotérmico, la energía interna del gas va a ser constante. Entonces, de dónde sale la energía que usó el sistema para realizar trabajo? La respuesta es que sale del entorno del gas (medio ambiente, paredes), es decir, el sistema *no puede estar aislado*.
- El ejemplo nos trae un problema: qué pasa con la energía interna del sistema si no está aislado? Si no está aislado el sistema puede interactuar térmicamente con el exterior. Recordemos que, en una interacción térmica, hay transferencia de energía sin que haya trabajo macroscópico. A esa transferencia de energía la llamamos

calor Q (absorbido o cedido), y por lo tanto, si el sistema no está aislado, va a contribuir a variar la energía interna del sistema. Entonces, con esto, el primer principio en su forma diferencial resulta:

$$\begin{aligned} dE &= dW_{ext} + dQ = -dW + dQ \\ dE &= -p_{ext}dV + dQ \quad \equiv \quad -pdV + dQ \\ &\quad \text{sii proceso reversible} \end{aligned}$$

Téngase en cuenta que, si bien consideramos solo trabajo termodinámico, en el primer principio debe tenerse en cuenta cualquier trabajo realizado por (sobre) el sistema.

Si se integran las expresiones diferenciales:

$$\begin{aligned} \Delta E &= W_{ext} + Q \\ \Delta E &= -W + Q \end{aligned}$$

donde W es el trabajo del sistema y Q es el calor absorbido o cedido por el sistema.

Vamos a hacer una distinción importante. Como hemos visto, el macroestado de un sistema puede ser especificado por un conjunto de parámetros macroscópicos. Por ejemplo, puedo definir el estado del sistema dando su volumen V , su energía interna E , su presión P , su temperatura T , etc. Todas esas magnitudes están bien definidas para cada estado de equilibrio y, por lo tanto, son *funciones del estado*. Por lo tanto, una expresión como dE representa “diferencia de E entre dos estados que son solo infinitesimalmente diferentes” (lo mismo puede decirse, por ej., de dV , dP , dT , etc). O sea, abusando de la notación:

$$dE = "E_2 - E_1"$$

donde “1” y “2” son dos estados infinitesimalmente próximos. Es decir que, si voy de un estado 1 a un estado 2 y quiero calcular cómo varió la energía del sistema:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \int_1^2 dE$$

donde el resultado es *totalmente independiente del camino que unió el estado 1 con el estado 2* (ya que el resultado siempre va a ser la energía del estado 2 menos la energía del estado 1) y solo depende del estado inicial y el estado final. Por lo tanto, matemáticamente hablando, los diferenciales de magnitudes que son *funciones del estado* (=bien definidas para cada estado-funciones del punto) son *diferenciales exactos* (no dependen del camino). Esa condición hace que tengan propiedades matemáticas muy interesantes. Por ejemplo, supongamos una función de estado $f(x,y)$ que depende de dos variables x e y . df es un diferencial exacto y, por lo tanto:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy = A(x,y)dx + B(x,y)dy \Rightarrow \begin{cases} A(x,y) = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y \\ B(x,y) = \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \end{cases} \quad (1)$$

y además, las derivadas segundas cruzadas son iguales:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (2)$$

- Esto es radicalmente diferente para magnitudes como el trabajo W y el calor Q . Estas magnitudes no son funciones del estado (no tiene sentido hablar del “trabajo de un estado”) sino que dependen del camino (=proceso). Es decir, tanto W como Q representan cantidades intercambiadas durante un proceso. Por lo tanto, por ejemplo, dW representa el trabajo infinitesimal realizado al ir de un estado a otro infinitesimalmente próximo, siguiendo un camino determinado, y dQ , la cantidad de calor infinitesimal intercambiado en dicho proceso. Ergo, las integrales:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dW$$

sí dependen del proceso que lleva del estado 1 al estado 2.

$$Q = \int_1^2 dQ$$

(notar que no tiene sentido –está mal– escribir “ ΔW ” o “ ΔQ ”, porque estas cantidades no representan diferencias). Luego, dW y dQ son *diferenciales inexactos* y no tienen las propiedades detalladas en (1) y (2).

Capacidad térmica o calorífica.

Uno de los problemas de la Termodinámica es qué variables emplear en la descripción de cada tipo de proceso. Como regla general (que, por supuesto, tiene sus excepciones) se eligen aquellas variables de las que se tienen datos y aquellas que son nuestra incógnita. Además, también debemos decidir qué variables van a ser independientes y cuáles no (recordar que, por ejemplo, la ecuación de estado es del tipo $f(x,y,z)=0$). Vamos a ver cómo usar estas variables al responder a una pregunta sencilla: para elevar la temperatura, cuánto calor hace falta?

Definimos *capacidad térmica o calorífica* de una sustancia a la cantidad

$$C_X = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_X \equiv \text{nos da la relación entre la cantidad infinitesimal de calor absorbido por una sustancia en un}$$

proceso reversible X y el incremento infinitesimal de temperatura que sufre.

Aclaración: “capacidad calorífica” se refiere al total de la sustancia. Si es por unidad, se denomina “calor específico”, “calor molar” (por mol), etc.

Estas cantidades, en general, dependen del rango de temperaturas y, obviamente, del proceso. Dos de las más comunes son la capacidad calorífica a $V=cte$, C_V y la capacidad calorífica a $P=cte$, C_P . Vamos a calcularlas. Como hay que calcular dQ , usamos el primer principio:

$$dQ = dE + pdV \quad (\text{es un proceso reversible, por eso podemos escribir el trabajo del sistema así})$$

1) *Cálculo de C_V* . En el primer principio tenemos dE y dV , que son diferenciales exactos. Para desarrollar dE , elegimos que $E=E(T,V)$. Estamos eligiendo a T y V como variables independientes ($T \equiv$ incógnita, $V \equiv$ dato!)

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV$$

Entonces:

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + p dV$$

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + p \right) dV$$

Esta última expresión es totalmente general (válida para cualquier sistema, cualquier proceso). Expresamos dQ usando como variables independientes T y V (recordar que NO es un diferencial exacto).

Ahora, usamos nuestro dato:

$$V = cte \Rightarrow dV = 0$$

Por lo tanto:

$$dQ|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT \Rightarrow \boxed{C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V}$$

Esta expresión nos dice que, si $V=cte$ (no hay trabajo), lo único que puede variar es la energía interna.

2) *Cálculo de C_P* . Para desarrollar dE , elegimos que $E=E(T,P)$. Estamos eligiendo a T y P como variables independientes ($T \equiv$ incógnita, $P \equiv$ dato).

Procedemos en forma similar al caso 1):

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T dp + p dV$$

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T dp + p \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \right)$$

Notemos que, como T y P son las variables independientes, $V=V(P,T)$ es dependiente. Como es función del estado se puede desarrollar como en la expresión de arriba. Reordenando:

$$dQ = \left(\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right) dT + \left(\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp$$

Otra expresión totalmente general. Usemos el dato

$$p = cte \Rightarrow dp = 0$$

$$dQ|_P = \left(\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right) dT \Rightarrow \boxed{C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P}$$

Físicamente, esta expresión no dice que para aumentar la temperatura, las partículas deben aumentar su energía cinética, pero esto aumentaría también la presión, por lo que, para mantener $p=cte$, también debe aumentar el volumen.

3) Por completitud (aunque no nos conduzca a ninguna capacidad calorífica), calculemos dQ considerando V y P independientes.

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_P dV + \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_V dp + p dV$$

$$dQ = \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_V dp + \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_p + p \right) dV \quad \text{otra expresión totalmente general.}$$

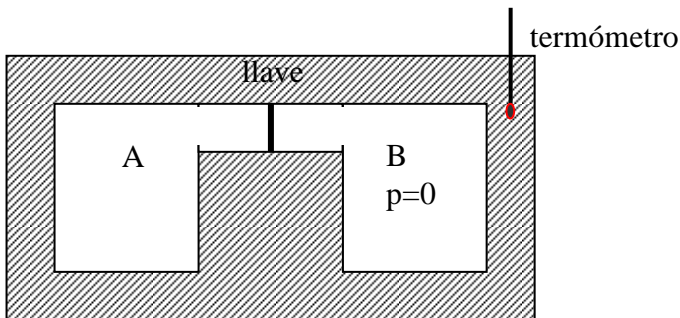
Ejemplo: C_V y C_P para un gas ideal.

Lo primero que vamos a observar es que $E=E(T)$ para un gas ideal.

- Esto es obvio desde un pto de vista microscópico, ya que la energía es solo cinética:

$$E = N \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{gas monoatómico ideal})$$

- Desde un punto de vista macroscópico \rightarrow experiencia de Joule.



Calorímetro: recipiente con dos cámaras A y B comunicadas por un tubo. En A hay un gas suficientemente diluido como para considerarlo ideal. En B, vacío. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se abre la llave de paso, hasta que $p_A = p_B$. Se produce un ligero cambio en la lectura del termómetro \Rightarrow no se produce prácticamente

transferencia de Q entre el calorímetro y las cámaras. Si el gas fuera realmente ideal, se consideró que el Q intercambiado hubiera sido estrictamente nulo.

Aplicando el primer principio:

$$Q = 0 = \Delta E + W$$

Pero $W = 0$: el gas se expande contra presión nula, por lo tanto el trabajo sobre el gas es nulo. Esto es lo que se llama una **expansión libre** y es un proceso **irreversible**.

Por lo tanto $\Delta E = 0$; como el volumen del gas cambió, se concluyó que $E \neq E(V)$. Luego, solo puede ser función de la temperatura $\Rightarrow E = E(T)$

- Volviendo a las capacidades caloríficas:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} Nk = \text{cte}$$

$$C_P = \left. \frac{dE}{dT} + \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p p = C_V + Nk = \frac{5}{2} Nk$$

Notar que, para el gas ideal, $dE = C_V dT \Rightarrow \Delta E = C_V \Delta T$

-----⊗-----

Transformación adiabática reversible de un gas ideal.

Vamos a encontrar que pinta tiene en el espacio de estados (P, V) una transformación adiabática reversible para un gas ideal. El dato que tenemos es que el calor intercambiado en el proceso es nulo $\Rightarrow Q = 0$, o bien, en forma diferencial:

$$dQ = 0$$

Planteamos el primer principio:

$$dQ = dE + pdV = 0$$

$$C_v dT + pdV = 0$$

Dividamos convenientemente la expresión por la ecuación de estado: $pV = NkT$

$$\frac{C_v}{NkT} dT + \frac{p}{pV} dV = 0$$

$$\frac{C_v}{Nk} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow C_v \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} = 0$$

Pero $Nk = C_p - C_v$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$$

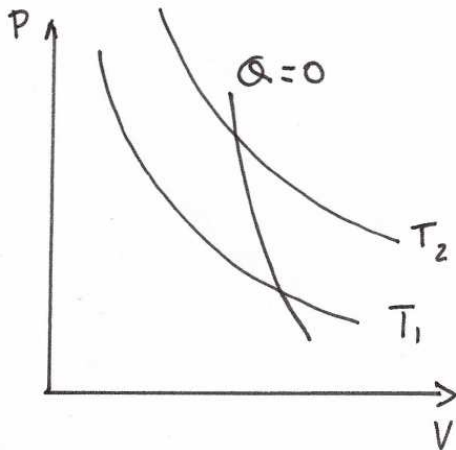
donde hemos definido $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \Rightarrow$ factor de las adiabáticas.

Integrando:

$$\ln T = (1 - \gamma) \ln V \Rightarrow \boxed{TV^{(\gamma-1)} = TV^{\frac{2}{3}} = cte}$$

A partir de la ecuación de estado también se obtiene:

$$\boxed{PV^\gamma = PV^{\frac{5}{3}} = cte}$$



Notar que, en una compresión adiabática, la temperatura puede aumentar mucho. Esto es lo que se utiliza en los motores diesel. En los cilindros, el aire se comprime hasta 1/15 de su volumen. La temperatura aumenta tanto que el combustible inyectado en el cilindro hace combustión sin necesidad de una chispa.