Física 4: Termodinámica




Darío Mitnik

Instituto de Astronomía
y Física del Espacio

Departamento de Física
Universidad de
Buenos Aires

Argentina

1^{er} Principio de la Termodinámica

$$du = \delta q - p\,dv \tag{1}$$

La energía interna en un sistema puede aumentar haciendole trabajo o introduciendo calor. La energía es una función de estado, $u = u(T, v)$:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv\,. \tag{2}$$

Reemplazamos du de (2) en (1)

$$\delta q = du + p\,dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv\,. \tag{3}$$

$1^{\rm er}$ Principio de la Termodinámica

$$\delta q = du + p\,dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv\,. \qquad (4)$$

Si realizamos un proceso a **volumen constante**

$$\begin{aligned} \delta q_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT \\ \delta q_v &= c_v\ dT \qquad\qquad \text{(definicion)} \\ &\Rightarrow\ c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \end{aligned}$$

Esta identidad es **general**, se cumple **siempre**, no es particular de un **gas ideal**, ni tampoco implica que se trate de un proceso a **volumen constante**.

1^{er} Principio de la Termodinámica

Atención:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

se cumple **siempre**.
Pero:

$$\begin{aligned} \delta q &\neq c_v\, dT \qquad && \text{(igualdad solo para volumen constante)} \\ du &\neq c_v\, dT \qquad && \text{(igualdad solo para gas ideal)} \end{aligned}$$

1^{er} Principio de la Termodinámica

Recordemos que pv es una energía. Entonces

$$h \equiv u + pv$$

también lo es. Pero ahora

$$\begin{aligned} dh &= du + p\,dv + v\,dp = \delta q - p\,dv + p\,dv + v\,dp = \\ &= \delta q + v\,dp\,. \end{aligned}$$

Eso significa que esta nueva energía es $h = h(p, T)$. Como matemáticamente es otra función, tambien tiene otro nombre: **Entalpía**.

1^{er} Principio de la Termodinámica

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp\,. \tag{5}$$

$$\delta q = dh - v\,dp = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left[-v + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T\right] dp\,. \tag{6}$$

Si realizamos un proceso a **presión constante**

$$\begin{aligned}
\delta q_p &= \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT \\
\delta q_p &= c_p\, dT \qquad\qquad\qquad \text{(definicion)} \\
&\Rightarrow c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v
\end{aligned}$$

Esta identidad es **general**, se cumple **siempre**, no es particular de un **gas ideal**, ni tampoco implica que se trate de un proceso a **presión constante**.

1^{er} Principio de la Termodinámica

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

se cumple **siempre**.
Pero:

$$\begin{aligned} \delta q &\neq c_p\, dT && \text{(igualdad solo para presion constante)} \\ dh &\neq c_p\, dT && \text{(igualdad solo para gas ideal)} \end{aligned}$$

Ecuaciones útiles

$$
\begin{aligned}
\delta q &= du + p\,dv = \\
&= \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv = \\
&= c_v\,dT + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv
\end{aligned} \tag{7}
$$

(se cumple **siempre**).
Caso particular: Presión Constante

$$
\delta q_p = c_p\,dT_p = c_v\,dT_p + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv_p\,,
$$

de donde obtenemos

$$
c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p .
$$

Ejercicios

1. En la próxima clase veremos que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\,.$$

   Demostrar que en un gas ideal, la energía sólo depende de la temperatura.

2. Calcular $c_p - c_v$ para un gas ideal.
3. Calcular $c_p - c_v$ para un gas de Van der Waals

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}\,.$$

4. determinar $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ y $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$ para un gas ideal.
5. Repetir el problema para un gas de Van der Waals.