

ENERGÍA INTERNA PARA GASES NO IDEALES.

En el caso de los gases ideales o cualquier cuerpo en fase no gaseosa la energía interna es función de la temperatura y del volumen ocupado por la sustancia.

Esto se debe a que en estos casos, la energía interna se compone de la energía cinética interna (K_i) asociada a las moléculas y a la energía potencial interna (V_i) asociada a la separación media entre ellas.

En ese caso, aumentos en la energía cinética de las moléculas se manifestarán como aumentos en la temperatura del cuerpo y aumentos en la energía potencial interna se manifestarán como aumentos en el volumen del cuerpo.

Por ejemplo, si se agrega energía a un trozo de hielo cuya temperatura es -50°C a presión de 1 atmósfera, se observa que parte de ella se usa en aumentar su energía cinética interna (aumenta su temperatura) y parte se usa en aumentar su energía potencial interna (aumenta su volumen).

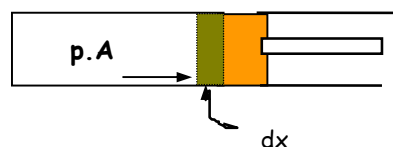
En cambio, si se tiene hielo a 0°C y se agrega energía, entonces toda la energía se usa para vencer las fuerzas intermoleculares aumentando la energía potencial interna, provocando un cambio de fase desde hielo hasta agua y por tanto mientras eso ocurra, la temperatura no cambiará (proceso isotérmico).

TRABAJO EN UN GAS IDEAL

Consideremos un cilindro de sección transversal A que se encuentra provisto de un pistón de masa despreciable y que se ajusta adecuadamente al cilindro el que contiene gas .

Al calentar el gas por algún medio este se dilata y ejerce una fuerza de presión pA sobre la superficie del pistón. El proceso se lleva a cabo lentamente, esto implica que el gas se encuentra en equilibrio en todas las etapas intermedias, se conoce como proceso **cuasi-estático**.

Si el pistón se desplaza una distancia infinitesimal " dx ", el gas realiza un trabajo dW .



De la unidad de trabajo y energía sabemos que

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r} \quad \text{luego para la situación que se analiza} \quad dW = F \cdot dx$$

DEPARTAMENTO DE FISICA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

$$dW = pA dx \quad dW = p dV \quad (dW : \text{diferencial no exacta})$$

Luego integrando esta última ecuación se tiene que el trabajo realizado por el sistema es:

$$\mathbf{A)} \quad W = \int_i^f p \cdot dV$$

Para un proceso cuasi-estático la expresión dada por la ecuación **A** no puede integrarse a menos que la presión "**p**" se conozca como función del volumen **V**.

El trabajo realizado por un sistema depende no solo del estado inicial y final, sino que además depende de los estados intermedios, esto significa que depende de la trayectoria.

En un diagrama PV el trabajo realizado entre el estado inicial y el estado final viene dado por el área bajo la curva .

El trabajo efectuado en cualquier sistema a **volumen constante** es nulo



$$W = \int p \cdot dV = 0$$

El trabajo efectuado a **presión constante** será fácil de evaluar. De la ecuación **A** se tiene :

$$\mathbf{W = p \cdot \Delta V}$$

En una expansión o compresión isotérmica (a **temperatura constante**) de un gas perfecto se puede calcular el trabajo realizado.

Para este tipo de proceso la ecuación de estado nos permite encontrar una expresión para la presión **p** en función del volumen.

pV = n . RT, se tiene **p = n.R.T / V** , reemplazando el valor en la ecuación **A** se tiene

$$W = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = nRT \int_1^2 \frac{1}{V} dV$$

$$W = nR T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

con **n, R y T** constante.

DEPARTAMENTO DE FISICA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
Como a temperatura constante $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (Ley de Boyle-Mariotte)

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\text{Luego } W = n R T \ln \frac{p_1}{p_2}$$

TRABAJO ADIABÁTICO

Cuando un sistema está térmicamente aislado, rodeado de paredes adiabáticas, no existe intercambio de calor con el medio, sin embargo existen formas de realizar trabajo sobre el sistema o por el sistema.

Para un sistema que se halla adiabáticamente aislado, el trabajo que se necesita para variar el sistema desde un estado 1 a un sistema final 2, resulta ser independiente de la forma que se realiza trabajo, sólo depende de los estados inicial y final.

Ya que el trabajo adiabático depende sólo de los estado inicial y final del sistema, se define una función de las coordenadas termodinámica U , llamada **energía interna**, de modo que:

$$W_{12} (\text{adiabático}) = - (U_2 - U_1)$$

corresponde al trabajo realizado por el sistema para llevarlo del estado 1 al estado 2.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Cuando un sistema no está adiabáticamente aislado, el trabajo realizado por o sobre el sistema resulta ser distinto de la variación de la energía interna del sistema, el trabajo pasa a depender del proceso realizado.

Para que se cumpla el principio de conservación de la energía, debe haber transferencia de energía que se ha producido por que ha habido una diferencia de temperatura entre el sistema y el medio externo y esa energía es la que se llama calor (Q), es decir :

Si se tiene un sistema cuyo medio externo se encuentra a diferente temperatura de él y experimenta un proceso durante el cual puede hacer trabajo mecánico, la energía transferida Q es igual a la variación de la energía interna ΔU más el trabajo realizado W .

$$Q = \Delta U + W$$

Esta ecuación corresponde al Primer Principio de la Termodinámica. Expresa tres ideas :

- a) la existencia de una energía interna.
- b) el principio de conservación de la energía.
- c) la definición de calor como forma de energía.*

En esta ecuación se ha usado el convenio de que Q es positivo cuando entra calor al sistema y negativo cuando sale de él. El trabajo W es positivo cuando es realizado por el sistema.

Para procesos infinitesimales cuasi-estáticos de un sistema, el primer principio toma la forma:

$$dU = dQ - dW$$

En esta expresión **sólo dU es una diferencial exacta.**

Una cantidad infinitesimal de calor no es una función de las coordenadas termodinámicas, sino que dependen de la trayectoria, luego dQ es una diferencial inexacta. El trabajo también depende de la trayectoria, también es una función inexacta.

Para un proceso infinitesimal cuasi-estático de un sistema PVT el primer principio tiene la forma :

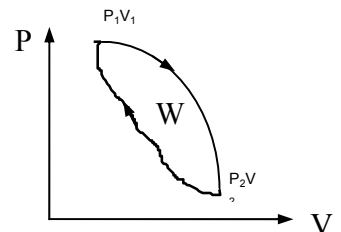
$$dU = dQ - p.dV$$

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la energía interna es una función de estado, así se tiene que cuando a un sistema se le lleva a través de un proceso cíclico, es decir, uno que empieza y termina en un mismo estado, la variación neta de la energía interna es cero y el calor entregado al sistema debe ser igual al trabajo realizado en el ciclo.

Esto implica que:

$$\Delta U = 0 \qquad Q = W$$

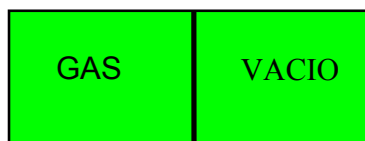
El trabajo neto corresponde al área encerrada entre las curvas del ciclo.



* El norteamericano Benjamín Thompson dio las primeras pruebas para mostrar que el calor no podía ser una sustancia. Hacia fines del siglo 18 Thompson trabajaba en la fabricación de cañones, él observó que las virutas de bronce se elevaban de temperatura al taladrar un cañón, esto lo llevó a deducir de que el taladrado que se realizaba era la causa del flujo calórico. Al investigador James Joule le correspondió confirmar la relación que había entre calor y trabajo, y encontrar la equivalencia existente

ENERGÍA INTERNA DE UN GAS

La figura muestra un recipiente adiabáticamente aislado, es decir, que la pared no permite la transferencia de calor. En su interior se encuentra un tabique que divide el recipiente en dos compartimientos. En uno de ellos hay gas a una temperatura T y en el segundo compartimiento se ha hecho el vacío. Por medio de un mecanismo se suprime el tabique produciéndose una "expansión libre" en la que el gas confinado alcanzará un estado de equilibrio en el volumen total.



Es un proceso adiabático porque no fluye calor ni de adentro ni hacia afuera durante la expansión ($Q = 0$) y no se ha realizado trabajo ($W = 0$) por o sobre el sistema, luego de acuerdo al primer principio de la termodinámica la energía interna del estado inicial y final es la misma ($dU = 0$).

La energía interna permanece invariable durante una expansión libre (efecto Joule)

En general la energía de un gas es una función de estado de dos cualquiera de las coordenadas P, V o T .

En los experimentos realizados por Joule, encontró que en la expansión libre la temperatura final era igual a la inicial; otros experimentadores confirmaron estos resultados para gases con baja densidad.

Para un gas ideal, la energía interna depende únicamente de la temperatura, $U = U(T)$

TIPOS DE PROCESOS TERMODINAMICOS

Analicemos aplicando la primera ley de la termodinámica algunos procesos termodinámicos más comunes.

Proceso Adiabático : En este proceso no entra ni sale calor del sistema $Q = 0$, luego aplicando el primer principio de la termodinámica tendremos que :

$$\Delta U = - W$$

Proceso Isobárico : Este proceso ocurre a presión constante y el trabajo se calcula como:

$$W = p \cdot \Delta V$$

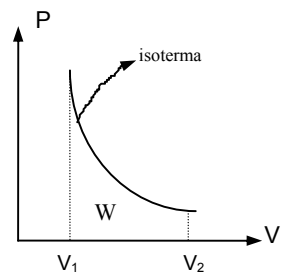
Proceso Isocórico o isovolumétrico: este proceso se realiza a volumen constante, en consecuencia, el trabajo es cero.

Luego de la primera ley de la termodinámica se tiene que :

$$\Delta U = Q$$

Esto significa que en este tipo de proceso todo el calor suministrado a un sistema se usa para aumentar la energía interna del sistema.

Proceso Isotérmico: En este proceso la temperatura permanece constante. Como la energía interna de un gas ideal sólo es función de la temperatura, en un proceso isotérmico de un gas ideal la variación de la energía interna es cero ($\Delta U = 0$)



La curva hiperbólica se conoce como isotérmica.

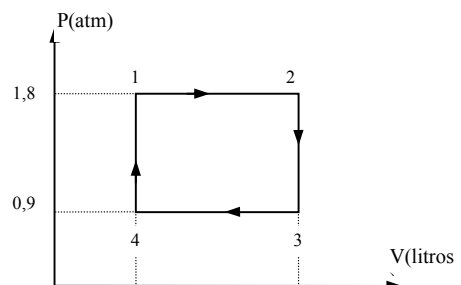
EJEMPLO

Un litro y medio de un gas ideal se encuentra a la presión de 1,8 atmósfera y a 250°K. Se expande a presión constante hasta duplicar su volumen, luego se enfría a volumen constante hasta que su presión es de 0,9 atm. Una vez alcanzada esa presión el gas se comprime a presión constante hasta que su volumen es de 1,5 litros, enseguida se calienta a volumen constante hasta que vuelve a su estado original.

- Representar en un gráfico PV el ciclo para este gas.
- Calcular el trabajo total realizado por el gas en el ciclo
- Calcular el calor neto absorbido por el sistema

Desarrollo

- El primer proceso es una expansión que se realiza de un estado 1 a un estado 2 a presión constante. (Proceso isobárico)
El segundo es un proceso isocórico entre el estado 2 y 3 con disminución de la presión.
El tercer proceso es una compresión entre el estado 3 y el estado 4 a presión constante (proceso isobárico).



El cuarto es un proceso isocórico entre el estado 4 y el estado 1, con elevación de la presión.

b) Sólo se desarrolla trabajo durante el primer y tercer proceso
El segundo y cuarto proceso son a volumen constante (isocóricos, $\Delta V = 0$), luego no se realiza trabajo.

Cálculo del trabajo en el primer proceso (W_{12}).

$$W_{12} = \int_1^2 p dV = p (V_2 - V_1) = 1,8 (3 - 1,5) \\ = 2,7 \text{ lt-atm.}$$

Como 1 litro = 10^{-3} m^3
1 atm = $101,3 \times 10^3$ Pascal
1 litro at = 101,3 Joule

Luego $W_{12} = 273,51$ Joule

Cálculo del trabajo en el tercer proceso (W_{34})

$$W = \int_3^4 p dV = p (V_4 - V_3) = 0,9 (1,5 - 3) \\ = -1,35 \text{ lt-atm.} \\ = -136,76 \text{ Joule}$$

¿Cómo se interpreta este signo negativo?

Luego el trabajo neto es $W_{12} + W_{34} = 273,51 - 136,76 \longrightarrow 136,76 \text{ J}$

c) Ya que la energía interna es una función que sólo depende de los estados inicial y final, y el gas en este ejemplo vuelve a su estado original, la variación neta de la energía interna es cero, luego del primer principio se deduce que

$$W = Q \quad \therefore \text{el calor neto entregado es de } 136,76 \text{ J}$$

CAPACIDADES CALORICAS

En un sistema PVT se tiene que para un proceso cuasi-estático, el primer principio de la termodinámica es de la forma :

$$dQ = dU + P dV$$

Cuando un gas se calienta a volumen constante no se realiza trabajo, el calor se utiliza en aumentar la energía interna y por lo tanto su temperatura, luego

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = c_V \quad \Rightarrow \quad dU = c_V dT$$

La capacidad calorífica a volumen constante relaciona la variables U y T; es válida en cualquier proceso (aunque se obtuvo considerando un proceso a volumen constante), luego el primer principio puede escribirse

$$a) \quad dQ = c_V dT + P dV$$

Para los gases perfectos se tiene que $PV = RT$, entonces para un proceso infinitesimal cuasi-estático se tiene que :

$$PdV + VdP = RdT$$

Sustituyendo PdV en la ecuación anterior, se tiene que :

$$dQ = c_V dT + (RdT - VdP)$$

$$b) \quad dQ = (c_V + R) dT - VdP \quad \text{o bien}$$

$$\frac{dQ}{dT} = (c_V + R) - V \frac{dP}{dT}$$

Si tomamos el proceso a presión constante, el primer miembro de esta ecuación es la capacidad calorífica constante, luego

$$c) \quad c_P = c_V + R$$

Esta expresión se aplica a cualquier gas ideal y nos muestra que la capacidad calorífica de un gas ideal a presión constante es mayor que a volumen constante en la cantidad R que es la constante universal de los gases.

Reemplazamos $(c_V + R) = c_P$ en la ecuación b) se obtiene otra ecuación útil que es la siguiente:

d) $dQ = c_p dT - VdP$

Proceso Adiabático Cuasi-estático

Esto es un proceso que se realiza lentamente de modo que el sistema está siempre cerca del equilibrio pero, es lo suficientemente rápido en comparación con lo que tarda el sistema en intercambiar calor con los alrededores ; para esta situación la presión y el volumen en cualquier instante del proceso adiabático cuasi-estático están relacionados por la expresión:

$$PV^\gamma = \text{CONSTANTE} \quad \text{siendo } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Esta expresión la podemos deducir de las siguientes consideraciones :

Sabemos que el primer principio de la termodinámica toma la forma

a) $dQ = c_v dT + P Dv$ También toma la forma
 b) $dQ = c_p dT - V dP$

Como el proceso es adiabático ($dQ = 0$), entonces

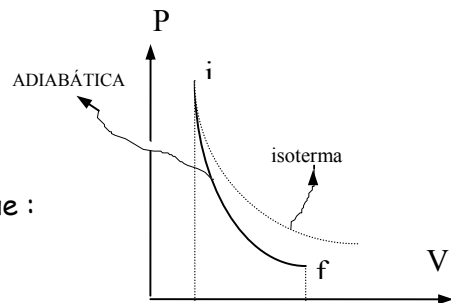
de a) se tiene $c_v dT = -P dV$
 de b) se tiene $c_p dT = VdP$

Dividiendo ambas ecuaciones se tiene :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Si se considera a γ constante e integrando se tiene que :

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln \text{constante}$$



Luego $PV^\gamma = \text{constante}$

En un gráfico PV la pendiente de la curva adiabática es de mayor pendiente que la curva isotérmica.

Se puede demostrar que para un gas perfecto

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

PROBLEMA

Se tienen 22,4 litros de nitrógeno gaseoso a 0°C y a 1 atm. de presión, se comprime adiabáticamente hasta la mitad de su volumen inicial. Si $\gamma = 1,4$ calcule :

- La presión final.
- La temperatura que alcanza.
- el trabajo que hay que hacer sobre el sistema

Desarrollo

a) El proceso es adiabático ($dQ = 0$), luego se debe cumplir que $PV^\gamma = \text{constante}$.

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$1 \cdot V_1^{1,4} = P_2 \cdot \left(\frac{V_1}{2}\right)^{1,4} \Rightarrow P_2 = 2,64 \text{ atm.}$$

b) Para un proceso adiabático se cumple que

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

luego es posible conocer la temperatura en el estado final ya que se conoce que $T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ }^\circ\text{K}$ y además se conocen los volúmenes inicial y final.

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1,4-1}$$

$$\Rightarrow T_2 = 360,2 \text{ }^\circ\text{K}$$

c)

$$W = \int_1^2 P \cdot dV \quad \text{como } P \cdot V^\gamma = \text{CTE.} = K \quad \text{se tiene que:}$$

$$W_{\text{adiab}} = \int_1^2 \frac{K}{V^\gamma} dV$$

desarrollando esta integral se tiene que:

$$W_{\text{adiab}} = \frac{P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1}{1 - \gamma} \quad \text{luego,}$$

$$W_{\text{adiab}} = \frac{2,64 \cdot 11,2 - 1 \cdot 22,4}{1 - 1,4} \Rightarrow W_{1-2} = -17,92\text{J}$$