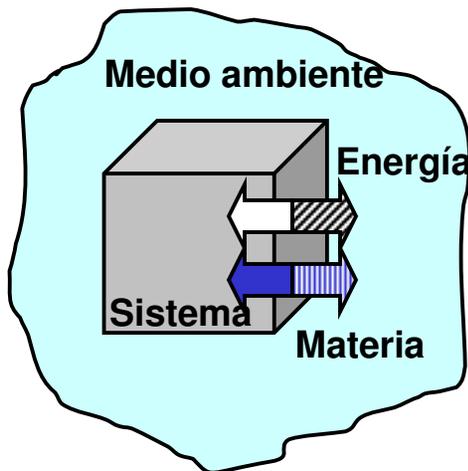
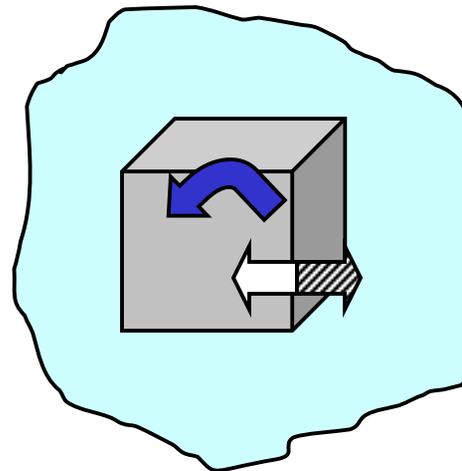


PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

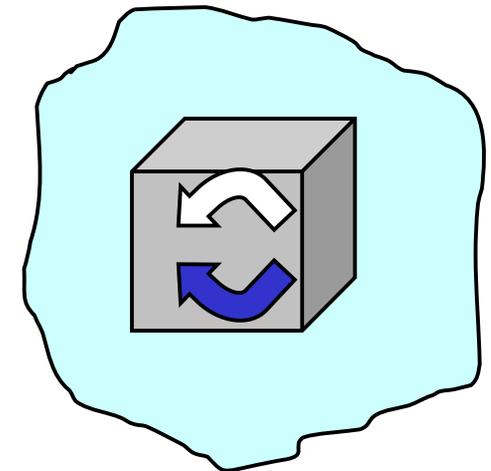
TERMODINÁMICA estudia la **transformación de la energía** de un sistema particular, y como es el **intercambio de energía** con el **medio** que lo rodea (*medio ambiente o universo*).



Sistema ABIERTO
(transfiere masa y energía)
Ej: motor a explosión,
célula biológica, etc.



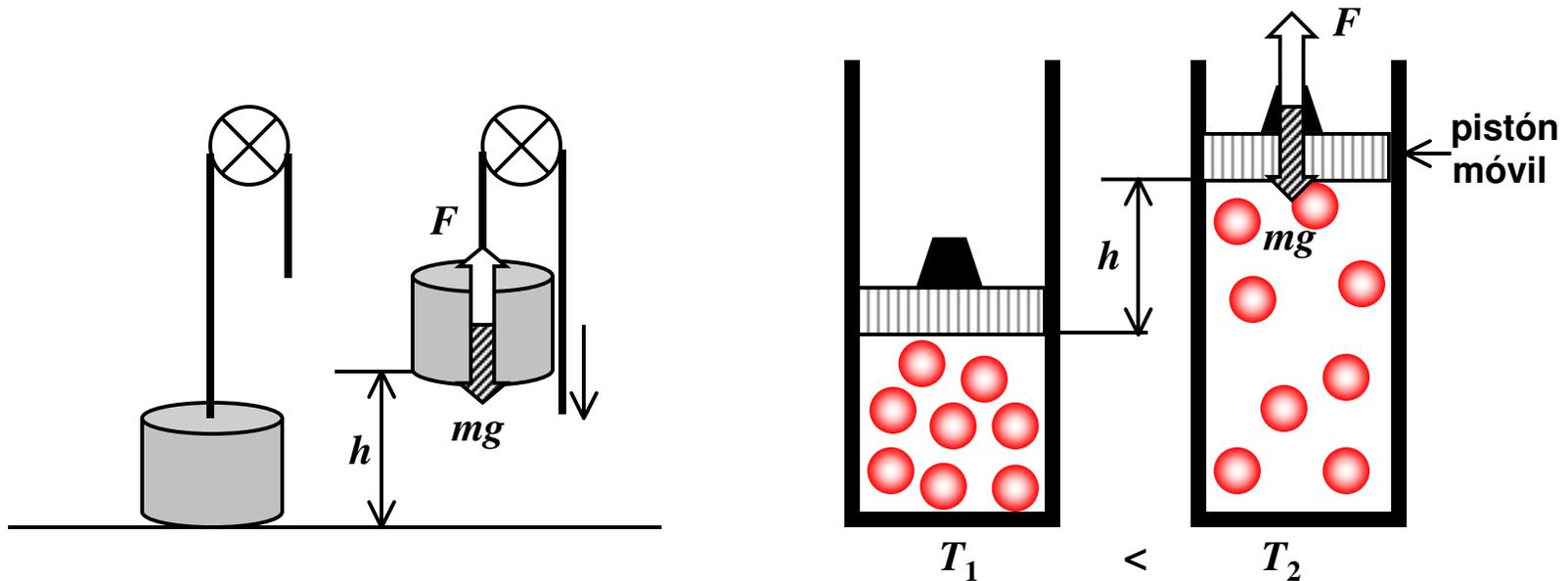
Sistema CERRADO
(transfiere SOLO energía)
Ej: pila, pistón conteniendo
un gas



Sistema AISLADO
(NO transfiere ni
masa y energía)
Ej: termo cerrado

TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA

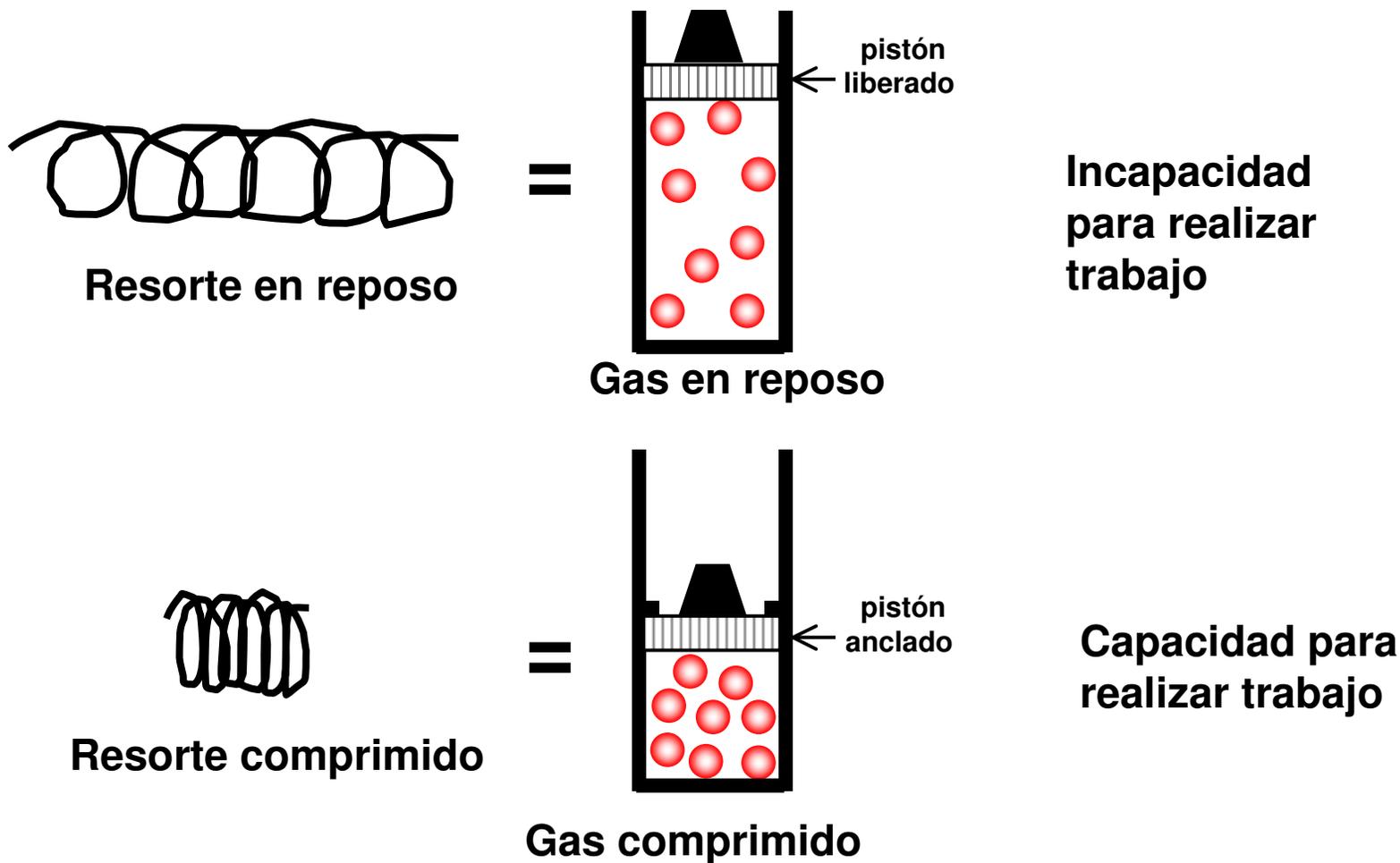
Se realiza **TRABAJO** cuando algún cuerpo es **desplazado** en dirección **opuesta** a la fuerza aplicada:



$$W = F \times h = mgh$$

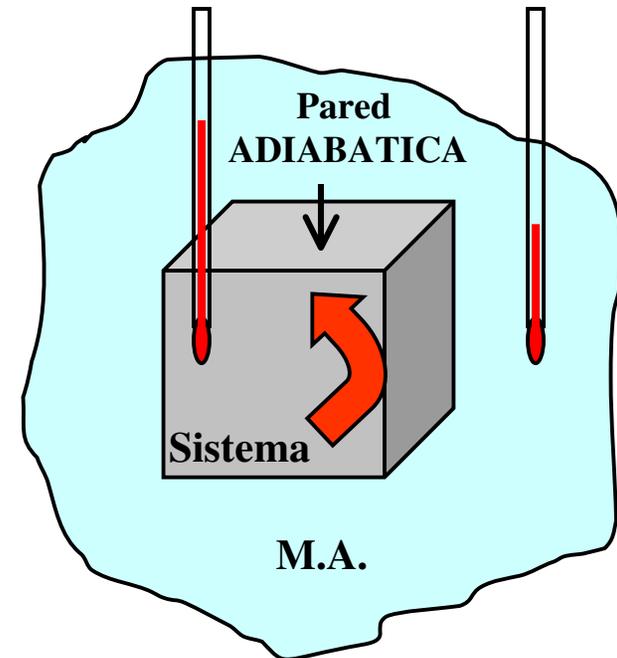
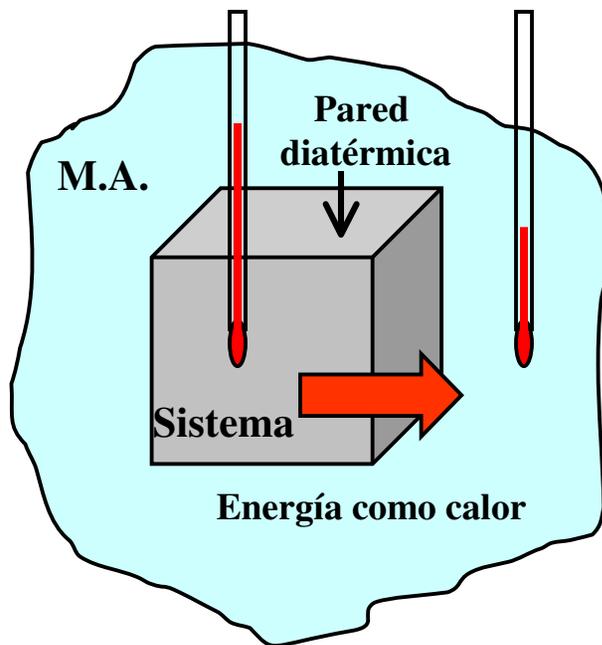
TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA

La **ENERGÍA** de un sistema es su **CAPACIDAD** de realizar **TRABAJO**



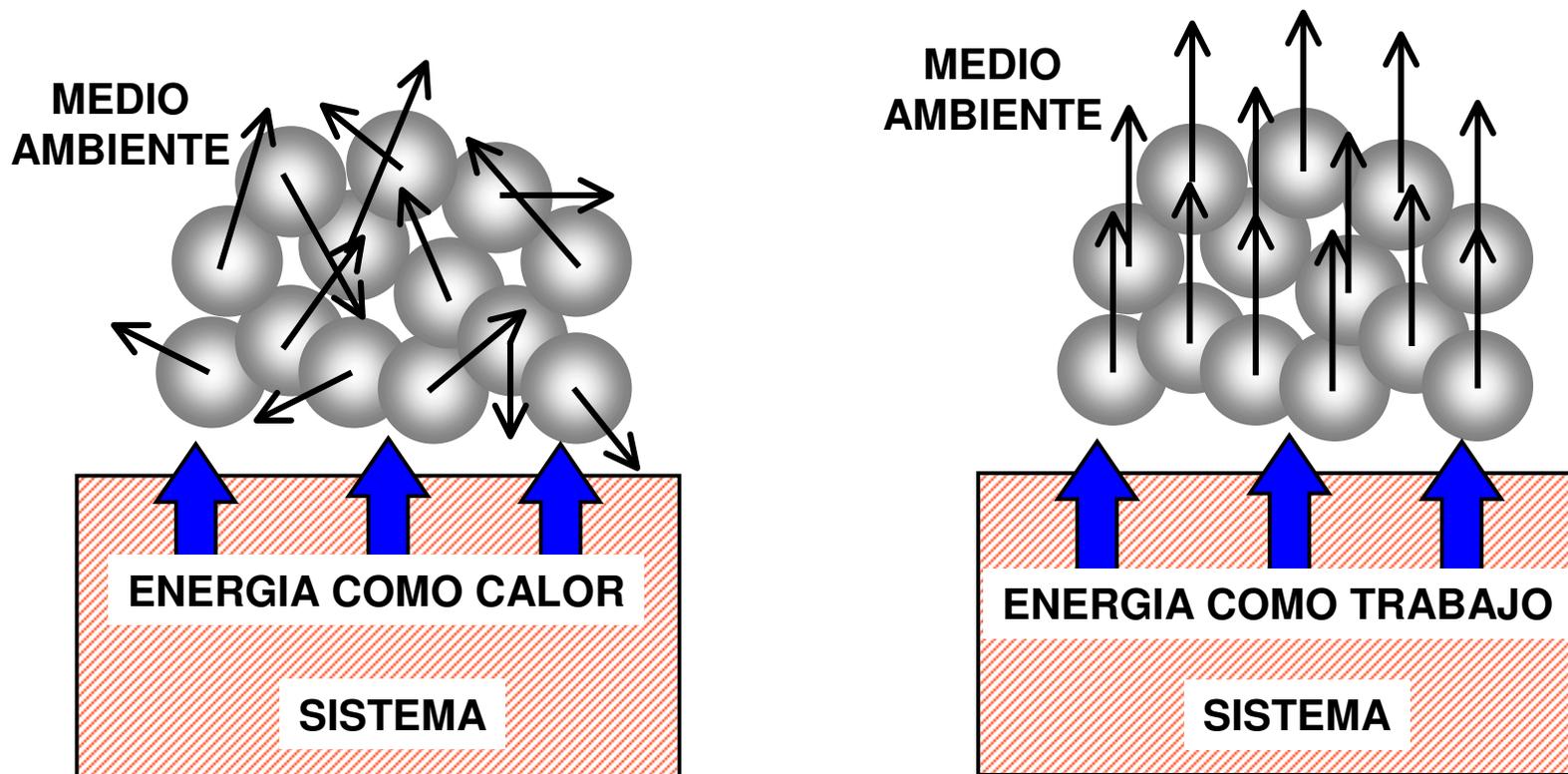
TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA

Cuando la **energía** de un sistema se modifica como resultado de un cambio de **temperatura** entre el **sistema y el medio ambiente**, se dice que la energía se transfiere como **calor**



Interpretación molecular de trabajo y calor

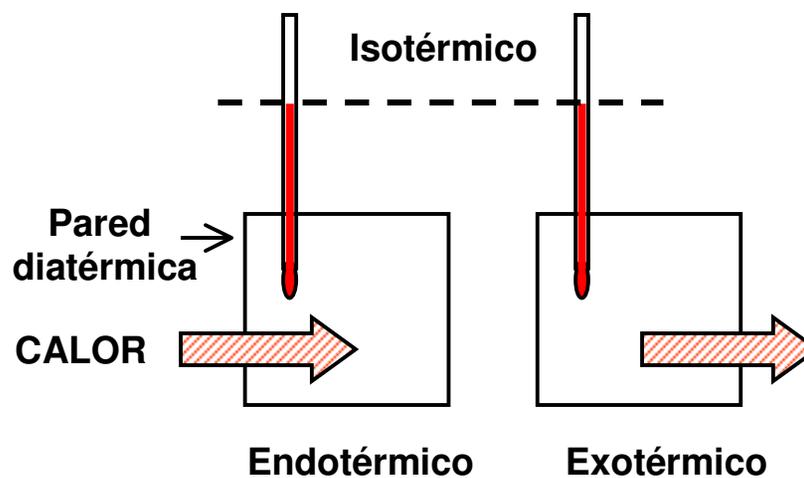
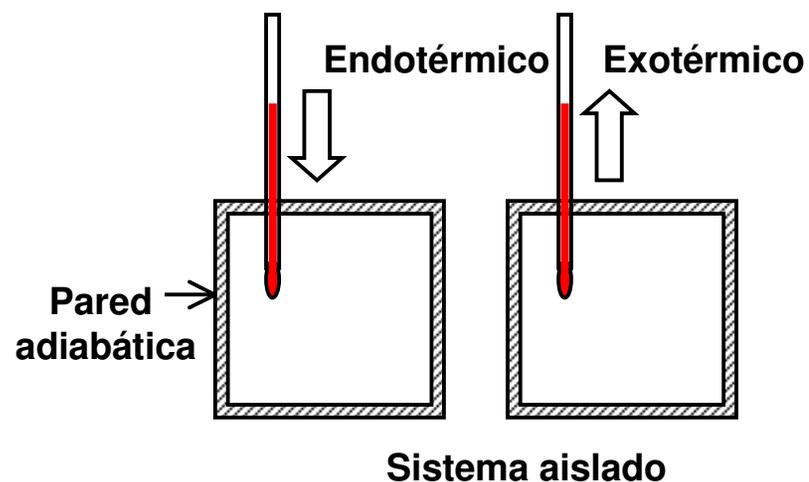
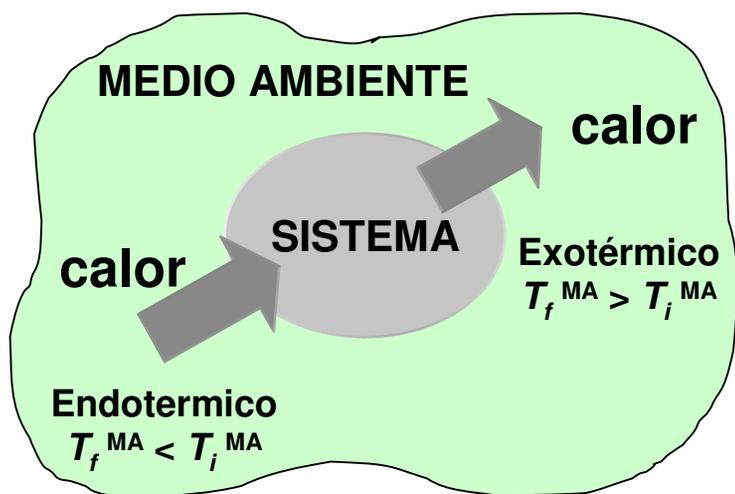
UNIDAD 2: 1° PRINCIPIO



La transferencia de energía como **CALOR** produce un movimiento **CAÓTICO** en las moléculas del medio ambiente

La transferencia de energía como **TRABAJO** produce un movimiento **ORGANIZADO** en las moléculas del medio ambiente

Procesos endo- y exotérmicos



ENERGÍA INTERNA, U

La **ENERGÍA TOTAL**, E_T de un sistema incluye las componentes **macroscópicas** de energías cinética E_C y potencial E_p , **más una componente interna U** .

$$E_T = E_C + E_p + U$$

La energía interna U es de naturaleza **microscópica** y se debe a movimientos e interacciones moleculares (incluye energías moleculares **electrónica, vibracional, rotacional, traslacional, etc.**).

Para un sistema en **reposo** que cambia de un **estado inicial i** a un **estado final f** , el **cambio de energía total es:**

$$\Delta U = U_f - U_i [=] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ ó } \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

La **energía interna** es una **FUNCIÓN DE ESTADO**, en el sentido que su valor solo depende de las variables de estado del sistema, y no de la forma en que se alcance el mismo.

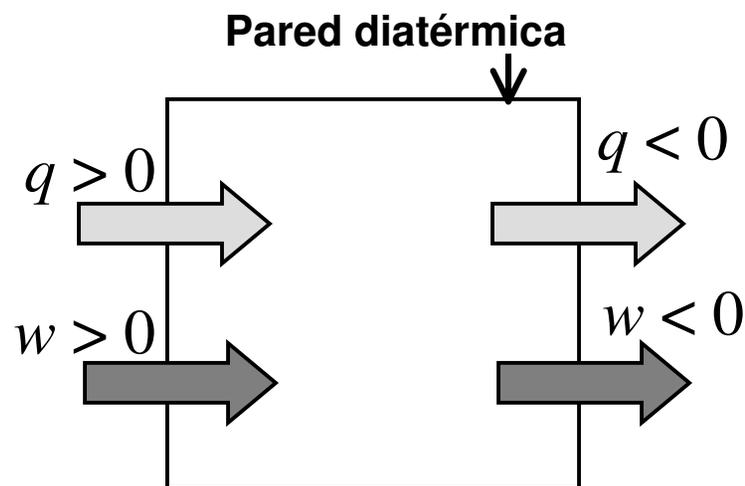
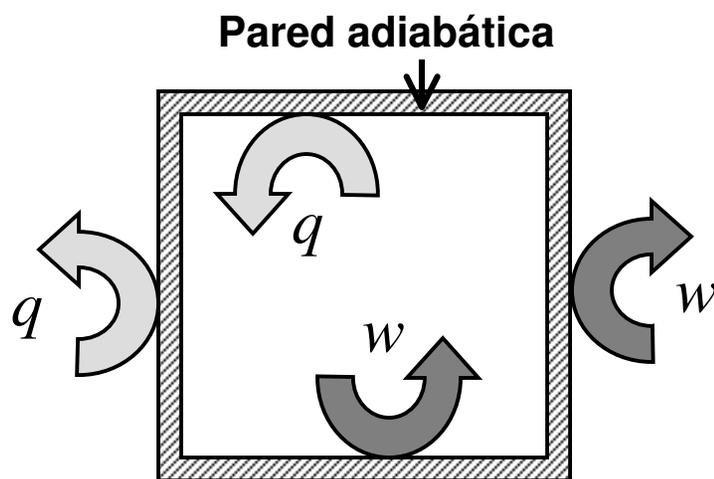
El cambio de cualquier variable de estado del sistema (ej. p) producirá un cambio en U . La energía interna es un **propiedad extensiva**

CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

Si el **sistema está en reposo**, un cambio en E_T se manifiesta por un cambio en energía interna, ΔU , el cual puede ser modificada transfiriendo tanto **trabajo y/o calor** en el sistema:

$$\Delta U = U_f - U_i = q + w$$

← 1ra Ley de la Termodinámica



En forma infinitesimal:

$$dU = dq + dw$$

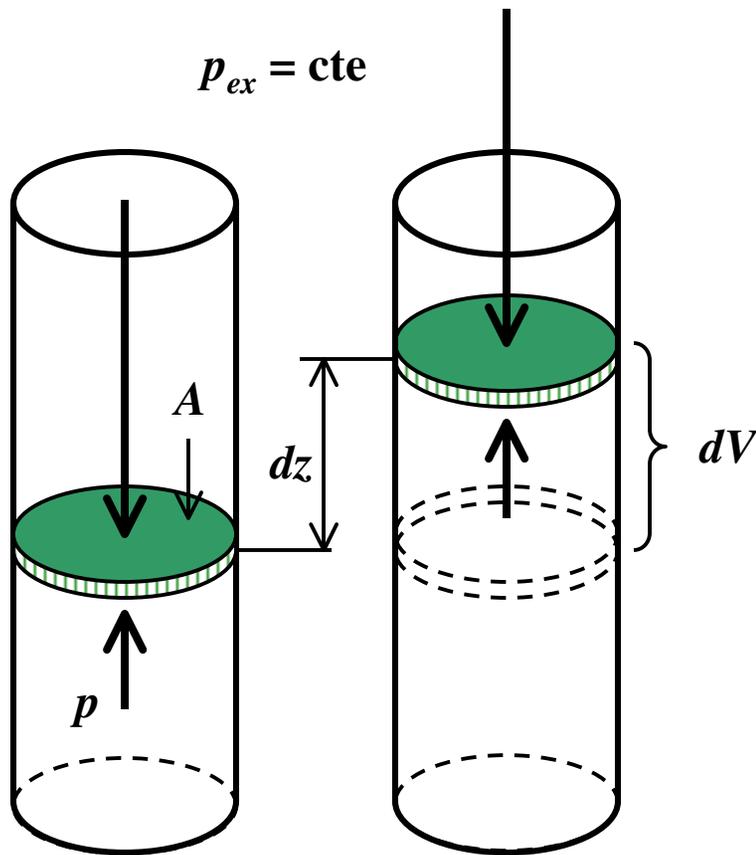
En general, $dw = Fdz$ (trabajo mecánico), pero puede tener diferentes formas:

Tipo de trabajo	dw	comentario	unidades
EXPANSIÓN DE UN GAS	$-p_{\text{ex}}dV$	p_{ex} = presión externa dV = cambio de volumen	N/m^2 m^3
EXPANSIÓN SUPERFICIAL	$\gamma d\sigma$	γ = tensión superficial $d\sigma$ = cambio de área	N/m m^2
ELONGACIÓN	$f dl$	f = tensión longitudinal	N
ELÉCTRICO	ϕdq	ϕ = potencial eléctrico dq = carga eléctrica	V C

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N.m} = 1 \text{ V.C}$$

Trabajo de Expansión-Compresión

UNIDAD 2: 1° PRINCIPIO



$$dw = -Fdz$$

El signo (-) indica que el sistema realiza trabajo sobre el medio ambiente

En el caso del pistón: $F = p_{ex}A$

$$dw = -p_{ex}Adz = -p_{ex}dV$$

El trabajo total w es:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}dV$$

Si $p_{ex} = cte \Rightarrow w = -p_{ex}\Delta V = -p_{ex}(V_f - V_i)$

← Expansión-Compresión
IRREVERSIBLE

En el caso que $p_{ex} = 0 \Rightarrow dw = 0 \Rightarrow w = 0$

← Expansión
LIBRE

Expansión-Compresión REVERSIBLE

En termodinámica un **cambio reversible** se refiere a cualquier modificación en el sistema que puede ser restaurada por un **cambio opuesto infinitesimal**. En esta situación se dice que el sistema está en **equilibrio** con su **medio ambiente**.

En esas condiciones:

$$\boxed{p_{\text{ex}} = p} \quad \Rightarrow \quad \boxed{w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV}$$

Para un **gas ideal**:

$$p = nRT/V \Rightarrow dw = -nRTdV/V$$

si $T = \text{cte} \Rightarrow$

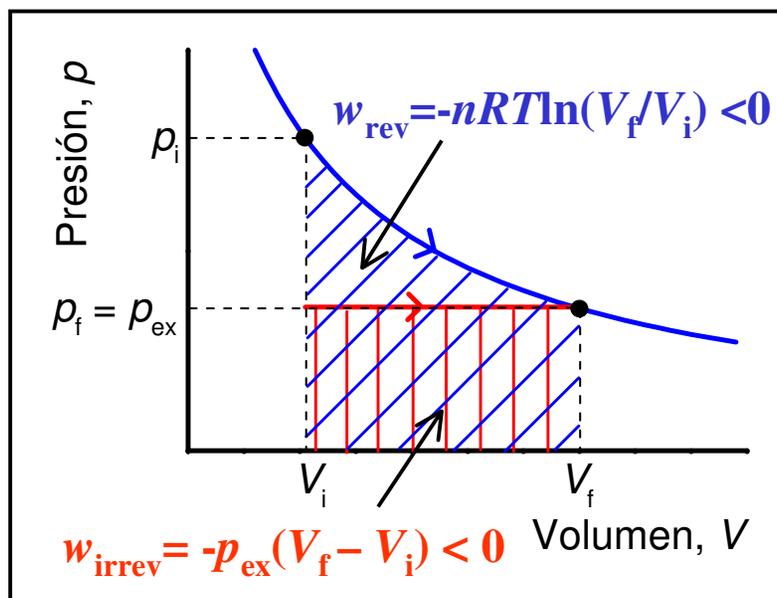
$$\boxed{w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)}$$

Expansión-Compresión
isotermica reversible

Expansión-Compresión de un gas

EXPANSIÓN

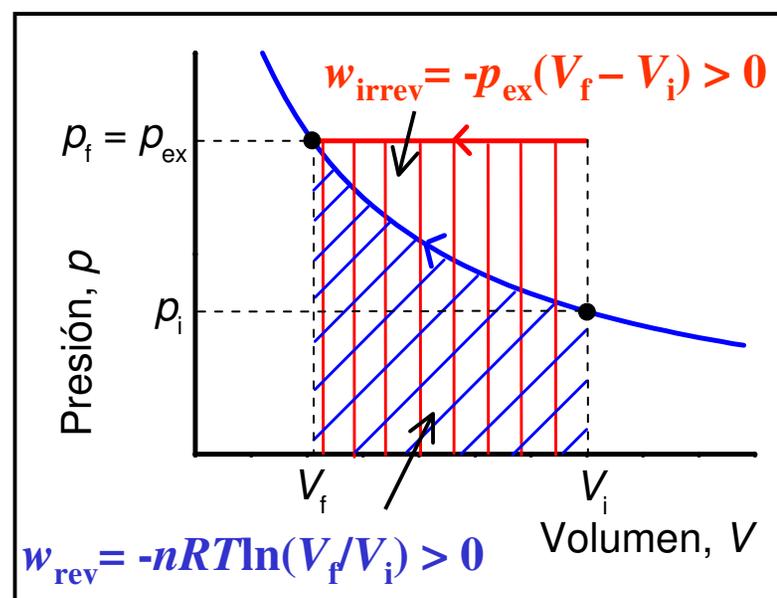
$w < 0$, por que se hace trabajo sobre el medio ambiente



$$w_{\text{rev}} > w_{\text{irrev}}$$

COMPRESIÓN

$w > 0$, por que se hace trabajo sobre el sistema



$$w_{\text{irrev}} > w_{\text{rev}}$$

$$w_{\text{irrev}}^{\text{exp}} < w_{\text{rev}}^{\text{exp}} = w_{\text{rev}}^{\text{comp}} < w_{\text{irrev}}^{\text{comp}}$$

Transferencia de calor, dq

Supongamos un **sistema cerrado** a $V = \text{cte} \Rightarrow$

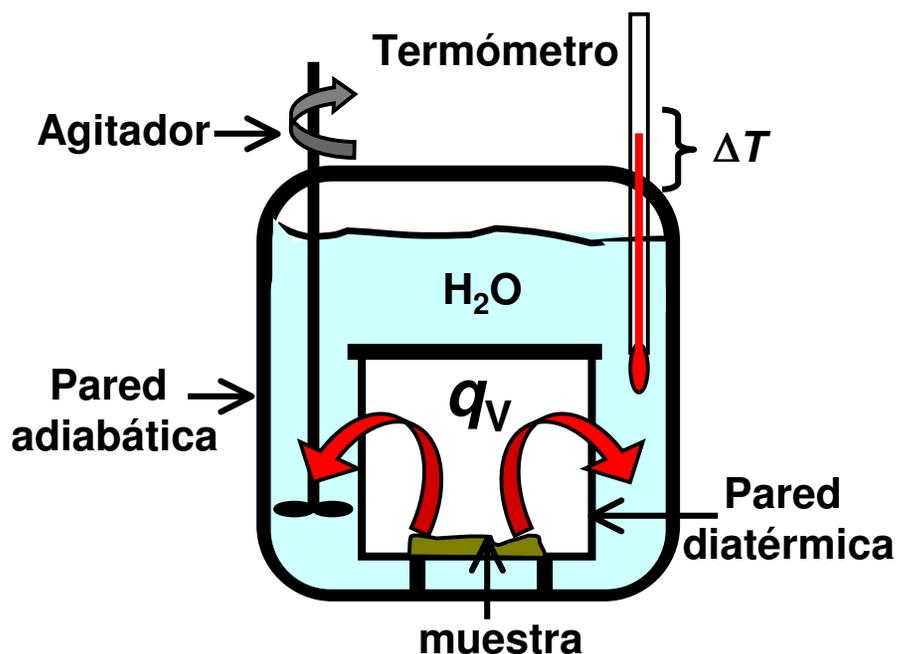
$$dw_{\text{exp}} = -p_{\text{ex}} dV = 0$$

Trabajo de expansión

Si además no hay otras contribuciones de trabajo, ej. $dw = 0$. Entonces:

$$dU = dq_V$$

Calor transferido a $V = \text{cte}$



BOMBA CALORIMÉTRICA ADIABÁTICA

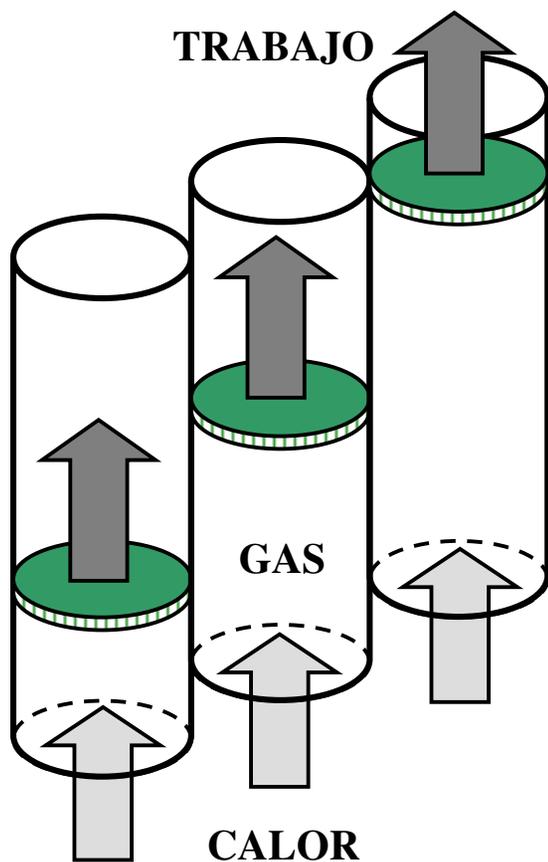
$$q_V = C\Delta T = mc(T_f - T_i) = \Delta U$$

Constante del calorímetro
(prop. extensiva)
depende de la masa
y material

Constante del calorímetro
específica
(prop. intensiva)
depende del material

$$\Delta U = q_V = C_V \Delta T$$

Para cualquier sistema a $V = \text{cte}$



La **Entalpía** es una función de estado definida como:

$$H = U + pV$$

$$H + dH = (U + dU) + (p + dp)(V + dV)$$

$$H + dH = U + dU + pV + Vdp + pdV + \underbrace{dpdV}_{\approx 0}$$

$$dH = dU + Vdp + pdV ; \text{ pero: } dU = dq + dw$$

$$dH = dq + dw + Vdp + pdV$$

Si el sistema está en **equilibrio mecánico** con su **medio ambiente** $\Rightarrow dw = -pdV$

$$dH = dq + Vdp ; \text{ pero si } p = \text{cte} \Rightarrow dp = 0$$

$$dH = dq_p$$

\Rightarrow Se puede determinar midiendo ΔT a $p = \text{cte}$



$$\Delta H = q_p = C_p \Delta T$$

Capacidad calorífica C_V y C_p

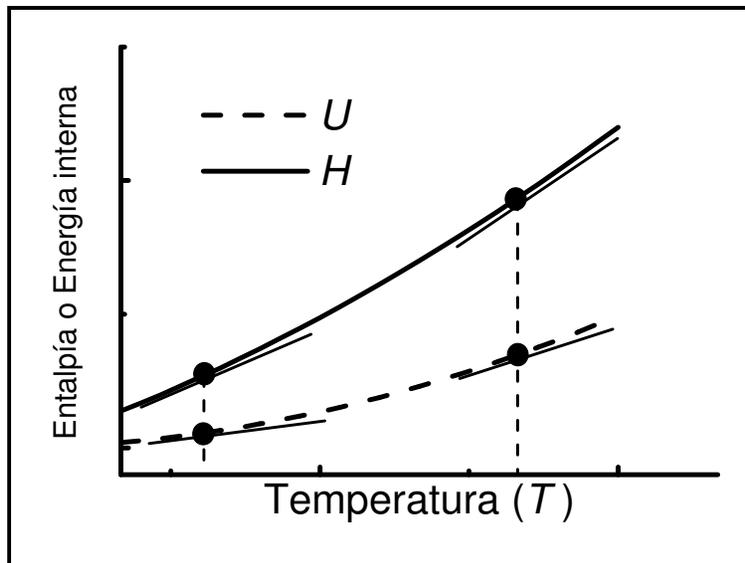
$$\text{Si } V = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = q_V = C_V \Delta T$$

$$\text{Si } p = \text{cte} \Rightarrow \Delta H = q_p = C_p \Delta T$$

Para un cambio infinitesimal en un sistema cerrado, se deduce que:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{y} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \leftarrow \text{Derivadas parciales}$$

Describen la variación de U y H con T



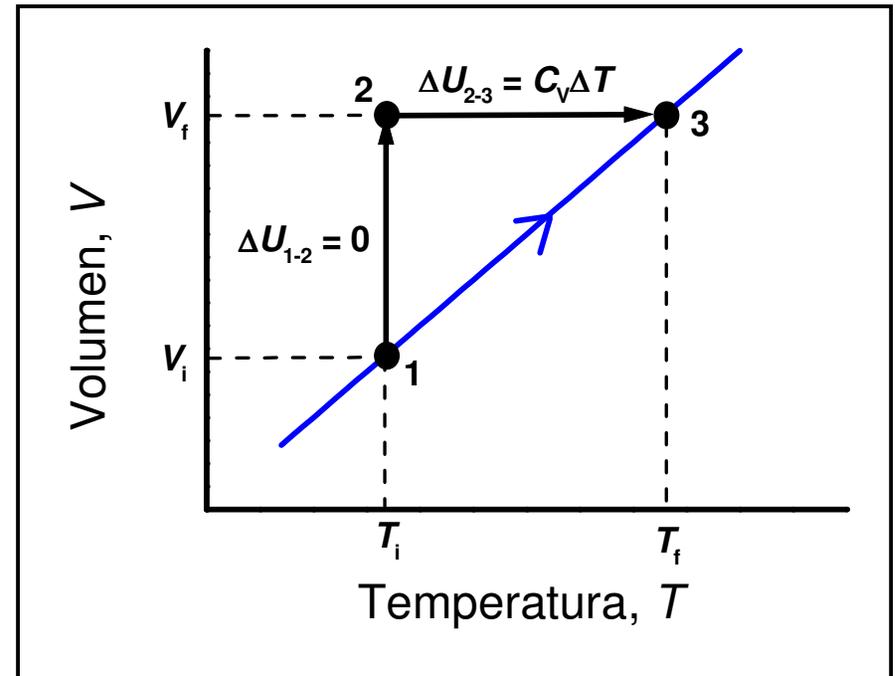
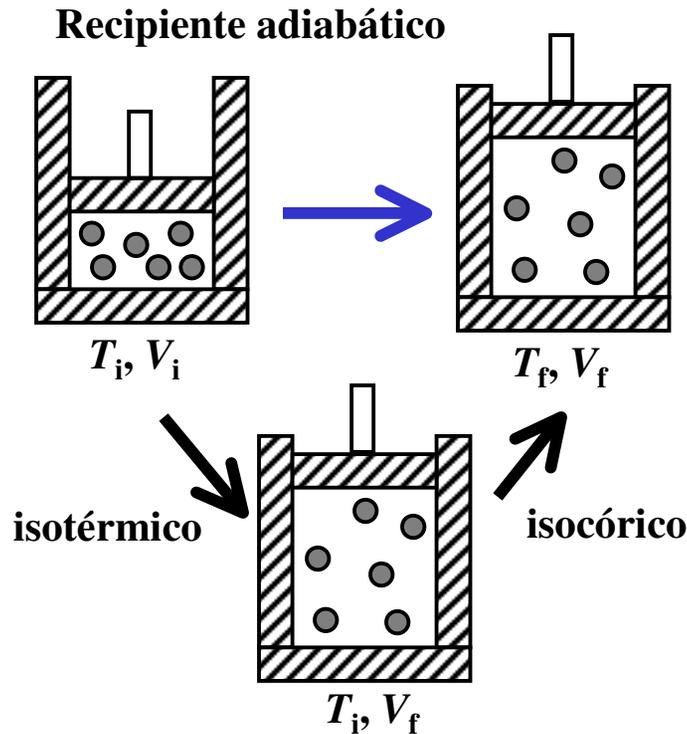
Puede observarse que: $C_p > C_V > 0$

Para una sustancia pura, experimentalmente se observa que:

$$C_m = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Donde a , b , y c son ctes dependiente de la sustancia

Trabajo de expansión de un gas ideal



$$\Delta U = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} = 0 + C_V \Delta T = q + w$$

Pero si el proceso es **adiabático** $\Rightarrow q = 0$

$$w_{\text{ad}} = C_V \Delta T$$

Trabajo de expansión de un gas ideal

Si el proceso es **reversible** $\Rightarrow p_{\text{ex}} = p$

Para un gas ideal, el trabajo de expansión es: $w = -pdV = nRT dV/V$

luego para procesos adiabáticos: $w_{\text{ad}} = nRTdV/V = C_V dT$

$$-nR \frac{dV}{V} = C_V \frac{dT}{T} \Rightarrow -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \Rightarrow -nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{\frac{C_V}{nR}} = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) \Rightarrow \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \left(\frac{V_i}{V_f}\right) \Rightarrow \boxed{V_i T_i^c = V_f T_f^c = \text{cte}}$$

Trabajo de expansión de un gas ideal

Para un gas ideal se cumple que:

$$\frac{P_f V_f}{P_i V_i} = \frac{T_f}{T_i}$$

Para un proceso adiabático se obtiene:

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{1}{c}}$$

Combinando ambas ecuaciones: $p_i V_i^{(1+c^{-1})} = p_f V_f^{(1+c^{-1})} \Rightarrow p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$

