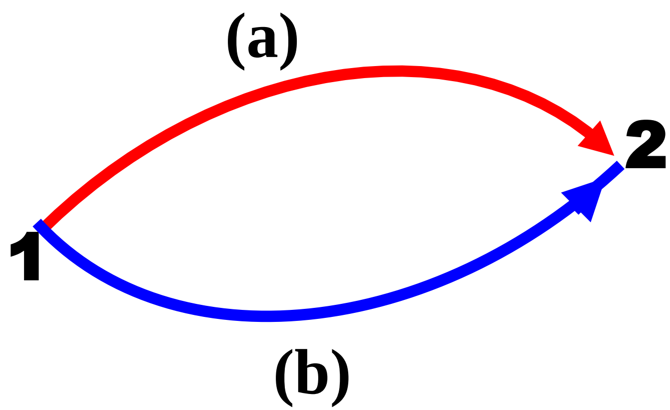
PRIMER PRINCIPIO

Sistemas cerrados

Energía total y Primera Ley



La energía total alcanzada por un sistema en una condición (1), con respecto a una condición (r), mediante un camino (a).*es:*

$$\Delta E_{1-2\,(a)} = Q_a - W_a$$

Y mediante un camino (b).*es:*

$$\Delta E_{1-2\,(b)} = Q_b - W_b$$

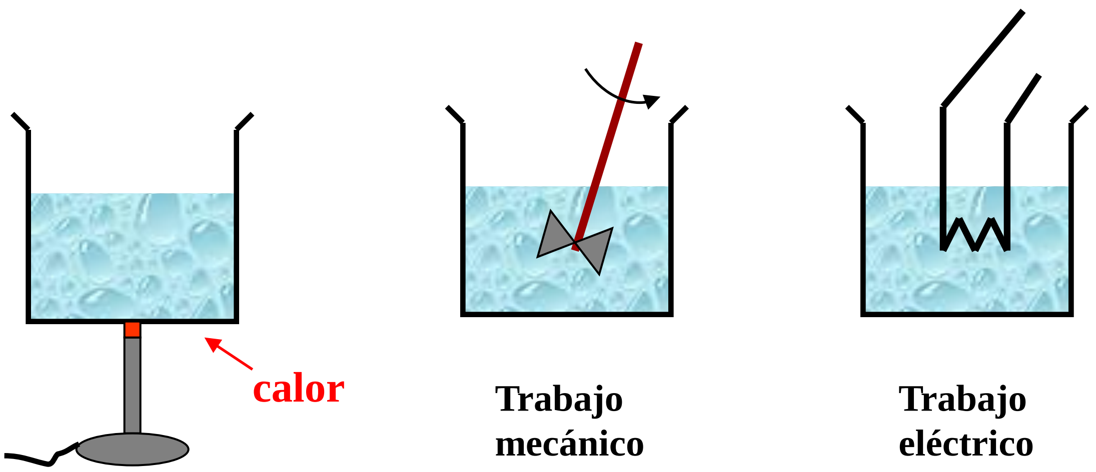
$$\Delta E_{1-2\,(a)} = E_{1-2\,(b)}$$

"La energía alcanzada por un sistema cerrado en una condición cualquiera(2) con respecto a una condición de referencia (1) es única"

PRIMER PRINCIPIO

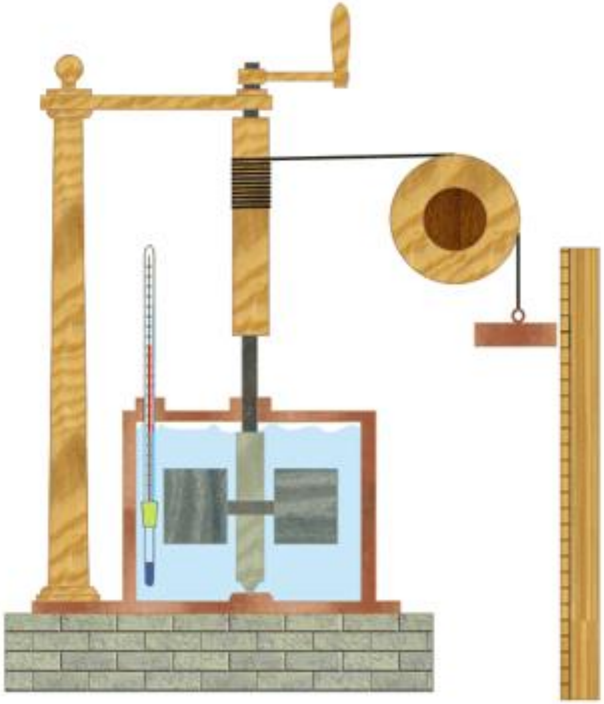
LA ENERGÍA DEL UNIVERSO SE CONSERVA

El calor y el trabajo son formas equivalentes de variar la energía de un sistema   Joule



(1818 - 1889)

Joule

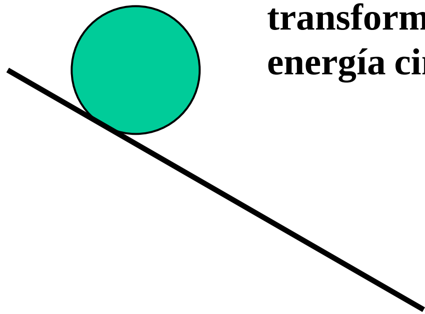


Consecuencia de la Primera Ley

- La variación de energía de un sistema, sólo depende de la condición inicial y final del mismo
- La energía alcanzada no depende de los cambios ocurridos o caminos, sino únicamente de las condiciones iniciales y finales

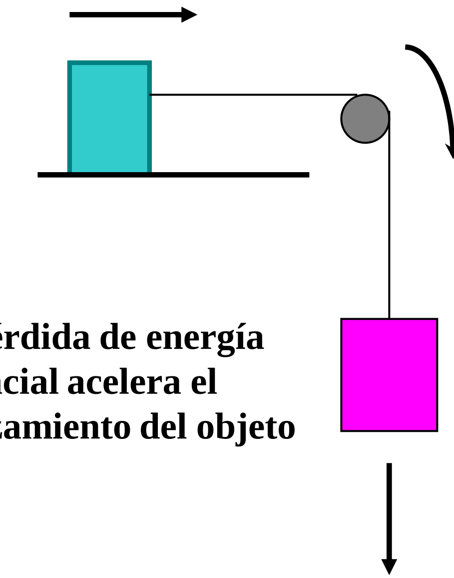
- ***A pesar que la esencia de la Primera Ley es la existencia de la propiedad energía total, se lo considera a menudo como el enunciado del "Principio de la conservación de la energía"***

LA ENERGÍA DEL UNIVERSO SE CONSERVA



La energía potencial se transforma en energía cinética

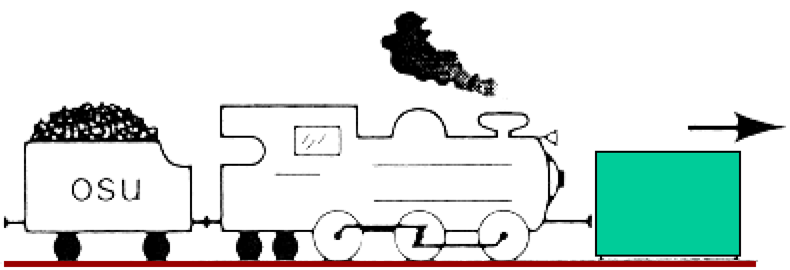
se acelera



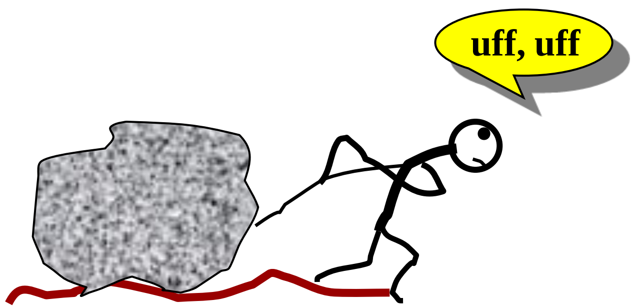
La pérdida de energía potencial acelera el deslizamiento del objeto

cae

energía química (carbón)
energía interna (agua líquida $\longrightarrow$ vapor de agua)
el vapor se expande $\longrightarrow$ Trabajo
energía cinética



Es imposible realizar un trabajo sin consumir una energía



W=F x

Distancia que se desplaza el objeto

Trabajo realizado por el hombre

Fuerza aplicada

Primer Principio
Expresión matemática

- **Para un sistema cerrado**

(de masa constante)

- la Primera Ley de la termodinámica se expresa matemáticamente por medio de:

$$dE_{\tau otal} = \delta Q - \delta W$$

La energía es una ***función de punto*** *(sólo depende del estado y no de cómo el sistema llegó a ese estado) y tiene* ***diferenciales exactas*** *designadas por el símbolo* ***d***

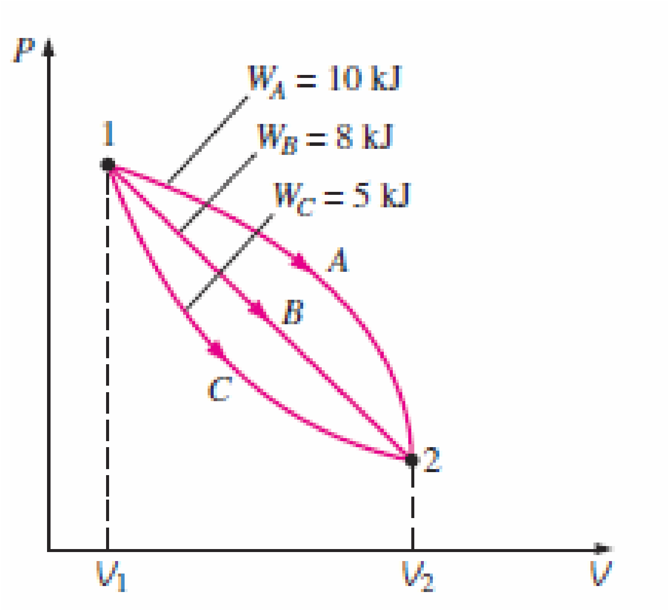
dE representa un *cambio* infinitesimal en el valor de *E* y la integración da una diferencia entre dos valores

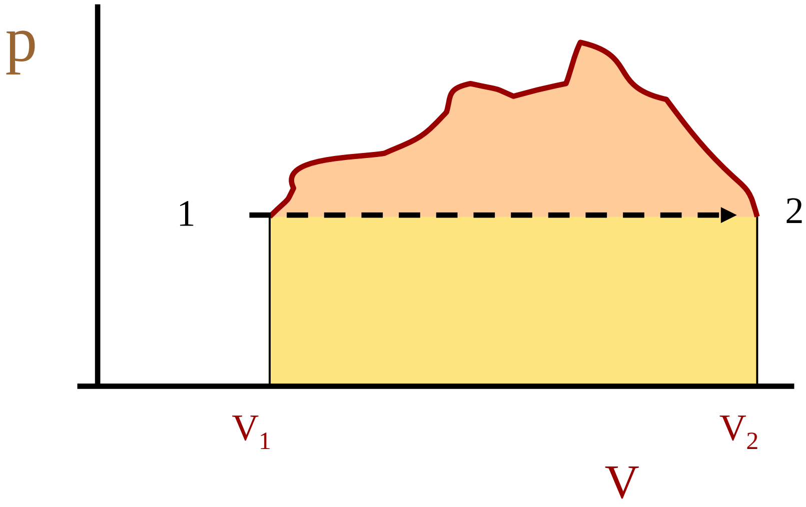
$$\int_{E_i}^{E_f} dE = E_f - E_i = \Delta E$$

El calor y el trabajo son ***funciones de trayectoria***
(sus magnitudes dependen de la trayectoria seguida durante un proceso , así como de los estados extremos).
Tienen ***diferenciales inexactas*** *designados por el símbolo* δ *que representa una cantidad infinitesimal y la integración da una cantidad finita*

$$\int \delta Q = Q \quad \text{y} \quad \int \delta W = W$$

El calor y el trabajo **no** son funciones de estado





Entre dos condiciones (i) y (f), si **Q** es el calor y **W** el trabajo intercambiado**:**

$$\mathbf{Q - W = E_f - E_i}$$

$$\mathbf{E_f - E_i = \mathit{\Delta E_T}}$$

ENERGÍA TOTAL

- ΔE_T *es el cambio* ***total*** *de energía del sistema*

$$\Delta E_T = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

- ΔE_c ***y*** ΔE_p *representa el cambio de la energía cinética y potencial externa del sistema.*
- ΔU *representa el cambio de la energía interna del sistema.*

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} m (V_f^2 - V_i^2)$$

$$\Delta E_p = m g \Delta Z$$

$$\Delta U = m (u_f - u_i)$$

$$Q - W = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

Si sólo cambia la energía interna U

$$Q - W = \Delta U$$

PRIMER PRINCIPIO

Energía = capacidad para hacer un cambio

$$E = U + E_{otras}$$

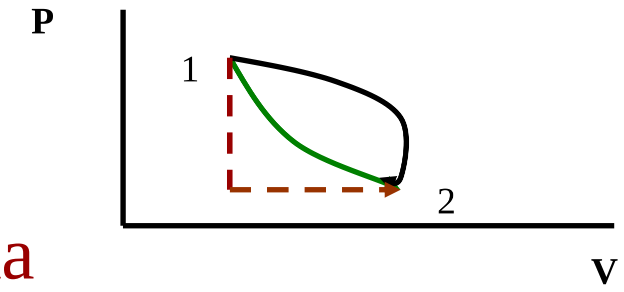
- La Energía Interna es función de Estado

$U \equiv f\,(T,P,V....)$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

- El calor y el trabajo son formas equivalentes

de variar la energía de un sistema

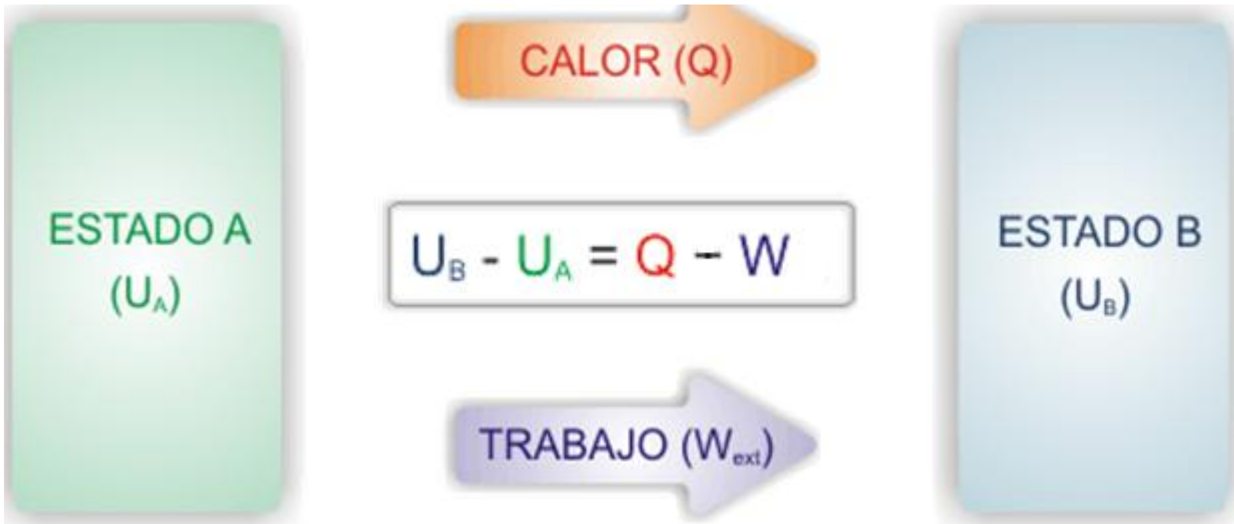


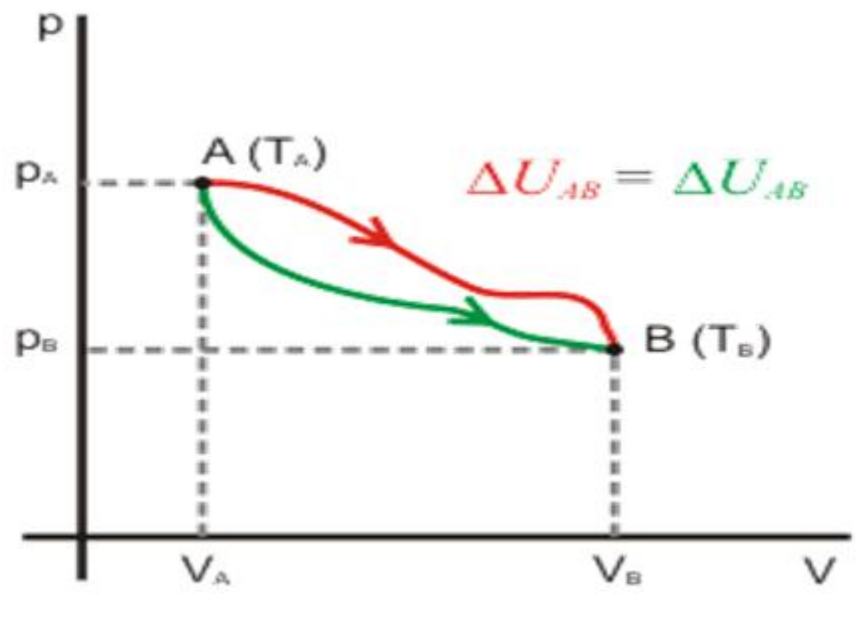
$$\boxed{\Delta E = Q - W}$$

En ausencia de Ec y Ep

$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

Cuando un sistema pasa de un cierto estado inicial A, a uno B, siendo su energía cinética y potencial nulas su energía interna varía.





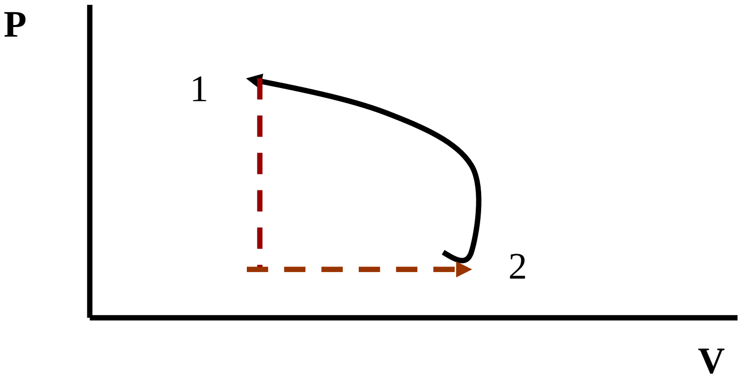
La aplicación del Primer Principio a un ciclo

$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

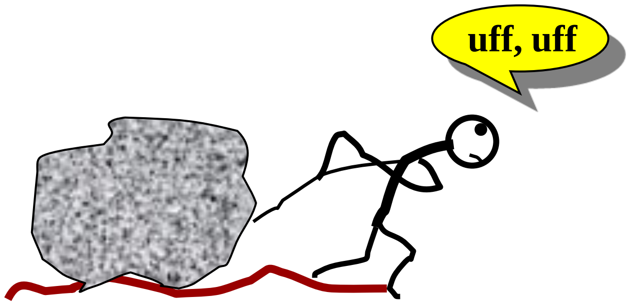
Es imposible hacer un trabajo sin consumir una energía equivalente

$$\Delta U_{CICLO} = 0$$

$$Q = W$$



Trabajo



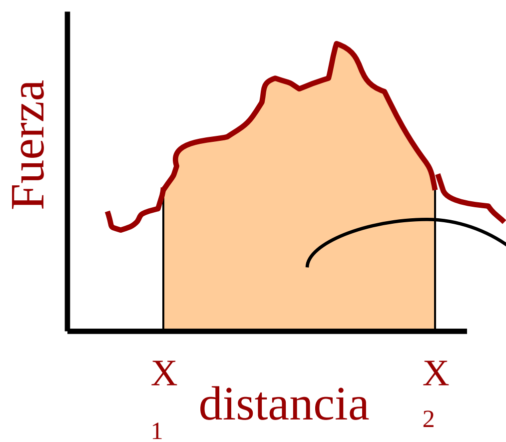
$W=F\ x$

Distancia que
se desplaza
el objeto

Trabajo realizado
por el hombre

Fuerza aplicada

Es imposible realizar un trabajo sin consumir una energía



$$W=\int_{X_1}^{X_2} F dx$$

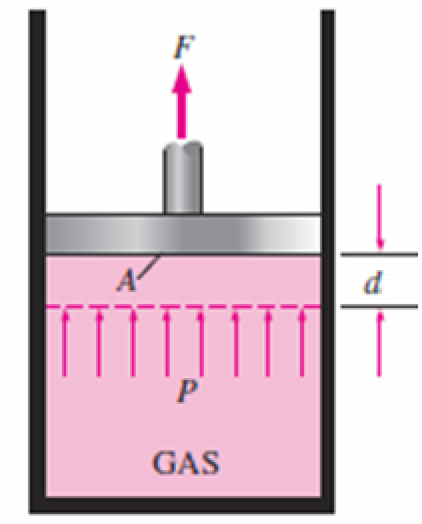
[N.m=J]

Trabajo=área

Trabajo de expansión

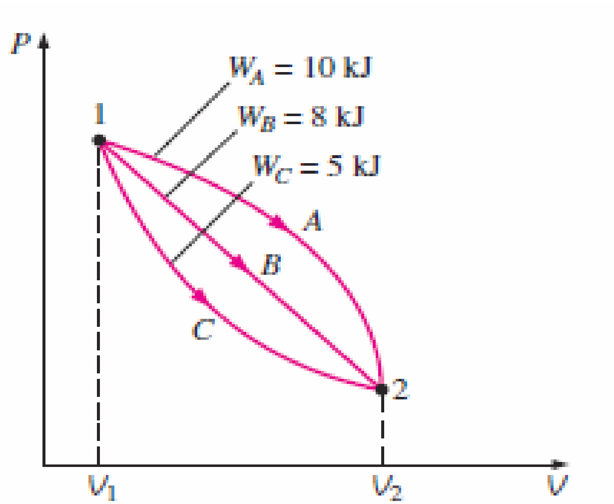
Es el trabajo que debido a una fuerza exterior , produce en el sistema una variación de volumen.

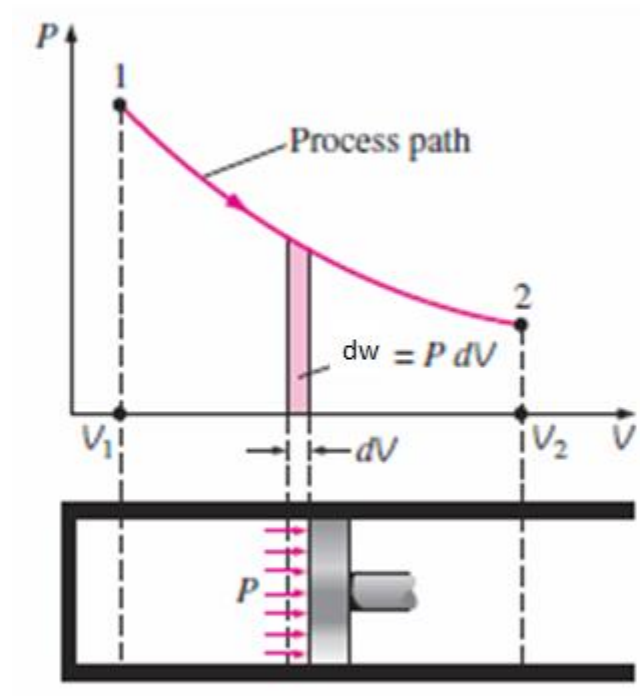
Trabajo de expansión cuasiestático



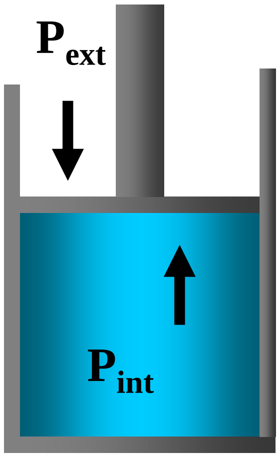
$$\delta W = F.d = P.A.d = P.dV$$

$$W_{\exp} = \int_1^2 P.dV$$

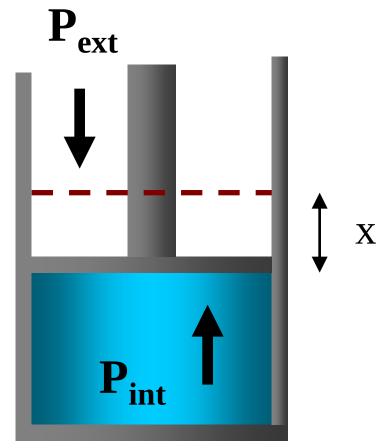




TRABAJO DE EXPANSIÓN



Equilibrio mecánico



$P_{ext} > P_{int}$

$$\left.\begin{aligned} w &= F_x dx \\ F_x &= P_{ext} A \end{aligned}\right\} \qquad W = P_{ext}\, dV$$

La capacidad calorífica es:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

En base a las mismas se definen los **calores específicos medios**

$$c = \frac{C}{m}$$

$$\delta Q = C dT$$

El calor específico, a volumen constante, C_v es:

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{v=cte.}$$

El calor específico, a presión constante, C_p es:

$$c_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_{p=cte.}$$

CALORES ESPECIFICOS
Función de la temperatura

du= cv (T) dT

dh= cp (T) dT

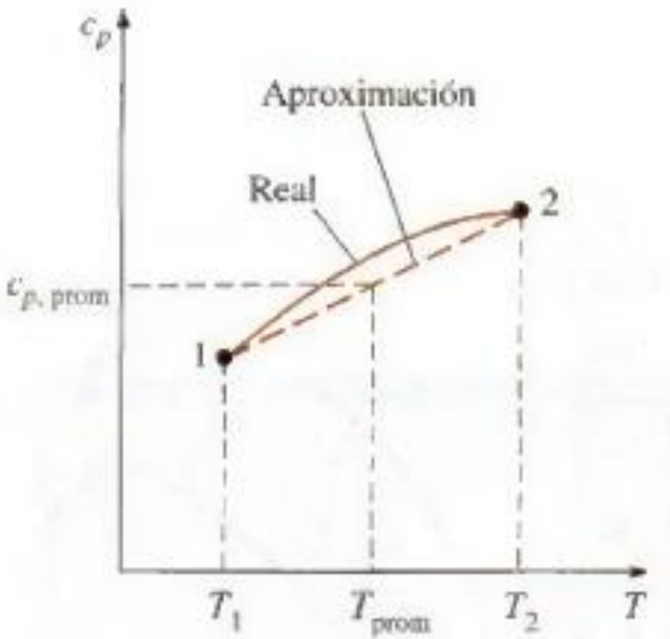
$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v(T)\, dT \qquad \text{(kJ/kg)}$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p(T)\, dT \qquad \text{(kJ/kg)}$$

Calores específicos
Tablas y valores promedios

AIRE

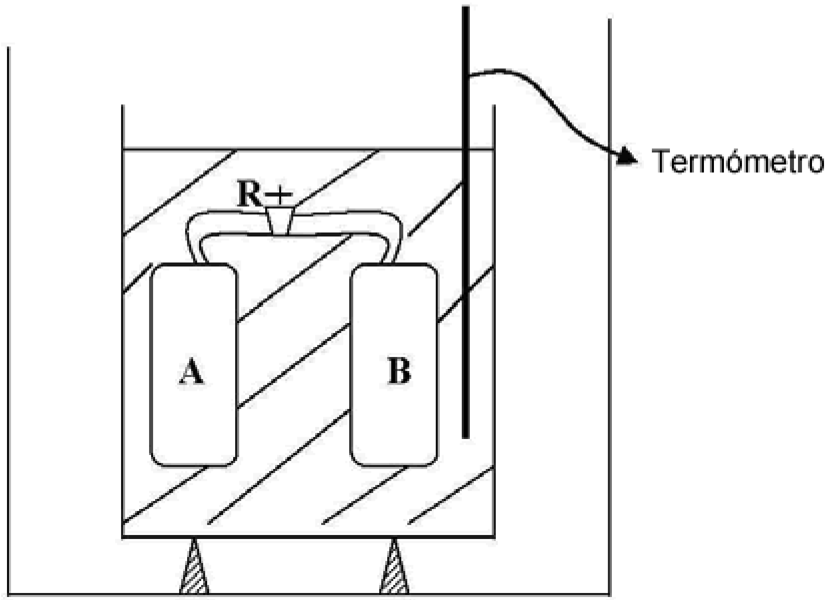
T, K	u, kJ/kg	h, kJ/kg
0	0	0
·	·	·
·	·	·
300	214.07	300.19
310	221.25	310.24
·	·	·
·	·	·



Calores específicos de gases ideales

1. Mediante los datos tabulados de u y h. Ésta es la forma más sencilla y exacta cuando están fácilmente disponibles las tablas.
2. Por medio de las relaciones c_v o c_p como una función de la temperatura para después llevar a cabo las integraciones. Esto es muy inconveniente para cálculos manuales, pero bastante deseable para cálculos por computadora. Los resultados obtenidos son muy exactos.
3. Con el empleo de calores específicos promedio. Esto es muy simple y de hecho muy conveniente cuando no se encuentran disponibles las tablas de propiedades. Los resultados que se obtienen son razonablemente exactos si el intervalo de temperatura no es muy grande.

Experiencia de Joule



$$Q = \Delta U + We$$

$$Q = 0.$$

$$W_{exp} = 0.$$

T permanece constante $dT = 0$ $\Rightarrow$ $\Delta U = 0$

La energía interna de un gas ideal no varia como resultado de una expansión libre .

$$U = f\,(T)$$

Energía interna en un gas ideal

- Si la energía interna de un gas ideal no depende de P ni de V, será sólo función de la temperatura T.

$$U=f\,(T)$$

- Esta conclusión tan importante, es otra forma de enunciar la Ley de Joule.

LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS

Si $u = f(T, \upsilon)$ *entonces la diferencial total de* u *es:*

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\upsilon dT + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T d\upsilon \qquad (1)$$

La primera derivada parcial se define como la capacidad térmica específica a volumen constante c_υ*. Esto es:*

$$c_\upsilon \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\upsilon \qquad (2)$$

El valor de c_υ *se mide experimentalmente y viene tabulado en muchas referencias. Ahora al sustituir la ecuación (2) en la ecuación (1):*

$$du = c_\upsilon\, dT + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T d\upsilon \qquad (3)$$

Esta es una relación importante para el cambio diferencial de la energía interna de una sustancia simple compresible.

LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS

Al igual que la energía interna, la entalpía no es directamente mensurable. Poniendo $h = f(T, P)$ *la diferencial total de h es:*

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \qquad (4)$$

La primera derivada parcial se define como la capacidad térmica específica a presión constante c_P. *Esto es:*

$$c_P \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \qquad (5)$$

El valor de c_P *se mide experimentalmente y viene tabulado. Al sustituir la ecuación (5) en la ecuación (4) se obtiene el cambio diferencial de la entalpía para una sustancia simple compresible:*

$$dh = c_P\, dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \qquad (6)$$

RELACIONES ENTRE LA ENERGÍA INTERNA, LA ENTALPÍA Y LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DE LOS GASES IDEALES

Para efectuar balances de energía apropiados en procesos en los que intervienen gases ideales es necesario evaluar cambios de la energía interna y la entalpía.

La variación de energía interna, du, para cualquier sustancia simple compresible viene dada por la ecuación (3):

$$du = c_\upsilon \, dT + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon} \right)_T d\upsilon \qquad (3)$$

El segundo coeficiente, $(\partial u / \partial \upsilon)_T$ *es aproximadamente cero a presiones bajas (experimentos de Joule* 1843).

Cuando se modela una sustancia como gas ideal, $(\partial u / \partial \upsilon)_T$ *puede tomarse como cero*

$$du = c_\upsilon \, dT \qquad (7)$$

RELACIONES ENTRE LA ENERGÍA INTERNA, LA ENTALPÍA Y LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DE LOS GASES IDEALES

Por tanto, la energía interna de un gas ideal, al contrario que la de los gases reales, es función sólo de la temperatura.

La ampliación de estos resultados a la función entalpía h resulta inmediata. Por definición:

$$h \equiv u + P\upsilon \tag{8}$$

$$dh = du + d\left(P\upsilon\right) \tag{9}$$

y para los gases ideales:

$$P\upsilon = RT / M \tag{10}$$

$$d\left(P\upsilon\right) = \left(R / M\right) dT \tag{11}$$

La variación de entalpía de un gas ideal queda entonces:

$$dh = du + \left(R / M\right) dT \tag{12}$$

La entalpía de un gas ideal es también función sólo de T.

RELACIONES ENTRE LA ENERGÍA INTERNA, LA ENTALPÍA Y LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DE LOS GASES IDEALES

Como $c_P \equiv (\partial h / \partial T)_P$ *los valores* c_P *de los gases ideales son función de la temperatura únicamente.*

Para evaluar la variación de entalpía de un gas ideal, se empieza con la ecuación (6), *que es una expresión general de* dh *para una sustancia simple compresible cualquiera:*

$$dh = c_P\, dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \qquad (6)$$

Como la entalpía de un gas ideal es únicamente función de la temperatura, la ecuación anterior se reduce a:

$$dh = c_P\, dT \qquad (13)$$

RELACIONES ENTRE LA ENERGÍA INTERNA, LA ENTALPÍA Y LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DE LOS GASES IDEALES

Para gases ideales, la integración de las ecuaciones (7) *y* (13) *para un proceso cualquiera conduce a:*

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_\upsilon \, dT \tag{14}$$

y

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_P \, dT \tag{15}$$

Estas dos ecuaciones no está restringido a procesos a volumen constante o a presión constante.

Sustituyendo las ecuaciones (7) *y* (13) *en la ecuación* (12), *se obtiene una relación entre* c_P *y* c_υ *para gases ideales:*

$$c_P \, dT = c_\upsilon \, dT + (R/M) \, dT \tag{16}$$

RELACIONES ENTRE LA ENERGÍA INTERNA, LA ENTALPÍA Y LAS CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DE LOS GASES IDEALES

Por tanto para gases ideales:

$$c_P - c_\upsilon = R/M \tag{17}$$

Cuando las capacidades térmicas específicas vienen dadas como valores molares, se tiene:

$$(c_P - c_\upsilon)M = R \tag{18}$$

$$c_P - c_\upsilon = R \tag{19}$$

Las capacidades térmicas específicas a presión constante y volumen constante de los gases en general son función de la presión y la temperatura. Las capacidades térmicas específicas de los gases a presiones muy bajas frecuentemente reciben el nombre de capacidades térmicas específicas de gas ideal o a presión cero.

RELACIONES ENTRE PROPIEDADES PARA SUSTANCIAS INCOMPRESIBLES

Tomando como base la superficie $P\upsilon T$ *de las sustancias simples compresibles, se tiene que para muchos sólidos y líquidos existen amplias zonas de la superficie* $P\upsilon T$ *de los estados de equilibrio en las que la variación del volumen específico resulta despreciable. Se puede modelar para este caso:*

$$\upsilon = constante \qquad o \qquad \rho = constante \tag{20}$$

El trabajo en la frontera o trabajo PdV *asociado con el cambio de estado de una sustancia incompresible siempre es cero.*

La diferencial total de u *de una sustancia compresible:*

$$d\,u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{\upsilon} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_{T} d\upsilon = c_{\upsilon}\, dT + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_{T} d\upsilon \tag{3}$$

Para una sustancia incompresible, $d\upsilon = 0$.

RELACIONES ENTRE PROPIEDADES PARA SUSTANCIAS INCOMPRESIBLES

Para el modelo de sustancia simple incompresible se escribe:

$$d\,u = c_\upsilon\, dT \tag{21}$$

Es decir, la energía interna de una sustancia incompresible es función únicamente de la temperatura. Como resultado, se tiene que c_υ *de una sustancia incompresible es también función de la temperatura únicamente. Por tanto:*

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_\upsilon\, dT \tag{22}$$

Partiendo de la definición de la función entalpía $h = u + P\upsilon$, *se tiene que:*

$$dh = du + d\left(P\upsilon\right)$$

$$dh = du + \upsilon\, dP + P d\upsilon$$

RELACIONES ENTRE PROPIEDADES PARA SUSTANCIAS INCOMPRESIBLES

Para una sustancia incompresible, $d\upsilon = 0$. *Por tanto:*

$$dh = du + \upsilon\, dP$$

De ahí que la entalpía de una sustancia incompresible sea función de las dos variables, temperatura y presión. Combinando esta relación con la ecuación (21), *para una sustancia incompresible se encuentra que:*

$$dh = du + \upsilon\, dP = c_{\upsilon}\, dT + \upsilon\, dP \qquad (23)$$

Además, la diferencial total de h *viene dada por la ecuación* (6):

$$dh = c_p\, dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \qquad (6)$$

RELACIONES ENTRE PROPIEDADES PARA SUSTANCIAS INCOMPRESIBLES

La comparación de los términos en dT de las dos ecuaciones anteriores conduce a que $c_P = c_\upsilon$ para el caso de sustancias incompresibles y a su vez estas se pueden representar mediante el único símbolo de la capacidad térmica específica. De ahí que:

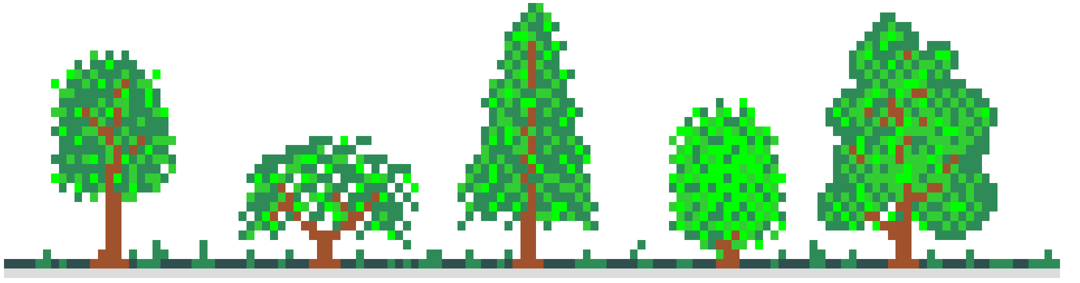
$$c_P = c_\upsilon = c \tag{24}$$

Se va a utilizar esta aproximación para evaluar Δu y Δh para el modelo incompresible.

Conservación de la masa

- *El contenido de la masa en un sistema aislado es constante.*
- *La masa se conserva*
- *La masa de un sistema cerrado es constante*

$$m = \text{constante}$$



FIN