

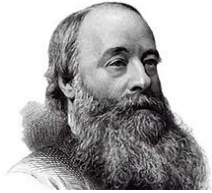
Termodinàmica Fonamental

Luis Carlos Pardo
planta 11 Despatx 11.61

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 3.- Experiment de Joule-Kelvin
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 3.- Experiment de Joule-Kelvin
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

1.- Expansió de Joule - Gay Loussac



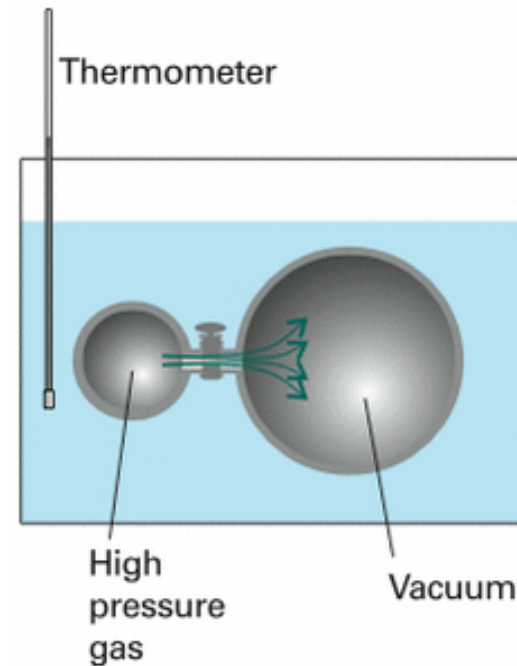
James Prescott Joule
1818-1889

L'energia interna d'un gas només depen de la seva temperatura
Per tant és constant si la seva temperatura és constant

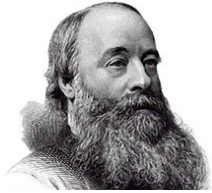
Experiment

- Mesurem la temperatura T_i
- Obrim la clau (expansió contra el buit)
- Esperem a l'equilibri termodinàmic
- mesurem la temperatura T_f

$$T_i = T_f$$



1.- Expansió de Joule - Gay Loussac



James Prescott Joule
1818-1889

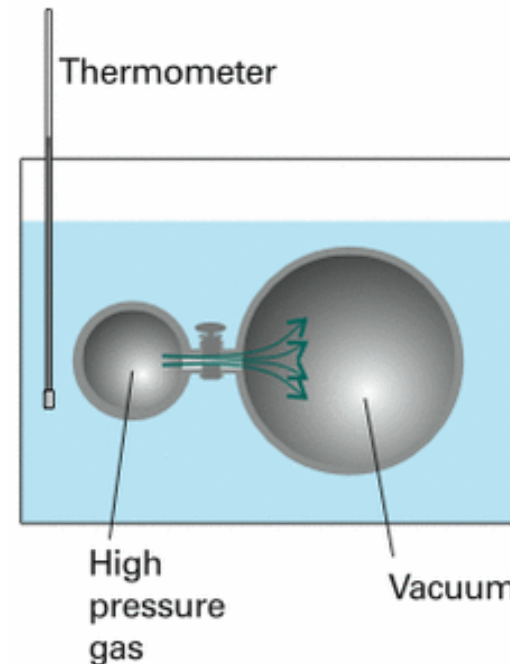
L'energia interna d'un gas només depen de la seva temperatura
Per tant és constant si la seva temperatura és constant

Per tant, si $T_i = T_f$

➤ L'aigua no ha rebut calor $Q=0$

⊕ ➤ El treball és nul ($W = P_{\text{ext}} \Delta V = 0$)

➤ $\Delta U = 0$ pel primer principi



L'energia interna per un gas ideal només depén de la seva temperatura

$$U = f(T)$$

1.- Expansió de Joule - Gay Loussac



James Prescott Joule
1818-1889

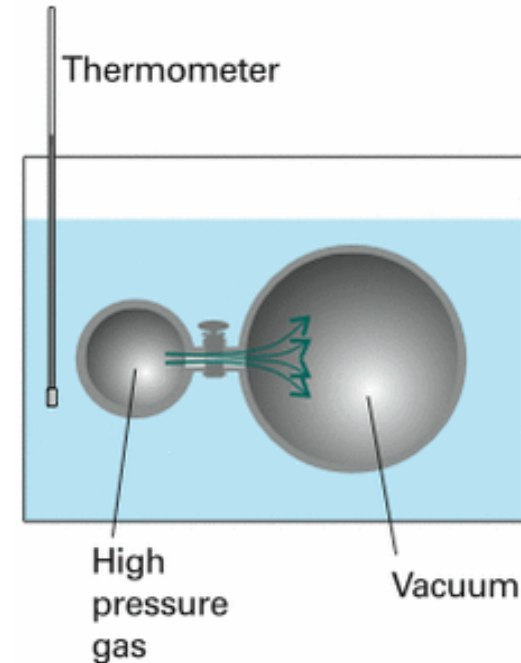
L'energia interna d'un gas només depen de la seva temperatura
Per tant és constant si la seva temperatura és constant

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$dU(P, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$$



- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Calor molar d'un gas ideal**
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 3.- Experiment de Joule-Kelvin
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

2.- Relació de Mayer per un g.i.



Julius von Mayer
1814-1878

Relació de Mayer generalitzada

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \alpha V$$

Per un gas ideal $U(T)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}$$

$$C_P = C_V + PV \frac{1}{T} = C_V + R$$

Relació de Mayer pel gas ideal

Ara entenem per que

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R$$



Julius von Mayer
1814-1878

GAS IDEAL!!!!!!

Relació de Mayer (C_p i C_v)

$$C_P = C_V + R$$

Relació de Mayer (C_x i C_v)

$$\frac{\delta Q}{dT} = C = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}$$

$$\frac{\delta Q}{dT} = C = C_V + P \frac{dV}{dT}$$

Dit d'una altra forma

$$dU = C_V dT + \cancel{f(v)}$$

$$dU = C_V dT$$

$$dH = C_P dT + \cancel{f(P)}$$

$$dH = C_P dT$$

GAS IDEAL!!!

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 3.- Experiment de Joule-Kelvin**
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_V/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

3.- Experiment de Joule - Kelvin

Experimental

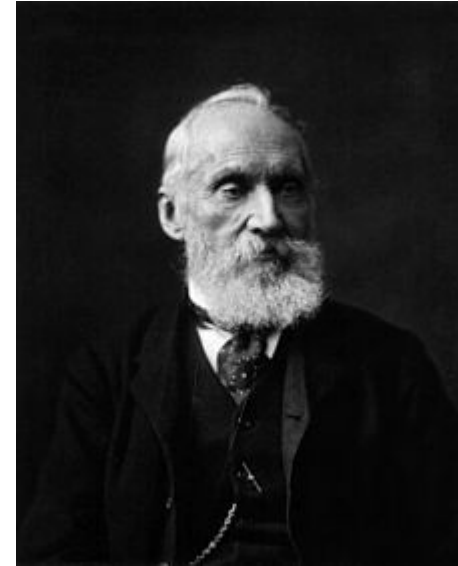


James Prescott Joule
1818-1889



Cascada de Sallanches

Teòric

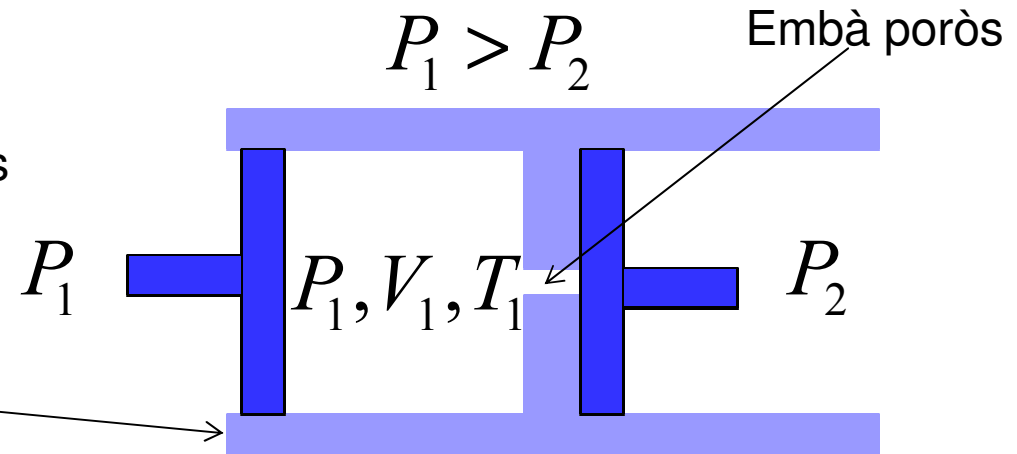


William Thomson
(Lord Kelvin)
1824-1907

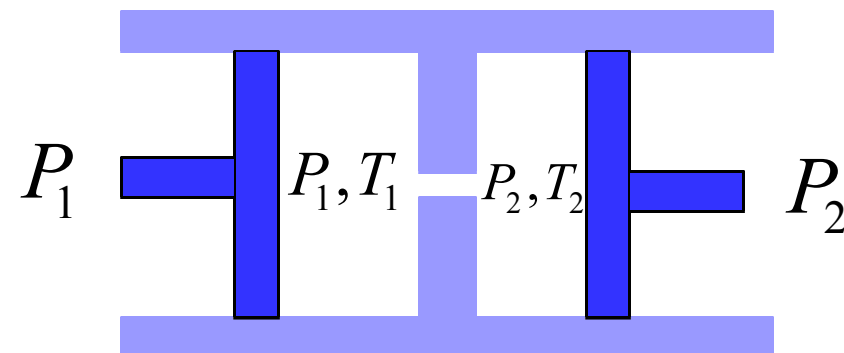
3.- Experiment de Joule - Kelvin

Joule i Thomson volien mesurar els canvis de temperatura en una expansió lliure

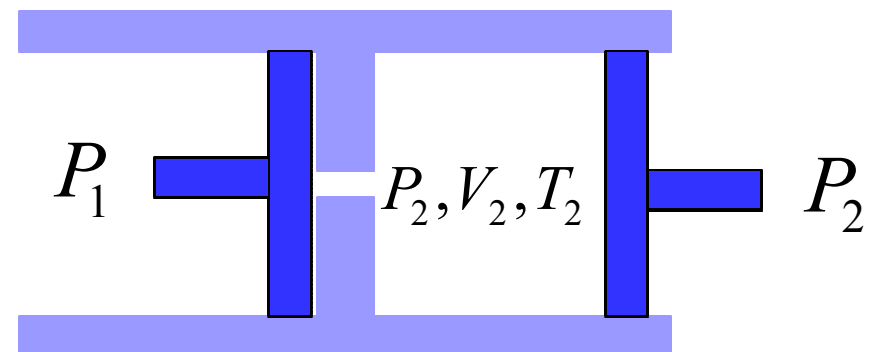
- Representem les presions externes per èmbols (a l'experiment real no existeixen!)
- Les parets son adiabàtiques



- Deixem passar el gas
- L'embà poròs evita que el gas guany energia cinètica

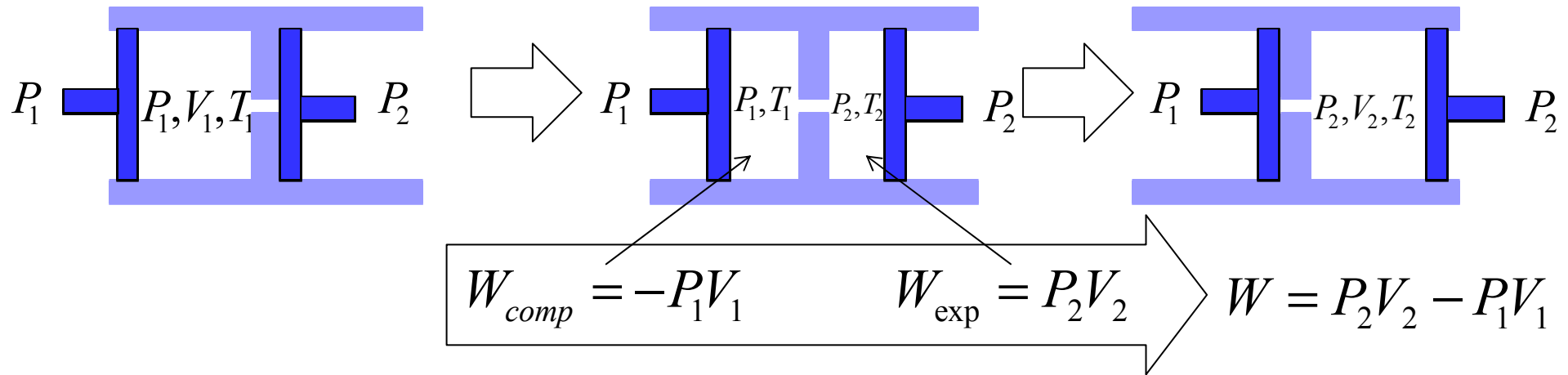


- Finalment tot el gas travessa l'embà poròs



3.- Experiment de Joule - Kelvin

$$P_1 > P_2$$



Aplicant el primer principi

$$\Delta U = \cancel{Q} - W = 0 - W$$

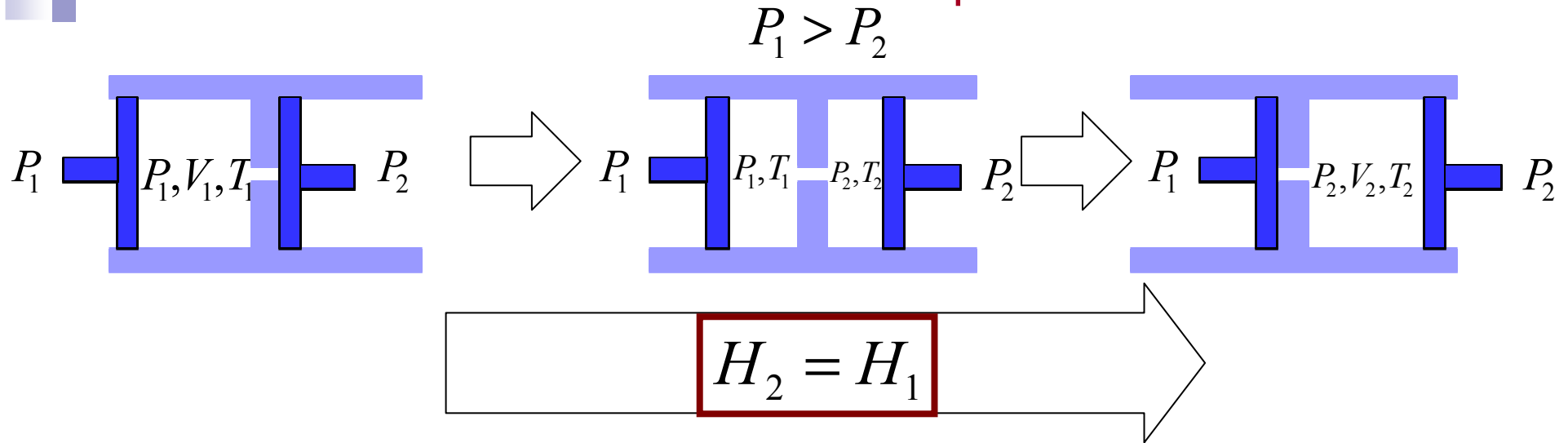
$$0 = W + \Delta U = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1$$

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

$$H_2 = H_1$$

L'entalpia al final és la mateixa que a l'inici,
però el procés no es produeix a entalpia constant

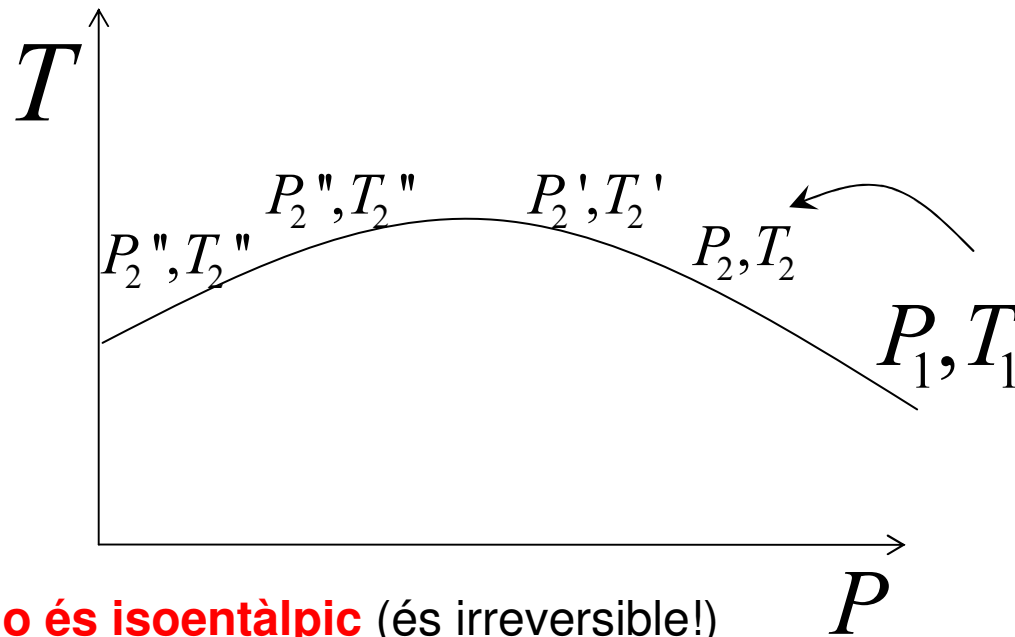
3.- Experiment de Joule - Kelvin



Repetim l'experiment des de P_1, T_1 i variem P_2 : Dibuixem una **isoentàlpica**

Definim el coeficient de Joule-Kelvin

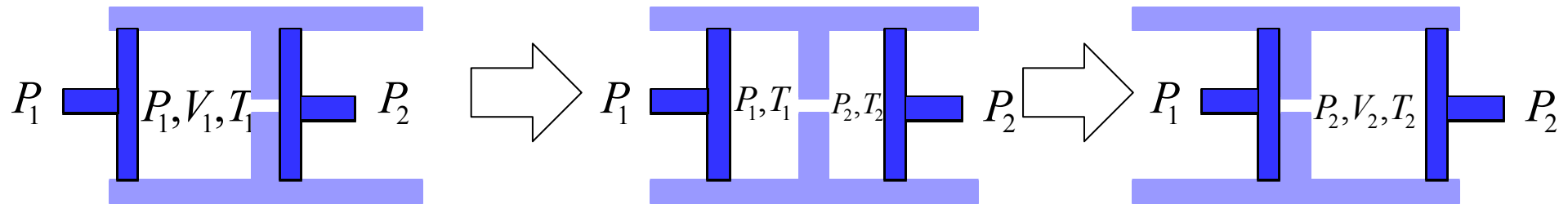
$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$



El procés, però, **no és isoentàlpic** (és irreversible!)

3.- Experiment de Joule - Kelvin

$$P_1 > P_2$$



$$H_2 = H_1$$

Per un gas ideal

$$T_2 = T_1 \longrightarrow P_2 V_2 = P_1 V_1$$

$$U_2 + \cancel{P_2 V_2} = U_1 + \cancel{P_1 V_1}$$

$$U_2 = U_1$$

L'energia interna i l'entalpia d'un gas ideal son funcions de la temperatura

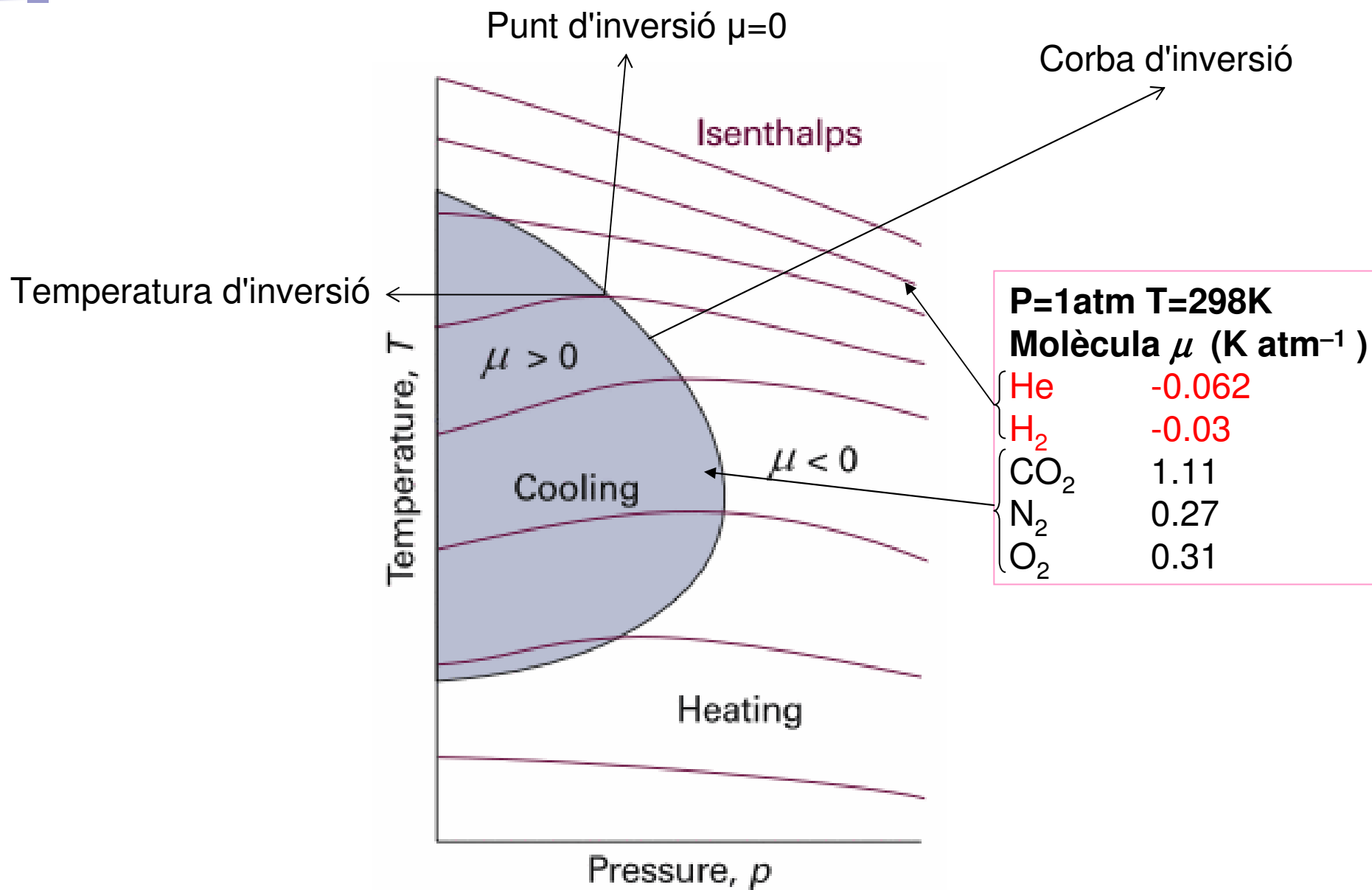
$$dH = n \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$

Si c_p és constant

$$H_2 - H_1 = n c_p (T_2 - T_1)$$

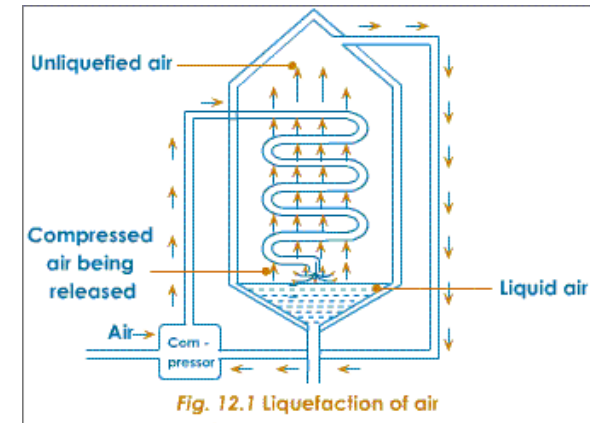
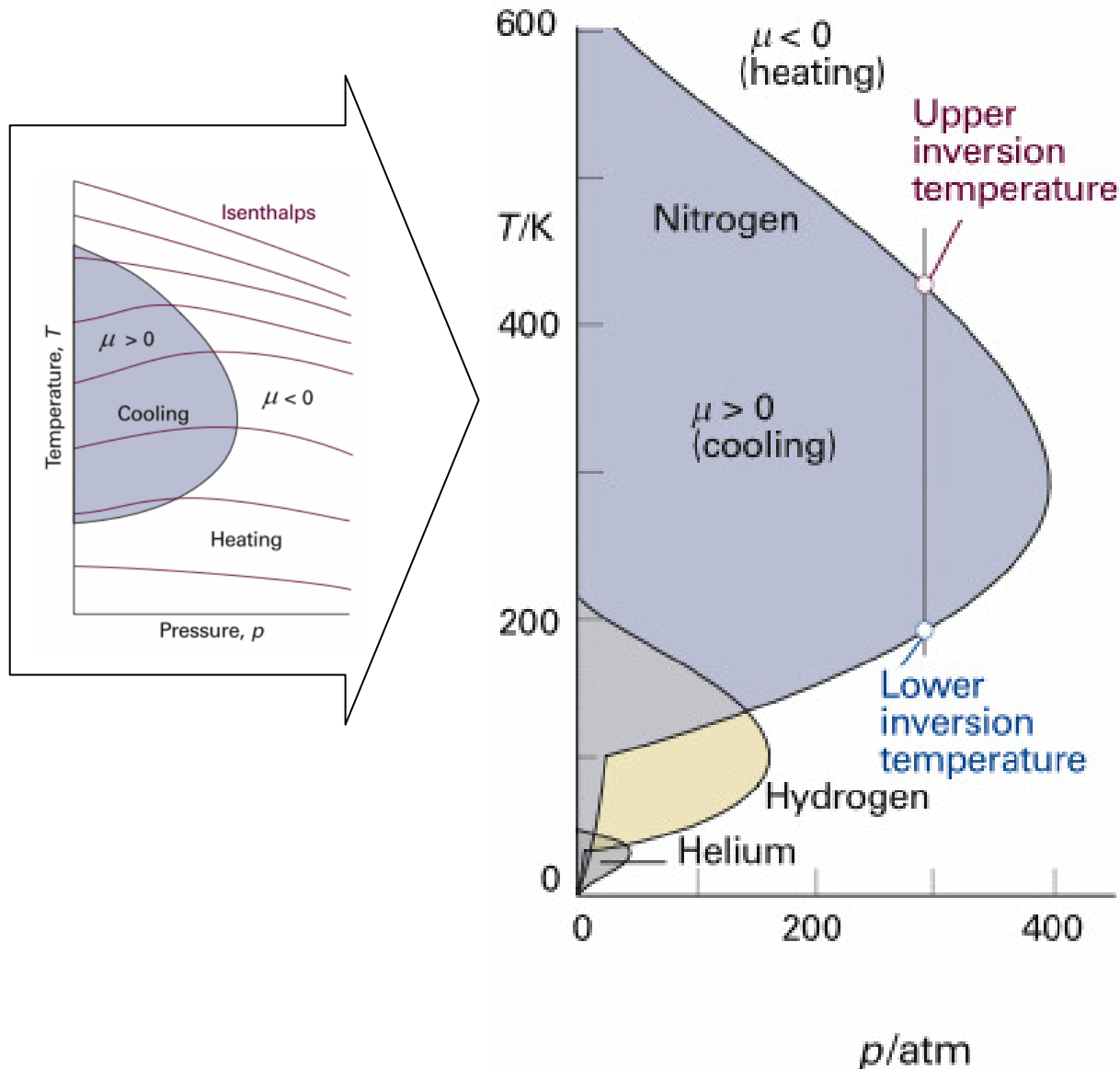
Per un gas ideal!!!!

3.- Experiment de Joule - Kelvin



3.- Experiment de Joule - Kelvin

Liquació de gasos de baix punt d'ebullició



- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Experiment de Joule-Kelvin
- 3.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal**
 - 4.1.- Transformacions isoterms**
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

ISOTERMA (reversible)

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
		$\Delta U = 0 = Q - W$ $Q = W$
$W = NRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta U = 0$ i també... $\Delta H = 0$	$Q = NRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

Irreversible en contacte amb una font

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
	$\Delta U = 0$	$Q = W$
$W = P_{ext} \Delta V$	$\Delta U = 0$	$Q = P_{ext} \Delta V$
contra el buit $W = P_{ext} \Delta V = 0$	$\Delta U = 0$	$Q = 0$



4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Experiment de Joule-Kelvin
- 3.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal**
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores**
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

ISOCORA (reversible)

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
		$\Delta U = Q - 0$ $Q = \Delta U$
$W = 0$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = nC_V \Delta T$

Irreversible a volum constant

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
		$Q = \Delta U$
$W = 0$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = nC_V \Delta T$




4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Experiment de Joule-Kelvin
- 3.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal**
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares**
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

ISOBARA (reversible)

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
	$\Delta U = Q - W$ $\Delta U = nC_p\Delta T - P\Delta V$	
$W = P\Delta V$	<div style="text-align: center;">  </div> $\Delta U = nC_v\Delta T$	$Q = nC_p\Delta T$

$$\begin{array}{c}
 V = \frac{nRT}{P} \\
 \downarrow \\
 \Delta U = nC_p\Delta T - P\Delta V = nC_p\Delta T - P\Delta \frac{nRT}{P} = nC_p\Delta T - \frac{PnR}{P}\Delta T
 \end{array}$$

$$\Delta U = nC_p\Delta T - nR\Delta T = (C_p - R)n\Delta T = nC_v\Delta T \quad \text{Uf!}$$

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

ISOBARA (reversible)

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
	$\Delta U = Q - W$	$Q = \Delta U$
$W = P\Delta V$	$\Delta U = nC_V\Delta T$	$Q = nC_P\Delta T$

Irreversible a pressió externa constant

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
		$\Delta U = Q - W$
$W = P_{ext}\Delta V$	$\Delta U = nC_V\Delta T$	$Q = \Delta U + P_{ext}\Delta V$



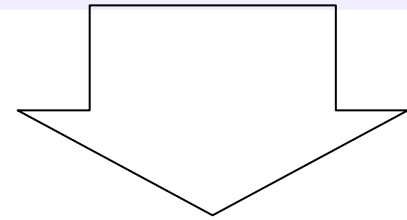
4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Experiment de Joule-Kelvin
- 3.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal**
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques**
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

ADIABÀTICA

treball (W)	Energia interna (U)	Calor (Q)
	$\Delta U = -W$	$Q = 0$
$W = -nC_V\Delta T^*$	$\Delta U = nC_V\Delta T$	$Q = 0$



$$\Delta T = -\frac{W}{nC_V}$$

Si el gas es comprimeix adiabàticament ($W < 0$),
el gas s'escalfa ($\Delta T > 0$)

Si el gas s'expansiona adiabàticament ($W > 0$),
el gas es refreda ($\Delta T < 0$)

*També ho podem expressar eliminant la temperatura, utilitzant l'equació d'estat de g.i.:

$$W = -nC_V\Delta T = -nC_V\Delta\left(\frac{PV}{nR}\right) = -\frac{C_V}{R}\Delta(PV) = \frac{C_V}{R}(P_iV_i - P_fV_f)$$

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

ADIABÀTICA i reversible

sempre

$$dU = -\delta W$$

adiabàtica $Q=0$

$$nC_V dT = -PdV$$

Gas ideal

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

gas ideal $PV=nRT$ (per tant rev.)

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

$$d(\ln T) = -(\gamma - 1)d(\ln V)$$

Relació de Mayer + definició de γ

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

C_p i C_v cte

$$\int d(\ln T) = -(\gamma - 1) \int d(\ln V)$$

Si C_p i C_v son constants

$$\ln T = \ln V^{1-\gamma} + K$$

$$\ln T - \ln V^{1-\gamma} = \ln \frac{T}{V^{1-\gamma}} = \ln TV^{\gamma-1} = K$$

Equacio per a les transformacions adiabàtiques

✓ reversibles

✓ per a un gas ideal

$$TV^{\gamma-1} = K$$

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

ADIABÀTICA reversible, per G.I., i $C_p C_v$ cte

$$TV^{\gamma-1} = K \quad PV^{\gamma} = K \quad T^{\gamma} P^{1-\gamma} = K$$

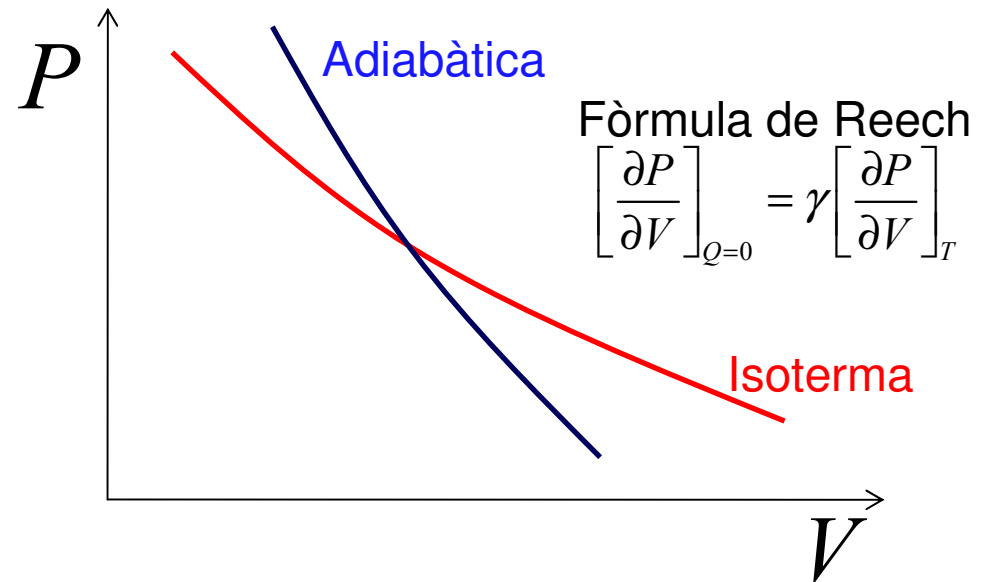
Comparació isoterms / adiabàtiques (G.I.)

Isoterma

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{K}{V} \quad \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T = -\frac{P}{V}$$

Adiabàtica*

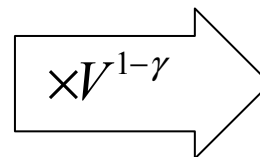
$$P = \frac{K}{V^{\gamma}} \quad \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_{Q=0} = -\gamma \frac{P}{V}$$



*Pendent per les adiabàtiques

$$d(PV^{\gamma}) = 0$$

$$V^{\gamma} dP + P\gamma V^{\gamma-1} dV = 0$$



$$VdP + P\gamma dV = 0$$



4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Experiment de Joule-Kelvin
- 3.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p ct)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
 - 4.5.- Taula resum

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

TREBALL per adiabàtiques reversible, per G.I., i C_p, C_v cte

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_1 V_1^\gamma \cdot V^{-\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] *$$

Donat que $1-\gamma < 0$

- Si $V_2 > V_1$ (expansió) ; $V_1 / V_2 < 1$; $W > 0$
- Si $V_2 < V_1$ (compressió) ; $V_1 / V_2 > 1$; $W < 0$

*Don't panic. Als problemes normalment (encara que no sempre!) utilitzarem:

$$Q = 0$$

$$\Delta U = Q - W = -W$$

$$W = -nc_V \Delta T$$

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

TREBALL per adiabàtiques irreversibles en contra de $P_{ext}=ct$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

~~$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$~~

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = P_2(V_2 - V_1) = P_2 V_2 - P_2 V_1 = nRT_2 - P_2 \frac{nRT_1}{P_1} = nR \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

A sobre podem calcular la temperatura final de l'expansió. A partir de la primera llei

~~$$\Delta U = Q - W = -W$$~~

$$\Delta U = nC_V (T_2 - T_1) \quad W = nR \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{C_V + R \frac{P_2}{P_1}}{C_V + R} \left\{ \begin{array}{l} P_1 > P_2 \rightarrow T_2 < T_1 \\ \text{Si s'expandeix es refreda} \end{array} \right.$$



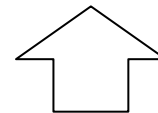
4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

- 1.- Expansió de Joule-Gay-Loussac
- 2.- Experiment de Joule-Kelvin
- 3.- Calor molar d'un gas ideal
 - 3.1.- Relació de Mayer
- 4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal
 - 4.1.- Transformacions isoterms
 - 4.2.- Transformacions isocores
 - 4.3.- Transformacions isobares
 - 4.4.- Transformacions adiabàtiques
 - 4.4.1.- Equació de les adiabàtiques reversibles (g.i. i C_v/C_p cl)
 - 4.4.2.- Treball en les transformacions adiabàtiques
- 4.5.- Taula resum

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

Processos reversibles pel gas ideal amb C_p i C_v cte

	W	U	Q
isocora	$W = 0$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = nC_V \Delta T$
isoterma	$W = NRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta U = 0$	$W = NRT \ln \frac{V_f}{V_i}$
adiabàtica	$W = \frac{PV_1^\gamma}{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$ $W = -nc_V \Delta T$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = 0$
isóbara	$W = P \Delta V$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = nC_P \Delta T$



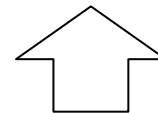
Funció d'estat!!!!

$$\Delta U = Q - W$$

4.- Transformacions termodinàmiques d'un gas ideal

Processos irreversibles pel gas ideal amb C_p i C_v cte

	W	U	Q
A volum constant	$W = 0$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = nC_V \Delta T$
En contacte amb una font tèrmica	Si és en contra de $P_{ext}=ct$ $W = P_{ext} \Delta V$	$\Delta U = 0$	Si és en contra de $P_{ext}=ct$ $Q = P_{ext} \Delta V$
adiabàtica	$W = -nC_V \Delta T$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = 0$
A pressió externa constant	$W = P_{ext} \Delta V$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$Q = \Delta U + P_{ext} \Delta V$



Funció d'estat!!!!

$$\Delta U = Q - W$$