



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Cambios en la energía interna de un sistema termodinámico

Apellidos, nombre	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	ETSIAMN (Universidad Politécnica de Valencia)



1 Resumen de las ideas clave

La energía interna (U) de los sistemas termodinámicos es una función de estado y por lo tanto depende del estado en que se encuentra el sistema (presión, volumen y temperatura). En este artículo docente vamos a partir de esta idea para, paso por paso, encontrar las ecuaciones que nos permitan describir esta dependencia, realizando todas las simplificaciones que sea posible hacer a lo largo de la deducción. Finalmente se alcanzarán conclusiones de amplia aplicación en la resolución de problemas básicos de termodinámica.

2 Introducción

En termodinámica se utiliza la palabra "sistema" para designar el objeto de estudio en cada caso. Para describir el estado de un sistema (en otras palabras, para poder decir cómo se encuentra un sistema) se debe conocer el valor de sus funciones de estado: su temperatura (T), presión (P), volumen (V), etc.

La energía interna (U) es una función de estado relacionada con el movimiento de las partículas que integran la materia^[1]. Esta energía interna puede variar en función de intercambios de calor o trabajo que a su vez tendrán lugar al variarse la temperatura, presión y volumen del sistema.

En este artículo docente vamos a deducir qué factores afectan a la energía interna de los sistemas, y prestaremos especial atención al caso concreto de los gases ideales.

3 Objetivos

Con la redacción del presente artículo docente, se pretende que el alumnado sea capaz de:

- Comprender cómo varía la energía interna de un sistema termodinámico por efecto de las variaciones de las condiciones en que se encuentra.
- Comprender por qué, en el caso concreto de un gas ideal, el efecto de las condiciones se ve simplificado de tal modo que solamente la temperatura tendrá efecto.

4 Desarrollo

La energía interna (U) es una función de estado. Como tal, depende del estado en que se encuentra el sistema, y es independiente del camino recorrido hasta llegar a ese estado. Por ese motivo, se puede afirmar que la energía interna de un sistema es función de su presión, temperatura y volumen, de tal modo que conociendo el valor de estas tres propiedades, el valor de U quedaría determinado.

En realidad, la idea anterior se podría simplificar, puesto que las propiedades P , T y V se relacionan entre sí a través de las ecuaciones de estado (en el caso de los gases ideales, esa ecuación es $PV=nRT$). Por lo tanto, una vez conocidas T y V , se



podría determinar el valor de P. Por ese motivo, se puede afirmar que U no depende de las tres propiedades sino solamente de T y V.

Habiendo aceptado que U depende de T y V, se puede escribir esta ecuación:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{ec 1})$$

En la que el primer sumando expresa la dependencia de U con la T, y el segundo la dependencia de U con el V.

¿Cómo varía U con la T cuando el V se mantiene constante?

Pensemos ahora en que tuviera lugar un proceso a V constante. Cumpliéndose esa condición, la ecuación 1 quedaría simplificada, puesto que el segundo sumando sería nulo. Se obtendría así la ecuación 2.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (\text{ec 2})$$

Por otro lado, también se cumplen las siguientes equivalencias:

$$dU = dq_v = mc_v dT = C_v dT \quad (\text{ec 3})$$

Donde q_v es el calor intercambiado a V constante, c_v es el calor específico a volumen constante y C_v es la capacidad calorífica a volumen constante.

Al comparar las ecuaciones 2 y 3, se puede concluir que la variación de U con T a V constante equivale a C_v . Por lo tanto, la ecuación 1 podría escribirse así:

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{ec 4})$$

¿Cómo varía U con el V cuando el T se mantiene constante?

Para hallar cómo varía U con V a T constante (o lo que es lo mismo: la derivada parcial que aparece en el segundo sumando en las ecuaciones 1 y 4) vamos a definir el denominado coeficiente de Joule.

El coeficiente de Joule se define como la variación de T con V a U constante (ecuación 5).

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \quad (\text{ec 5})$$

Para poder determinar el valor de μ_J , sería entonces necesario diseñar un experimento en el que se midiera la temperatura del sistema mientras que su volumen varía a U constante. Por este motivo, el experimento de Joule consiste en la medida de la variación de T que experimenta un gas al expandirse libremente en el vacío (proceso irreversible).

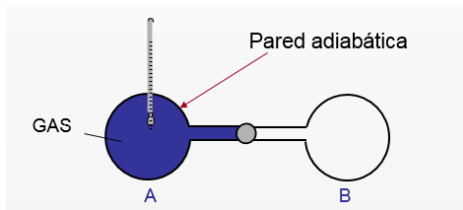


Figura 1: experimento de Joule [2]

Al inicio del experimento, el gas estaría contenido en el volumen A mientras que en el volumen B se ha hecho el vacío (figura 1). Una vez se abre la válvula central, el gas se expande para ocupar también el volumen B. Durante esa expansión se mide la variación de la temperatura del gas con el termómetro. Durante el experimento, la U del gas no varía puesto que no puede intercambiar calor con los alrededores (está rodeado de paredes adiabáticas) y no ejerce ningún tipo de trabajo (al expandirse no empuja nada, lo hace en el vacío). Al no haber intercambios de calor ni trabajo con los alrededores, la energía interna del sistema no puede variar.

En el caso concreto de los gases ideales, la expansión a U constante no conlleva ningún cambio en la temperatura, por lo que **el coeficiente de Joule de los gases ideales es 0** [3].

Una vez definido el coeficiente de Joule, se puede determinar el valor de la segunda derivada parcial de la ecuación 1 (figura 2).

$$\begin{array}{c}
 \text{Coef. de JOULE} \\
 \mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 0 = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U
 \end{array}
 \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -C_V \mu_J$$

Figura 2: obtención de la variación de U con el V a T constante a partir de μ_J

De este modo se concluye que la variación de U con el V cuando el T se mantiene constante equivale a $-C_V \mu_J$.

¿Cómo queda simplificada la ecuación inicial?

Una vez hallado el valor de las dos derivadas parciales de la ecuación 1, esta quedaría así:



$$dU = C_v dT - C_v \mu_J dV \quad (\text{ec } 6)$$

Ahora bien, en el caso concreto de que el sistema bajo estudio fuera un gas ideal, y puesto que en ese caso el coeficiente de Joule es nulo, la ecuación 6 quedaría aún más simplificada (ecuación 7):

$$dU = C_v dT \quad (\text{ec } 7)$$

¿Qué conclusiones se pueden extraer de esta deducción?

De esta deducción se pueden extraer estas **conclusiones** importantes:

1. En el caso de los gases ideales, U depende **exclusivamente** de la temperatura.
2. De lo anterior se deduce que un gas ideal que sufra un proceso isotérmico no experimentará **ninguna variación** en su energía interna ($\Delta U=0$)
3. En los casos en que ΔU no es nula, se puede calcular **integrando** la ecuación 7

5 Cierre

Con este artículo docente, hemos demostrado que en el caso de los gases ideales, U depende exclusivamente de la temperatura. Aunque estos conceptos abstractos requieren de un gran esfuerzo por parte del alumnado, se ha realizado la demostración paso por paso para favorecer el aprendizaje.

6 Bibliografía

- [1] TERMODINÁMICA QUÍMICA. Rodríguez, J.A., Ruiz, J.J., Urieta, J.S. Ed. Síntesis. 1999
- [2] FISICOQUÍMICA. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991
- [3] FISICOQUÍMICA. Metz, C.R. Ed. McGraw-Hill. Interamericana. 1991