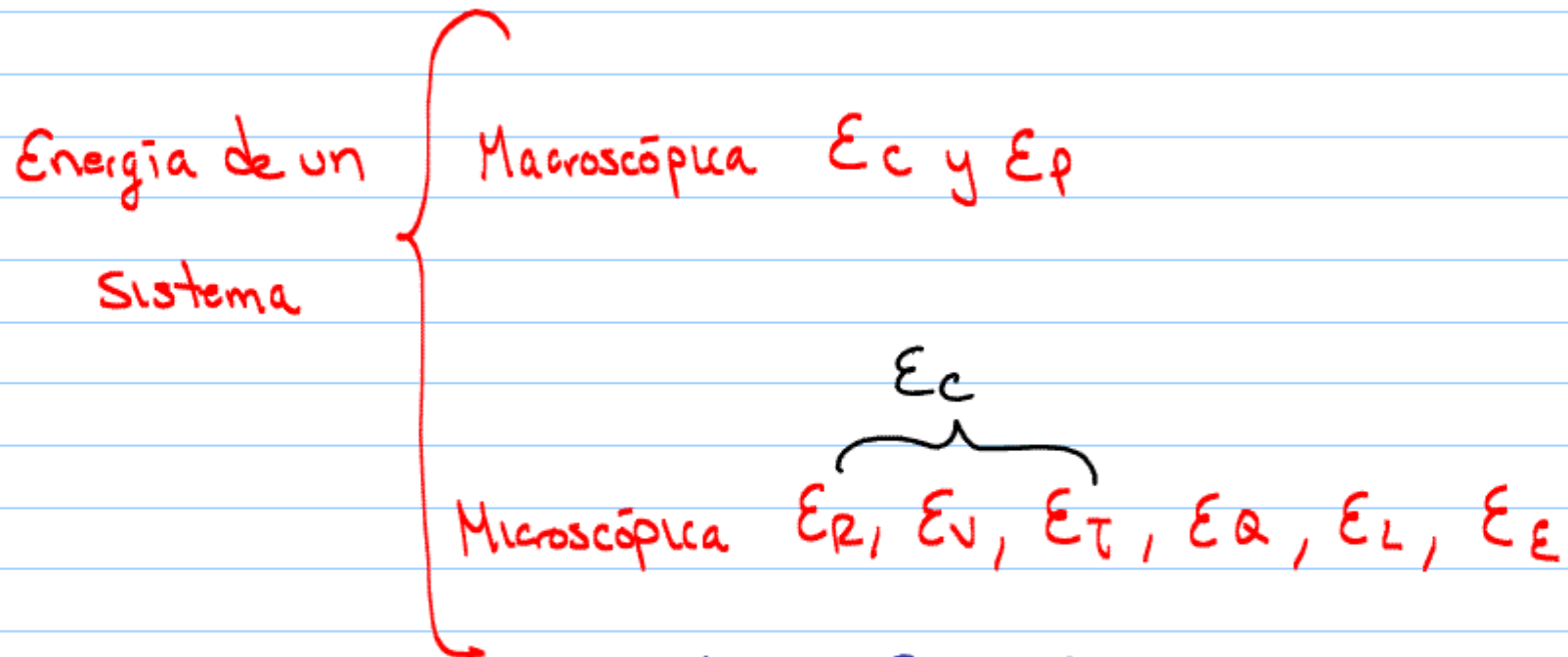


# Clase 6 17 Agosto 2015

Título de la nota

18/08/2015

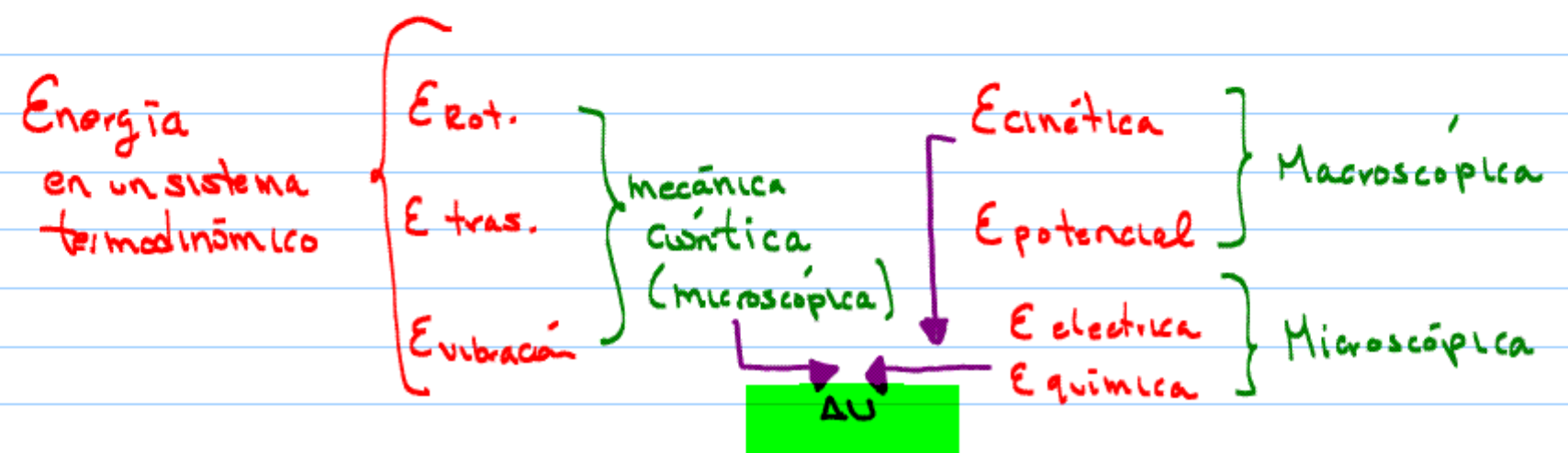
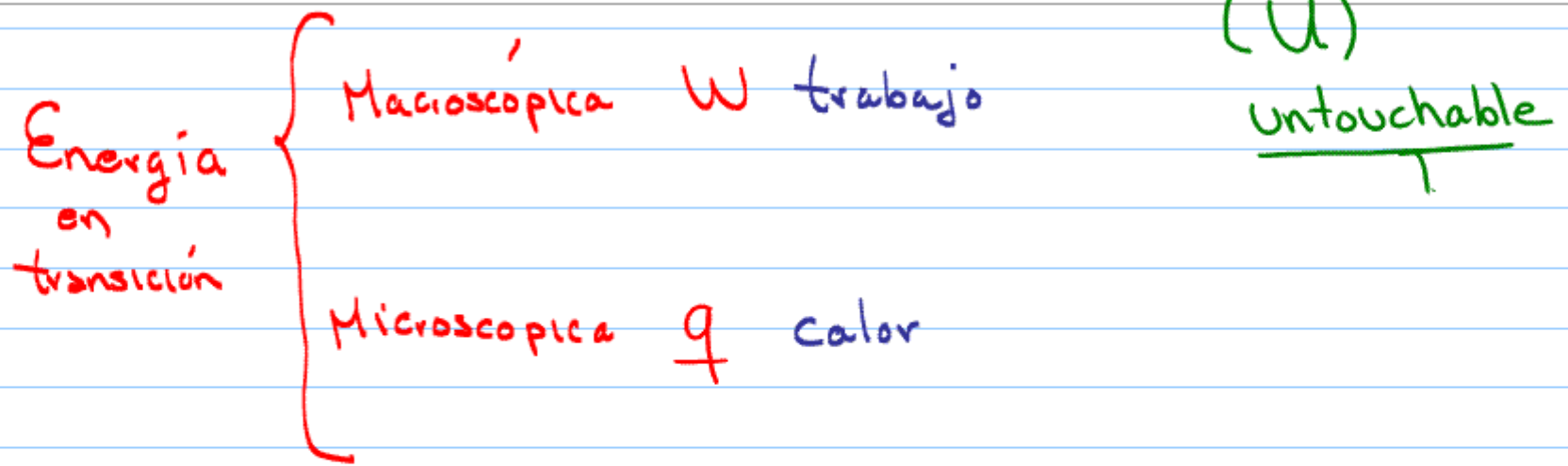


si el sistema es estático  $\epsilon_c$  y  $\epsilon_p \rightarrow 0$  y solo  
de la parte microscópica

# ORIGEN DE ENERGÍA INTERNA

Título de la nota

06/08/2014



Si se va a relacionar el  $w$  con mediciones de energía comprobar que la  $E_{\text{cinética}}$  y  $E_{\text{potencial}}$  tienen unidades análogas

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(\text{kg})(\text{m/s})^2 = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$$

$$E_{\text{potencial}} = mgh = (\text{kg})\left(\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)(\text{m}) = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$$

Unidades congruentes de energía

$E_{\text{interna}} = \Delta U \rightarrow$  función de estado

$\Delta U =$  extensiva

$\bar{\Delta U} =$  intensiva (molar)

$$\Delta U = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\text{microscópicas}}$$

Experimento Joule

Condiciones  $\left\{ \begin{array}{l} \text{sistema adiabático } Q=0 \\ \text{sistema rígido proceso isocórico } W=0 \end{array} \right.$

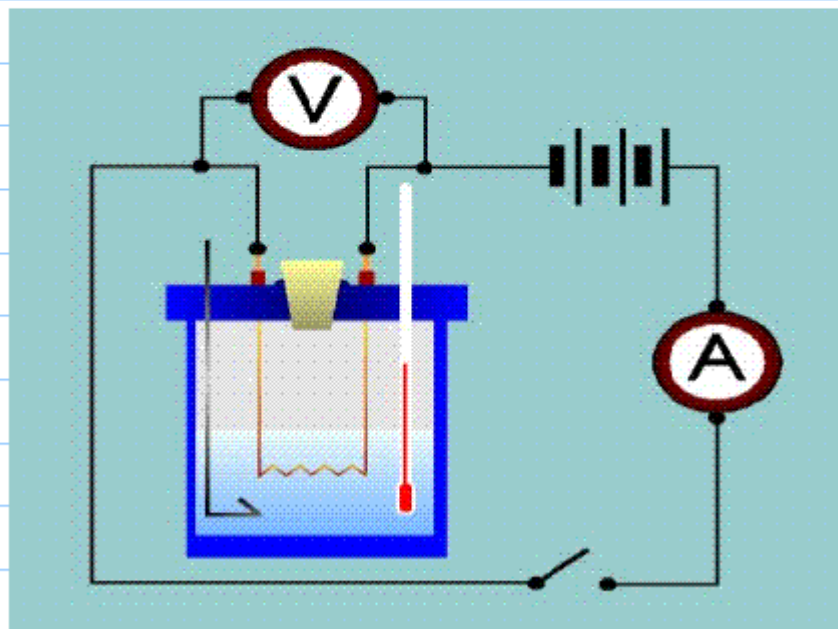
Se utiliza agua; un termómetro, un recipiente adiabático y se calienta con una resistencia; como el proceso es isocórico; el cambio de energía interna se verá reflejado con un aumento de temperatura

por lo tanto

el aumento de

T es directamente proporcional

al aumento de  $\Delta U$



$$\Delta U \propto \Delta T$$

$$\Delta U = mK \Delta T$$

$$\Delta U = m \tilde{C}_V \Delta T$$

checando unidades

$$\Delta U = m \tilde{C}_V \Delta T$$

$\tilde{C}_V$  = capacidad calorífica específica  
calor necesario para elevar 1 K a un gramo  
de sustancia

$$\tilde{C}_V = \frac{\text{cal}}{\text{g K}}$$

por lo tanto

*extensiva*

$$\Delta U = (\text{g}) \left( \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \right) (\text{K}) = \text{cal} \quad \text{o} \quad (\text{g}) \left( \frac{\text{J}}{\text{g K}} \right) (\text{K}) = \text{J}$$

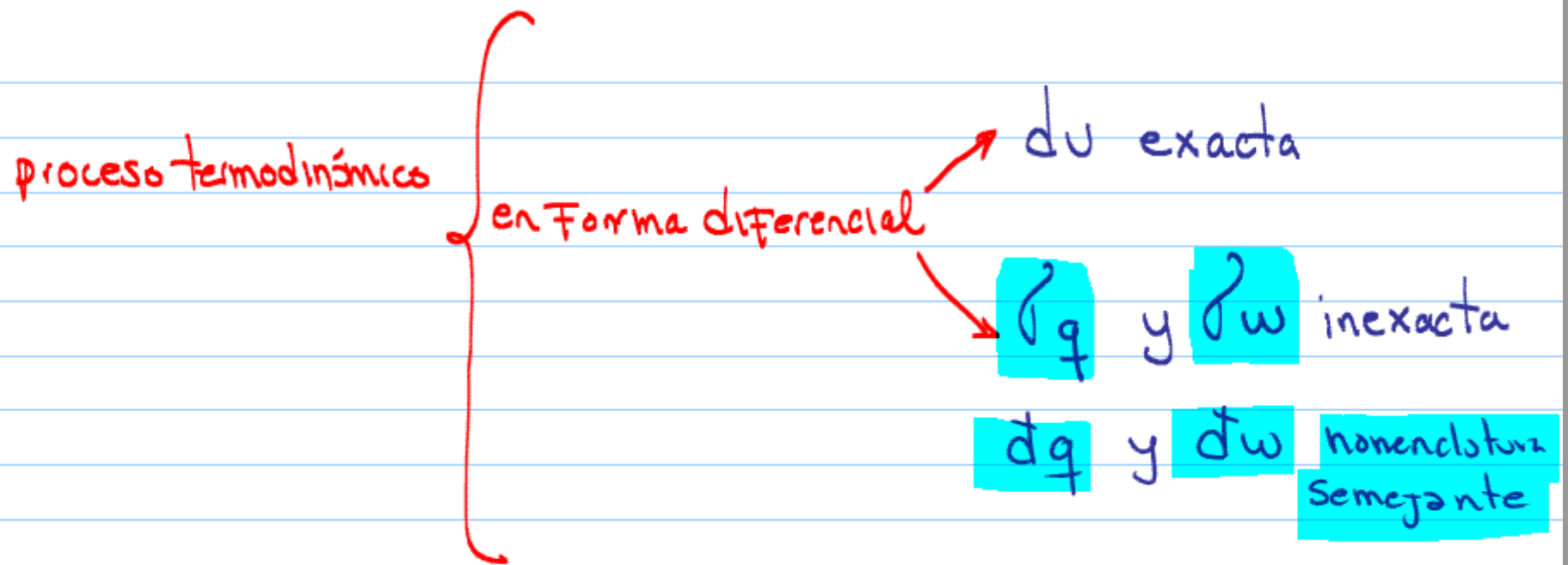
si se transforma intensiva

$$\bar{\Delta U} = \bar{C}_V \Delta T = \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right) (\text{K}) = \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \text{ intensiva}$$

proceso  
Termodinámico

Funciones de estado  $\Delta U$

Funciones de trayectoria  $q$  y  $w$



por lo tanto se puede hablar de la ley 0 de la Termodinámica  
(eq. Térmico)

Ley 1 de la Termodinámica (conservación de la energía)



por lo tanto la 1ra Ley Termodinámica queda así:

$$\Delta U = q - w$$

$$dU = \delta q - \delta w$$

$q$   $\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{ endotérmico } \text{alrededor} \rightarrow \text{sistema} \\ \ominus \text{ exotérmico } \text{sistema} \rightarrow \text{alrededores} \end{array} \right.$

$w$   $\left\{ \begin{array}{l} \oplus \text{ sistema} \rightarrow \text{alrededor (expansión)} \\ \ominus \text{ alrededor} \rightarrow \text{sistema (compresión)} \end{array} \right.$

## Primera Ley Termodinámica Sistemas Abiertos y Estáticos

$$\Delta U = q - w + \underbrace{E_{\text{entrada}} + E_{\text{salida}}}_{\text{Transferencia de masa}} - w_{\text{Fricción}}$$

de esta forma para sistemas abiertos y móviles

$$\Delta U = q - w + \underbrace{E_{\text{entrada}} + E_{\text{salida}}}_{\text{Transferencia de masa}} - w_{\text{Fricción}} + E_c + E_p$$

Profundizando  $\Delta U$

en forma diferencial

$$du = dq - dw \quad \text{aquí } u = f(q, w)$$

en forma integrada de acuerdo al experimento Joule

$$\Delta u = n \bar{c}_v \Delta T$$

en forma diferencial  $du = n \bar{c}_v dt$

$\bar{C}_v$  capacidad calorífica a volumen constante se relaciona con  $R$

$$\bar{C}_v \left( \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right) \text{ ó } \left( \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right)$$

$$R \left( \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right) \text{ ó } \left( \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right)$$

$$\left. \begin{array}{l} \bar{C}_v \\ R \end{array} \right\} \text{ se pueden sumar}$$

por lo tanto

$$\bar{C}_v + R = \bar{C}_p \text{ capacidad calorífica a presión constante}$$

$$R = \bar{C}_p - \bar{C}_v \quad \text{Teorema de Mayer}$$

de esta forma se pueden calcular  $\bar{C}_p$  y  $\bar{C}_v$  dependiendo del tipo

de gas

Comprobando monoatómico  $\bar{C}_p = \bar{C}_v + R = 3/2R + 2/2R = 5/2R$

gas	monoatómico	diatómico	triatómico	Tetratómico
	(He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)	(CO, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )	(NH <sub>3</sub> )
$\bar{C}_p$	5/2R	7/2R	9/2R	11/2R
$\bar{C}_v$	3/2R	5/2R	7/2R	9/2R

## Entalpía función de estado (H)

si  $\Delta U = q_v$  calor a V constante

entonces

$$\Delta H = q_p \text{ calor a } p \text{ constante}$$

$$H = U + pV \text{ extensivo}$$

$$\bar{H} = \bar{U} + p\bar{V} \text{ intensivo}$$

Se puede obtener el cálculo de  $\Delta H$

$$\bar{H} = \bar{u} + p\bar{v}$$

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{u} + \Delta p\bar{v} \quad \text{si } \Delta p\bar{v} = R\Delta T$$

$$\text{si } \Delta\bar{u} = \bar{c}_v \Delta T$$

entonces

$$\Delta\bar{H} = \bar{c}_v \Delta T + R\Delta T$$

$$\Delta\bar{H} = (\bar{c}_v + R)\Delta T$$

$$\text{si } \bar{c}_v + R = \bar{c}_p$$

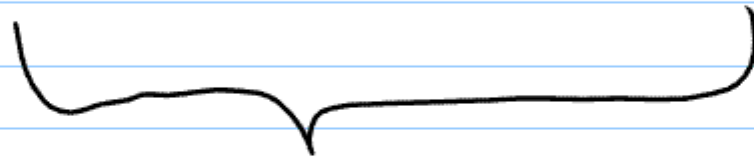
entonces

$$\Delta\bar{H} = \bar{c}_p \Delta T \quad \text{intensiva}$$

$$\Delta H = n \bar{c}_p \Delta T \quad \text{extensiva}$$

## Entropía Función de estado (S)

Segunda Ley Termodinámica



Reversibilidad

Reversible  $\Delta S = 0$

irreversible  $\Delta S \neq 0$

(Adiabáticos y politrópicos)

$\Delta S =$  cambio de entropía

grado de desorden

en forma diferencial.

$ds \geq \frac{dq}{T}$  desigualdad de Clausius

equilibrio  $\Delta S = 0$  ó  $ds = 0$

espontaneidad  $\Delta S > 0$

no espontáneo  $\Delta S < 0$



por lo tanto se pueden obtener las ecuaciones fundamentales de la Termodinámica

en forma diferencial

$$du = \delta q - \delta w \quad \text{si } \delta q = Tds \quad \text{si } \delta w = pdv$$

$$du = Tds - pdv \quad \text{primera ecuación fundamental (extensiva)}$$

$$d\bar{u} = Td\bar{s} - p d\bar{v} \quad \text{intensiva}$$

$$u = f(\bar{s}, \bar{v}) \quad d\bar{u} = \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \right)_{\bar{v}} d\bar{s} + \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}} \right)_{\bar{s}} d\bar{v}$$

$$\left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \right)_{\bar{v}} = T \quad \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}} \right)_{\bar{s}} = -p$$

por otro lado sí

$$\bar{H} = \bar{u} + p\bar{v}$$

$$d\bar{u} = Td\bar{s} - p d\bar{v} \text{ *aneglando*}$$

$$d(\bar{u} + p\bar{v}) = Td\bar{s} - p d\bar{v} + p d\bar{v} + \bar{v} dp$$

$$d\bar{H} = Td\bar{s} + \bar{v} dp \text{ Segunda ecuación fundamental}$$

$$\bar{H} = f(\bar{s}, p)$$

$$d\bar{H} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{s}}\right)_p d\bar{s} + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p}\right)_{\bar{s}} dp \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{s}}\right)_p = T \\ \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p}\right)_{\bar{s}} = \bar{v} \end{array} \right.$$

Tarea

Revisar proceso Isobórico ✓