TEMA 4

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

1. INTRODUCCIÓN

2. TRABAJO ADIABÁTICO

3. LEY DE CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA. ENERGÍA INTERNA

4. DEFINICIÓN TERMODINÁMICA DEL CALOR

5. BALANCE DE ENERGÍA DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO
   (FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL PRIMER PRINCIPIO)

6. APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO

REFERENCIAS

**** C. Fernández Pineda, S. Velasco Maíllo (Termodinámica) (2009):***
Capítulo 4: (Primer principio)

**** M.W. Zemansky y R.H. Dittman (Calor y Termodinámica):***
Capítulo 4: (Calor y primer principio de la Termodinámica)

**** J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica):***
Capítulo 3: (Primer principio de la Termodinámica)
Capítulo 4: (Calorimetría)

1. INTRODUCCIÓN

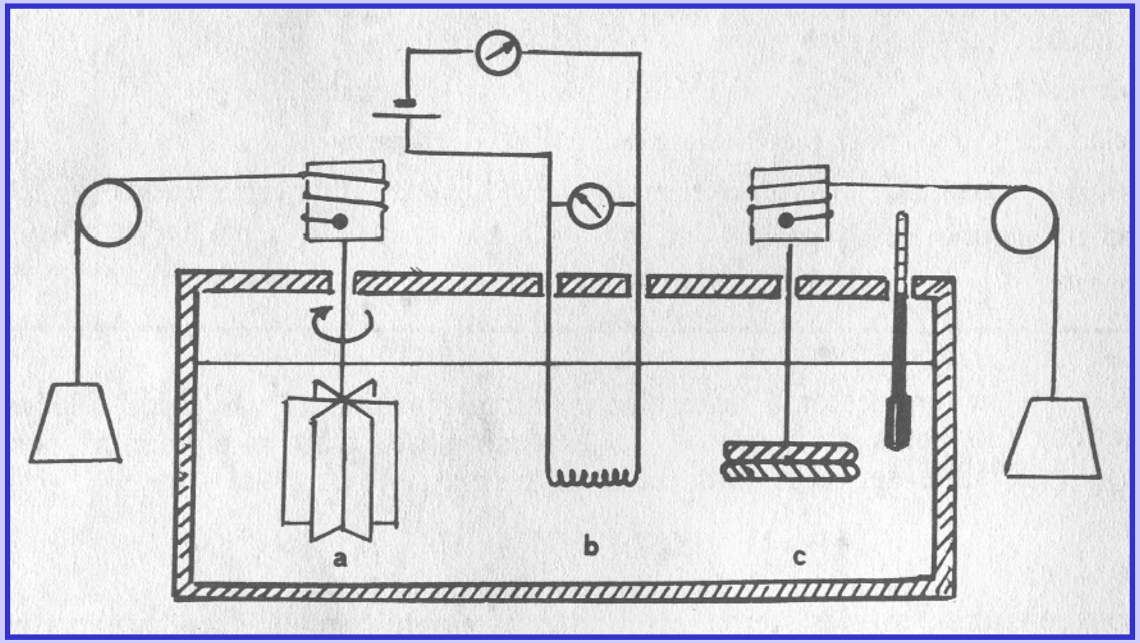
* ***Estructura formal de la Termodinámica*: (Dos postulados y tres Principios)**

- ***Primer Postulado*: (Principio General de la Termodinámica)**
- ***Segundo Postulado*: (Principio Cero)**

- ***Primer Principio*: (Principio de Conservación de la Energía)**
- ***Segundo Principio*: (Principio de Incremento de la Entropía)**
- ***Tercer Principio*: (Principio de Inaccesibilidad del Cero Absoluto)**

  - ***Tema 5*: Ecuaciones de estado**
  - ***Tema 6*: Ecuaciones de estado de gases**
  - ***Tema 7*: Calor**

2. TRABAJO ADIABÁTICO



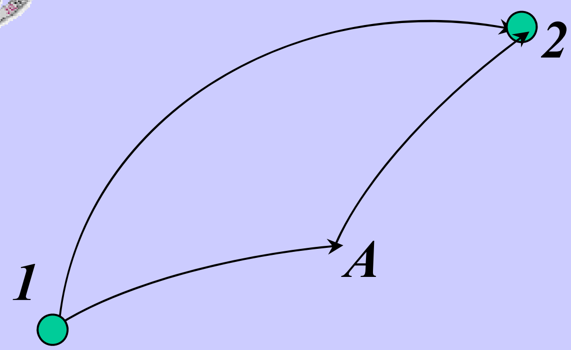
→ ***El trabajo realizado en los tres procesos (T_1 a T_2) es el mismo***

El trabajo total es el mismo en todos los procesos adiabáticos, que corresponden a los mismos estados de equilibrio inicial y final de un sistema

→ ***El trabajo adiabático es independiente de la trayectoria***

$$W_{ad} = F\left(X_2 X_1\right)$$

F: Una función del sistema que depende sólo del estado inicial y del estado final definidos por la serie de variables independientes X_1 y X_2, respectivamente.



$$W_{ad}\big)_{1A} = F\left(X_A X_1\right)$$
$$W_{ad}\big)_{A2} = F\left(X_2 X_A\right)$$

$$\Rightarrow W_{ad}\big)_{12} = F\left(X_A X_1\right) + F\left(X_2 X_A\right) = F\left(X_2 X_1\right)$$

$$F\left(X_A X_1\right) = U(X_A) - U(X_1)$$
$$F\left(X_2 X_A\right) = U(X_2) - U(X_A)$$

$$\Rightarrow F\left(X_2 X_1\right) = U(X_2) - U(X_1)$$

$$\boxed{W_{ad}\big)_{12} = U_2 - U_1}$$

→ ***Función de trabajo adiabático***

→ ***Energía interna***

⇒ Enunciado previo del Primer Principio

Si un sistema está obligado a pasar de un estado inicial (i) a otro final (f), utilizando solamente transformaciones adiabáticas, el trabajo (W) realizado es el mismo para todos los procesos adiabáticos que unen los dos estados

Existe una función de estado llamada Energía Interna,
$U=U(A,a)$:
$U_f - U_i = W_{i\to f}$ ***(adiabático)***
$dU = dW_{ad}$ ***(adiabático)***

Principio de Conservación de la Energía

Definición de Calor (Q)
$\Delta U = Q + W$
$dU = \delta Q + \delta W$

3. LEY DE CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA: ENERGIA INTERNA

Variación experimentada por la energía del sistema: $\Delta U = U_f - U_i$

U: **Función diferencial total**
(*A*,*a*): variables de estado

$\rightarrow$ ***U=U(A,a)***

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_a dA + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_A da$$

Condición de Schwartz:

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial A \partial a}\right)_{a,A} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial a \partial A}\right)_{A,a}}$$

P.j.: Sistema hidrostático *U*(*T*,*V*):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV$$

***U=U*(*P*,*V*):**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P} dV$$

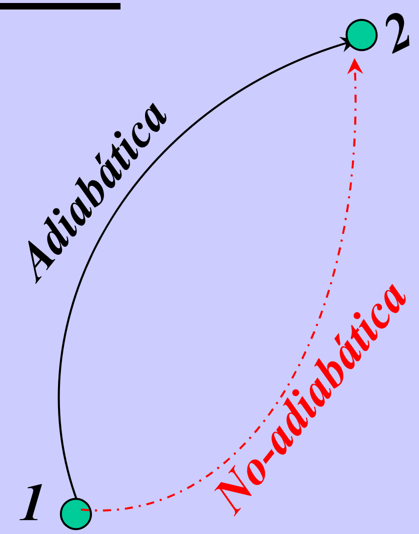
$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P}$$

4. DEFINICIÓN TERMODINÁMICA DEL CALOR

* *Proceso adiabático: Trabajo desarrollado* $\leftrightarrow \Delta U = U_2 - U_1$

* *Proceso no adiabático: Trabajo desarrollado* $\not\leftrightarrow \Delta U = U_2 - U_1$

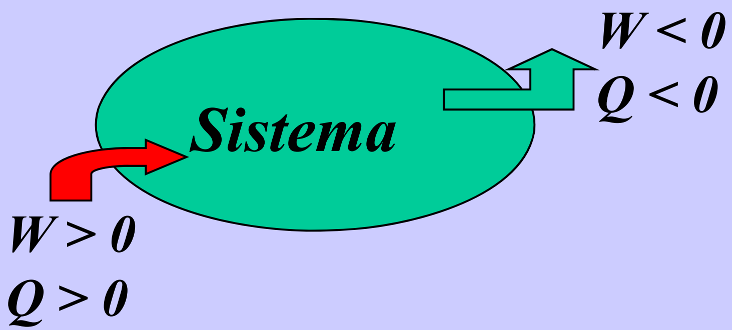
$\Rightarrow$ *Intercambio de energía por medios diferentes al del trabajo*



Calor [*M. Born en un artículo publicado en Physik 22 (1921) 218*]

$\boxed{W \neq W_{ad}}$ $\boxed{W \neq U_2 - U_1}$

$$\boxed{W_{ad} - W = Q}$$



Max Born (1882-1970)

** Aplicación a un resorte elástico:*

Un resorte elástico posee una longitud, l_0=80 cm, y una constante recuperadora, k=150 N. Para duplicar la longitud del resorte se procede de las dos formas siguientes:

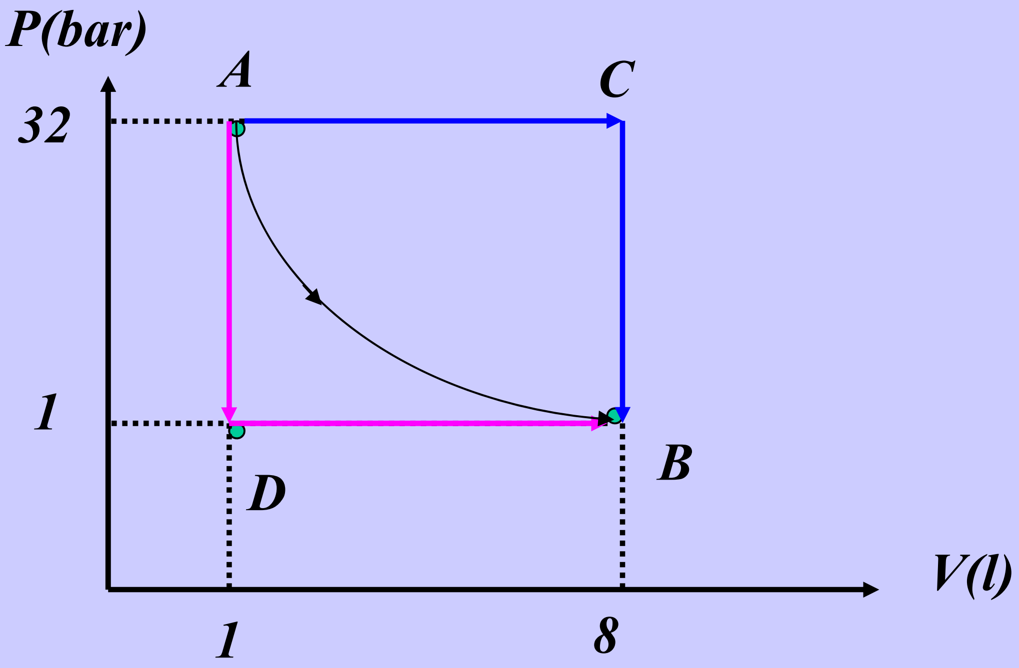
1- Adiabáticamente se le aplica una fuerza constante

2- Se carga el resorte cuasiestáticamente

Determinar el calor que debe intercambiar el resorte en el segundo caso para que sus estados inicial y final sean idénticos en ambos procesos.

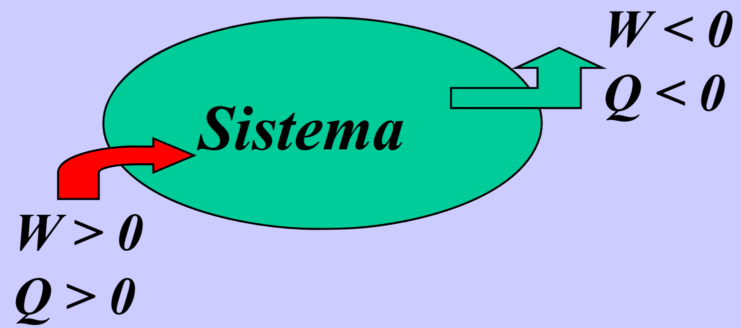
**** Cierto sistema hidrostático experimenta una disminución de 1500 J en su energía interna al ir de A a B por el camino adiabático de la Figura siguiente.***

¿ Cuál será el calor intercambiado con los alrededores cuando el sistema va da A a B por los caminos ADB o ACB?



5. BALANCE DE ENERGÍA DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO

$$\boxed{U_f - U_i = Q + W}$$



Formulación matemática del Primer Principio

$\boxed{W_{ad} - W = Q}$

$\boxed{W_{ad} >=< W}$

$\boxed{Q}$

$>0 \longrightarrow$ El sistema absorbe calor del medio

$<0 \longrightarrow$ El sistema cede calor al medio

$=0 \longrightarrow$ Proceso adiabático $W_{ad}=U_2-U_1$

* ***Primer Principio:*** $\Rightarrow$

1- El principio de **conservación de energía**

2- La existencia de la función **energía interna**

3- La definición de **calor** como una nueva forma de intercambio de energía

* ***Proceso infinitesimal:*** $\boxed{dU = \delta Q + \delta W}$

Nota: *Ni trabajo ni calor son funciones de estado → no admiten una función diferencial total (δW ; δQ)*

* **Magnitudes específicas (/m) (/número de moles):**

$$\boxed{du = \delta q + \delta w}$$

* **Ciclo termodinámico:**

$$\oint dU = 0$$

$$\boxed{U_f = U_i \Rightarrow Q = -W}$$

$$\rightarrow \oint \delta Q = Q$$

$$\rightarrow \oint \delta W = W$$

$$\Rightarrow Q = -W$$

El Primer Principio prohíbe la existencia de una máquina térmica que funcionando mediante ciclos proporcione más energía en forma de trabajo que calor que recibe ↔ "Móvil perpetuo de 1^{era} especie"

6. APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO

*** Modo general:** $dU = \delta Q + \sum Y_i dX_i$

*** Forma finita:** $U_2 - U_1 = Q + \sum \int Y_i dX_i$

Sistema	Primer principio	U es función de dos de las variables
PVT (hidrostático)	$dU=\delta Q - p\, dV$	P, V, T
Hilo metálico	$dU=\delta Q + f\, dl$	f, l, T
Torsión de un alambre	$dU=\delta Q + \mu\, d\theta$	μ, θ, T
Lámina superficial	$dU=\delta Q + \sigma\, dA$	σ, A, T
Pila eléctrica	$dU=\delta Q + \varepsilon\, dq$	ε, q, T
Sistema magnético	$dU=\delta Q + \mu_0 H\, dM$	H, M, T
Sistema compuesto	$dU=\delta Q + \sum Y_j\, dX_j$	Y_j, X_j, T

**** Un sólido que se mantiene a temperatura constante cumple la ecuación constitutiva:***

$$V = V_0\left[1 - k\left(P - P_0\right)\right]$$

donde $k = 6.51\ 10^{-7}\ bar^{-1}$.

Al estado inicial de equilibrio, definido por $V_0 = 1500\ cm^3$ y por $P_0 = 1\ bar$, se aplica adiabáticamente una presión exterior constante, $p_1 = 2500\ bar$, hasta alcanzar un estado de equilibrio final. Si se repite la operación entre los mismos estados de equilibrio aplicando ahora la presión cuasiestáticamente, determinar el calor que debe intercambiarse en el segundo proceso.