

Clase 3. Termodinámica. Principios Generales.
Instituto Superior Formación Docente. Simón Bolívar.
Profesor: Damián Peralta. 2014.

Calor

El calor, q , es la transferencia de energía debida a una diferencia de temperaturas. Es función de la trayectoria, es decir, depende del camino seguido, del número de etapas en que se realiza.

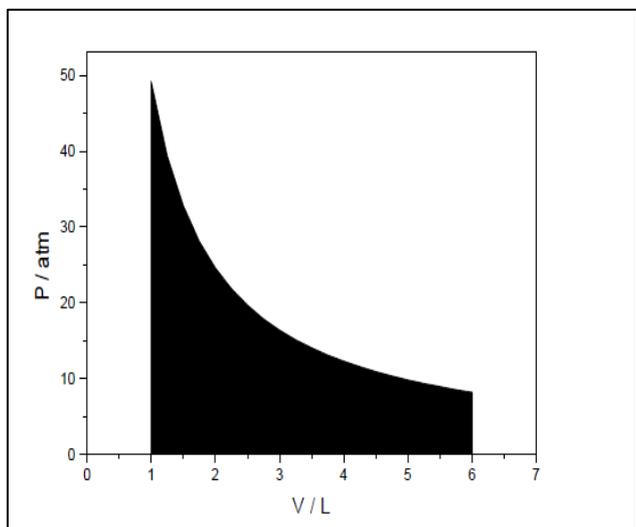
La cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de un sistema en un grado, manteniendo el volumen constante, se llama capacidad calorífica a volumen constante. Es una propiedad extensiva y se representa por $C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v$.

La cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de un sistema en un grado, manteniendo la presión constante, se llama capacidad calorífica a presión constante. Es una propiedad extensiva y se representa por $C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p$.

Primera ley de la Termodinámica: Trabajo.

1)

Dos moles de un gas ideal monoatómico realizan una expansión isotérmica desde 1 hasta 6 L manteniendo la temperatura constante e igual a 350 K. Calcular el trabajo realizado, a) si el proceso es reversible; b) si el proceso es irreversible con $P_{\text{ex}}=8.2 \text{ atm}$.



$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

Como el proceso es reversible, el sistema siempre está virtualmente en equilibrio

con los alrededores, por ello $P_{\text{ext}} = P_{\text{gas}} = \frac{nRT}{V}$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = 2 \text{ mol} \cdot 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 350 \text{ K} \ln \frac{6 \text{ L}}{1 \text{ L}} = -10.428 \text{ kJ}$$

El signo negativo significa que el trabajo es realizado por el sistema y queda representado gráficamente como el área sombreada bajo la curva P vs. V como se muestra en la figura siguiente.

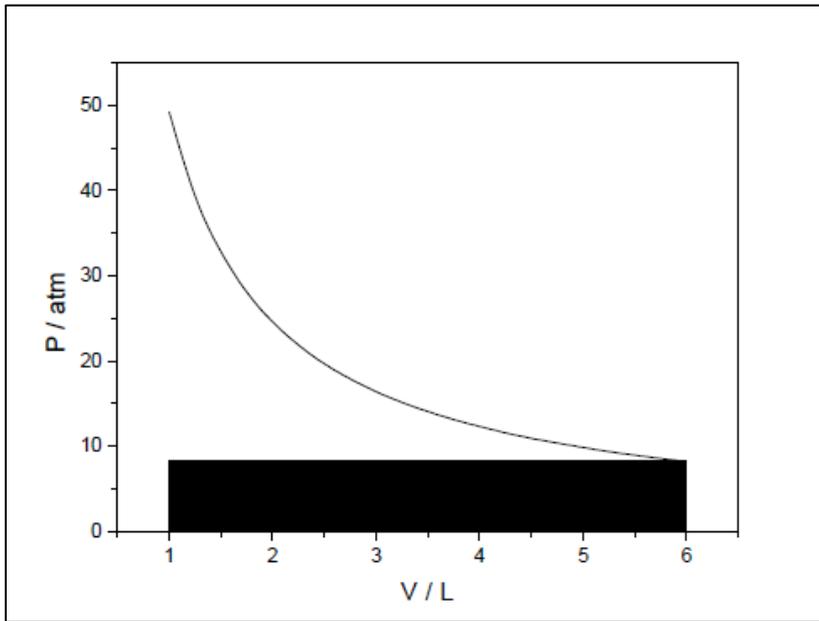
Trabajo de calor isotérmico reversible ($w < 0$)

Si el proceso es reversible, $P_{ext} = \text{constante}$, entonces

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

$$w = -8.2 \text{ atm} \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} (6L - 1L) \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = -4.154 \text{ kJ}$$

El trabajo realizado queda representado por el área oscura en la figura siguiente:



$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

$$w = -8.2 \text{ atm} \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} (6L - 1L) \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = -4.154 \text{ kJ}$$

Al comparar los resultados de los incisos a) y b), observamos:

- i) que el trabajo depende de la trayectoria seguida y
- ii) que el trabajo de expansión reversible es mayor que el trabajo de expansión irreversible.

Trabajo de expansión isotérmica irreversible ($w < 0$)

2)

Dos moles de un gas ideal monoatómico realizan una compresión isotérmica desde 6 hasta 1 L manteniendo la temperatura constante e igual a 350 K. Calcular el trabajo realizado, a) si el proceso es reversible; b) si el proceso es irreversible con $P_{\text{ex}}=49.2$ atm.

$$\text{a) } w = - \int_{V_2}^{V_1} P_{\text{ext}} dV$$

En esta ecuación hemos cambiado los límites de integración para hacer énfasis en que ahora se trata de una compresión (de 6L a 1 L) en este caso.

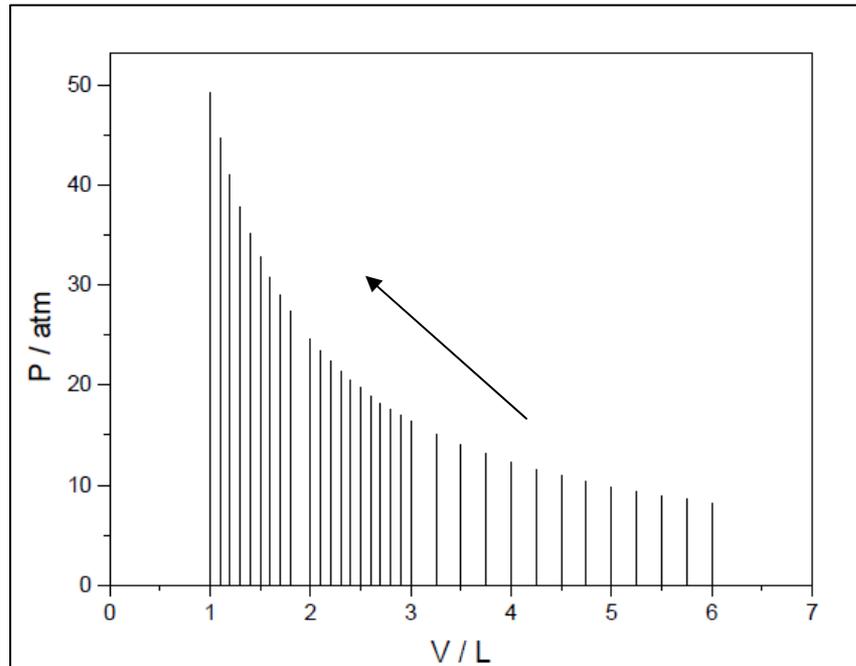
Como el proceso es reversible, $P_{\text{ext}} = P_{\text{gas}}$ al igual que en el inciso a) el problema anterior y por lo tanto

$$w = - \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} = -nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

sustituyendo tenemos:

$$w = -2 \text{ mol} \cdot 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 350 \text{ K} \ln \frac{1 \text{ L}}{6 \text{ L}} = +10.428 \text{ kJ}$$

y queda representado por el área rayada en la siguiente figura:



Trabajo de compresión isotérmica reversible ($w > 0$).

Importante:

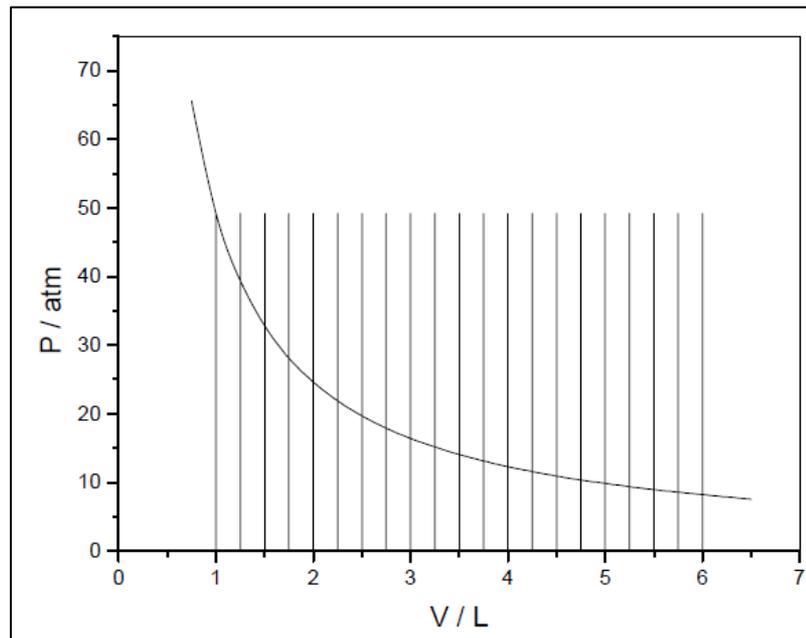
Observamos que el trabajo de expansión reversible y el trabajo de compresión reversible tienen la misma magnitud pero de signo contrario. El signo del trabajo solamente indica quién hizo el trabajo: el sistema en el caso de la expansión, o los alrededores en el caso de la compresión.

b) Si el proceso es irreversible, $P_{ext} = \text{constante}$, entonces

$$w = - \int_{V_2}^{V_1} P_{ext} dV = -P_{ext} (V_1 - V_2)$$

$$w = -49.2 \text{ atm} \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} (1L - 6L) \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = +24.926 \text{ kJ}$$

En este caso, el trabajo queda representado por el área rayada en la siguiente figura:



Si comparamos con el problema anterior, observamos que

- i) El trabajo depende de la trayectoria seguida;
- ii) Que el trabajo de compresión irreversible es mucho mayor que el trabajo de compresión reversible.

Trabajo de compresión isotérmica irreversible ($w > 0$).

3)

Determinar el trabajo realizado por dos moles de un gas monoatómico ideal que realiza el siguiente ciclo:

Primera etapa: expansión isotérmica reversible desde 1 hasta 6 L manteniendo la temperatura constante e igual a 350 K.

Segunda etapa: una compresión isotérmica reversible desde 6 hasta 1 L manteniendo la temperatura constante e igual a 350 K.

La primera etapa corresponde a la expansión del inciso a) del problema 1 y la segunda etapa corresponde a la compresión del inciso a) del problema 2. Ambos procesos son reversibles.

Para la primera etapa:

$$w_{1a. etapa} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -10.428 \text{ kJ}$$

el sistema hace trabajo al expandirse de 1 a 6 L.

Para la segunda etapa:

$$w = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = +10.428 \text{ kJ}$$

los alrededores hacen trabajo sobre el sistema y de esta manera el sistema regresa a su estado inicial completando un ciclo, el trabajo total realizado al completar un ciclo se obtiene sumando el trabajo de la expansión y el trabajo de la expansión:

$$w_{\text{ciclo}} = -10.428 \text{ kJ} + 10.428 \text{ kJ} = 0$$

Observamos que el trabajo es cero para un ciclo en el cual el camino de ida y de regreso coinciden, es decir, el efecto neto es nulo, el sistema hace (en este caso) 10.428 kJ de trabajo al expandirse, y los alrededores hacen sobre el sistema 10.428 kJ de trabajo para comprimir al sistema y de esta manera hacer que regrese a sus condiciones iniciales. Tanto el sistema como los alrededores recobran su estado inicial. Esta es una característica de los procesos reversibles, tanto sistema como alrededores *pueden* regresar a sus condiciones iniciales. Este tipo de procesos son ideales, no existen en la naturaleza. Estudiamos los procesos reversibles por las siguientes razones:

- i) En un proceso reversible, el sistema hace el máximo trabajo
- ii) Conociendo el máximo trabajo que un sistema puede realizar, se puede calcular la eficiencia del proceso.
- iii) Dado que un proceso reversible es una sucesión de estados de equilibrio, en Termodinámica, hablar de reversibilidad es equivalente a hablar de equilibrio.