




Tema 1

Primer Principio de Termodinámica





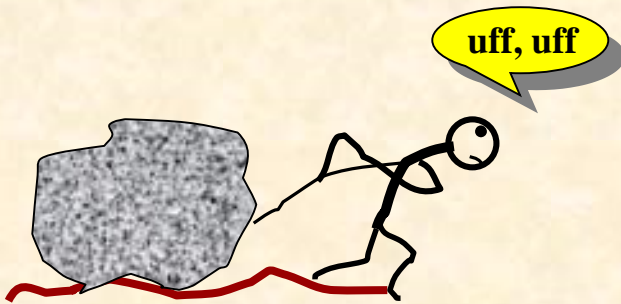
CONTENIDO

- 1.- Trabajo, Calor, Energía.**
 - 2.- El Primer Principio de la Termodinámica.
Energía Interna (U)**
 - 3.- Entalpía (H)**
 - 4.- Capacidad Calorífica**
 - 5.- Cálculo de ΔU y de ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados**
- 

PRIMER PRINCIPIO

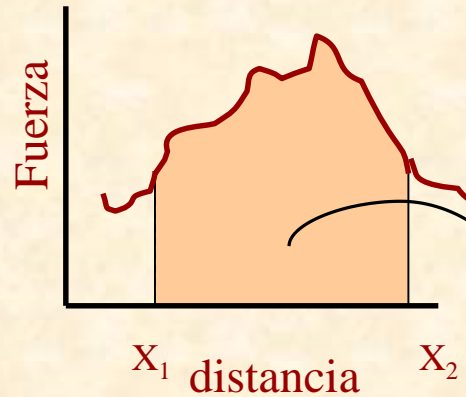
LA ENERGÍA DEL UNIVERSO SE CONSERVA

Es imposible realizar un trabajo sin consumir una energía



$$W = F \cdot x$$

Distancia que se desplaza el objeto



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

[N.m=J]

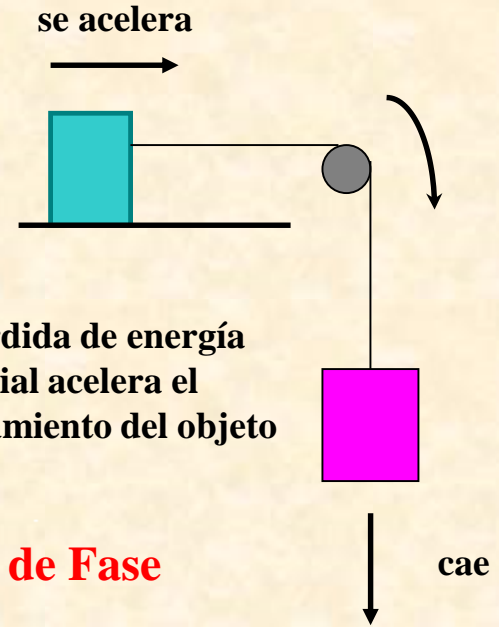
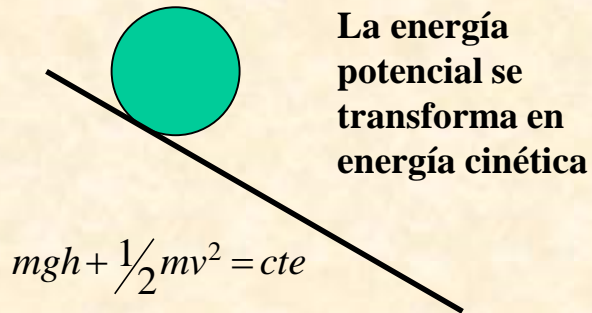
Trabajo=área

Trabajo por el hombre

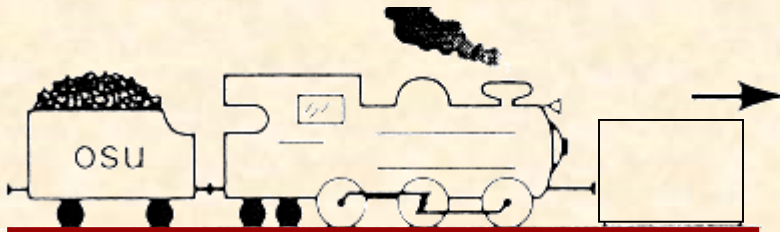
Energía = Capacidad para realizar un trabajo

PRIMER PRINCIPIO

LA ENERGÍA DEL UNIVERSO SE CONSERVA

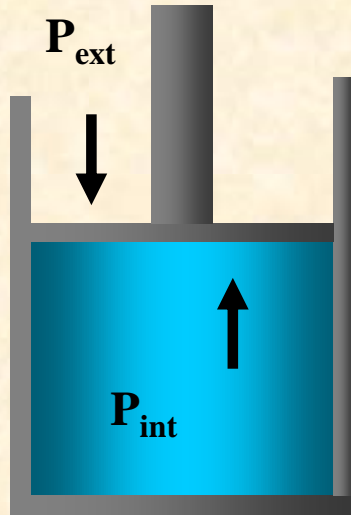


energía química (carbón) **Reacción Química**
energía interna (agua líquida → vapor de agua) **Cambio de Fase**
el vapor se expande → Trabajo
energía cinética



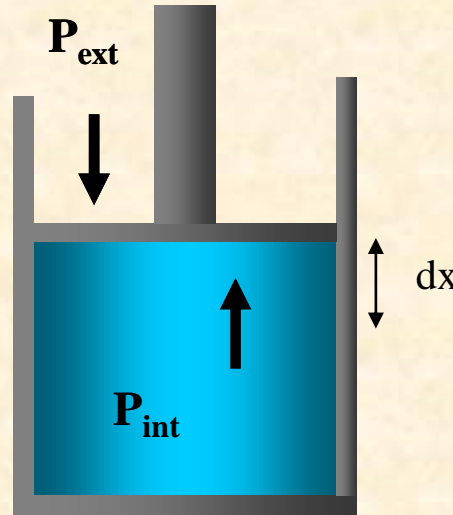
1.- TRABAJO. CALOR, ENERGÍA.

TRABAJO (PV)



$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$$

Equilibrio mecánico



$$P_{\text{ext}} > P_{\text{int}}$$

$$w_{\text{embolo}} = P_{\text{ext}} dV$$

$$w_{\text{sistema}} = -P_{\text{ext}} dV$$

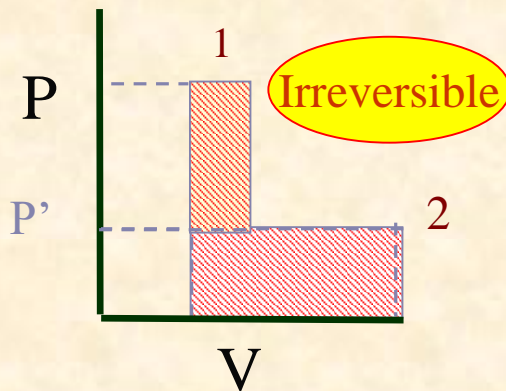
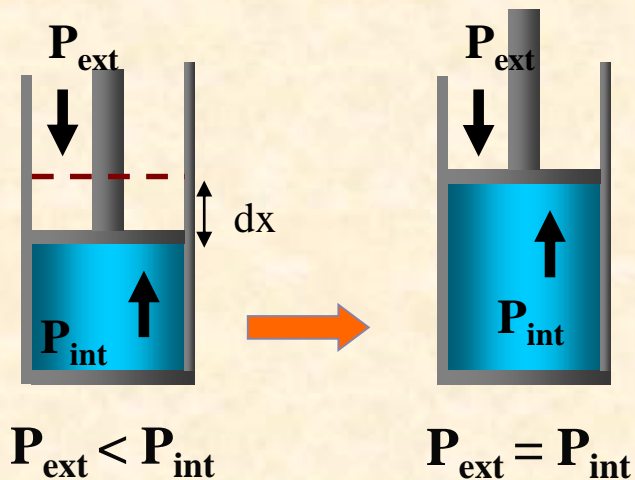
Unidades

$$1 \text{ at.l} \times \frac{8.314 \text{ J/K.mol}}{0.082 \text{ at.l/Kmol}} = 101.4 \text{ J}$$

$$W_{\text{sistema}} = -\int P_{\text{ext}} dV$$

TRABAJO (PV) Expansión-(Compresión)

• Frente a $P_{ext} = P_2$ constante



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

$$W = -P_2 (V_2 - V_1) < 0$$

2 etapas $W = - [P'_1 (V'_1 - V_1) + P_2 (V_2 - V'_1)]$

• Expansión Reversible ∞ etapas

Estado Inicial

1

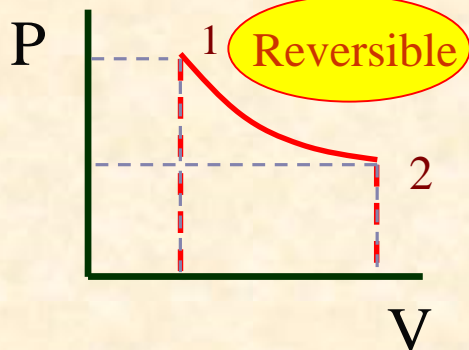
Estado Final

2

• Gas Ideal, $T = cte$

$$W = - \int \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



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

1.- TRABAJO. CALOR, ENERGÍA.

CALOR

Un sistema cede E en forma de Q si se transfiere como resultado de una diferencia de T entre el sistema y el entorno.



$$Q = mC_{(T,P)}(T_2 - T_1)$$

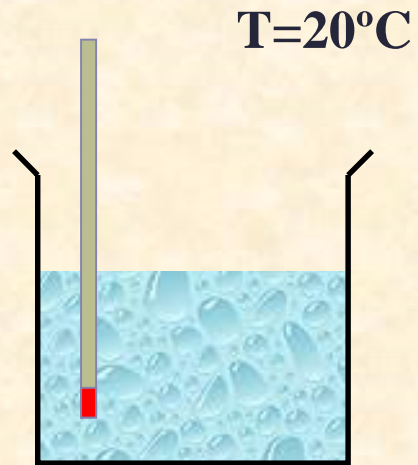
la T_{sistema} varía hasta igualar la $T_{\text{alrededores}}$

Unidades : Julio

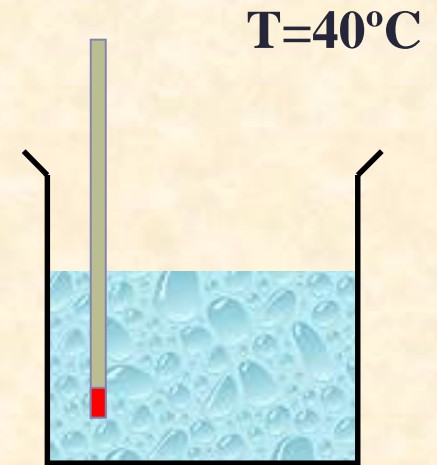
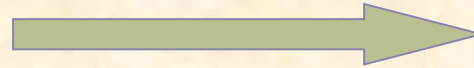
$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

1.- TRABAJO. CALOR, ENERGÍA.

PRIMER PRINCIPIO



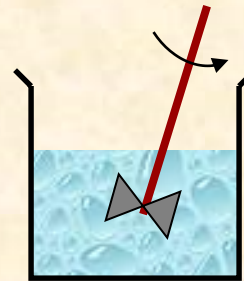
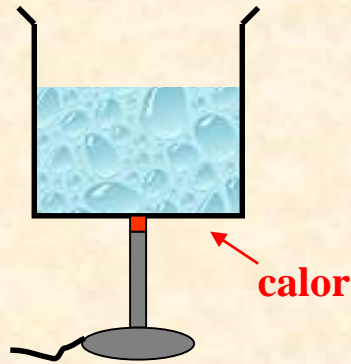
Estado Inicial



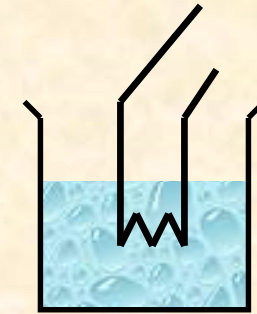
Estado Final

PRIMER PRINCIPIO

LA ENERGÍA DEL UNIVERSO SE
CONSERVA



Trabajo
mecánico

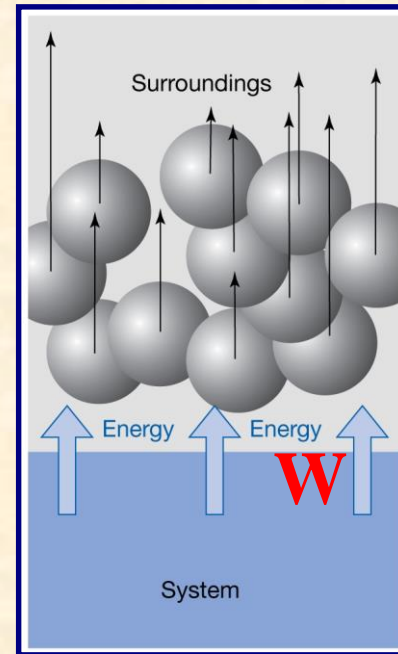
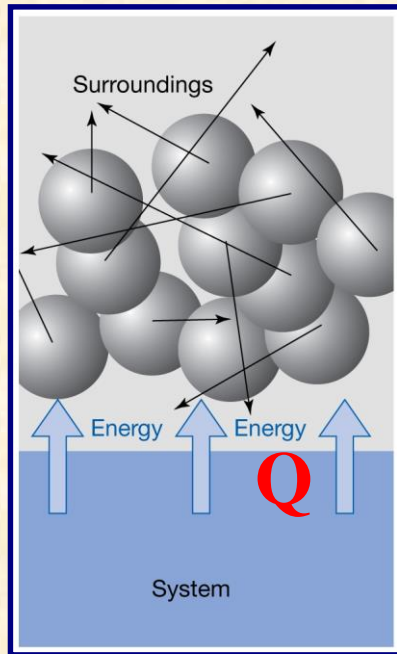


Trabajo
eléctrico

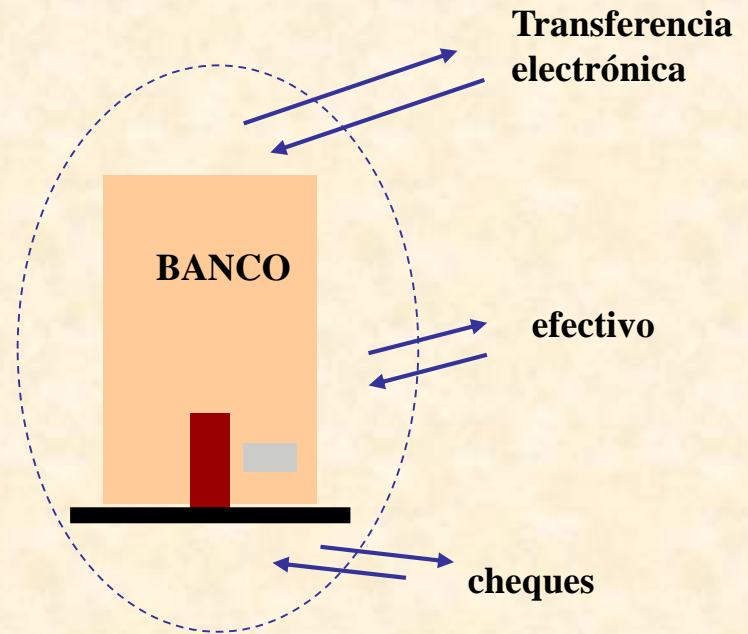
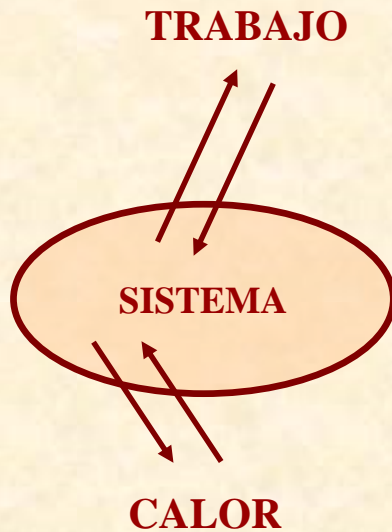
**El calor y el trabajo son formas equivalentes de
variar la energía de un sistema Joule**

1.- TRABAJO. CALOR, ENERGÍA.

Calor y el trabajo se “distinguen” por su efecto sobre las moléculas del entorno



1.- TRABAJO. CALOR, ENERGÍA.



- son formas de variar la E del sistema
- no son funciones de estado
- no es “algo” que posea el sistema

1.- TRABAJO. CALOR, ENERGÍA.

Criterio de signos



1.- TRABAJO. CALOR, ENERGÍA.

ENERGÍA La energía es la capacidad para hacer un trabajo

$$E_{\text{sistema}} = U + E_{\text{otras}}$$

Unidades: Julio (J)

E debida a la posición del sistema en un campo de fuerzas (gravitacional, eléctrico, magnético) y a su movimiento en conjunto: E_{otras}

Energía Interna, U

característica del sistema (E_t, E_r, E_v de moléculas)
depende del estado de agregación del sistema

La energía es una función de estado $U \equiv f(T, P, V)$

La energía es una propiedad extensiva

Puedo definir una propiedad intensiva $\bar{U} = \frac{U}{n} \quad [J/mol]$

2.- PRIMER PRINCIPIO. ENERGÍA INTERNA.

ENERGÍA No es posible conocer la energía de un sistema, sólo conocemos su cambio en un proceso $\Delta U = U_2 - U_1$

Energía interna (U) $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Función de estado} \\ \bullet \text{ Magnitud extensiva} \end{array} \right.$
(Suma de energías a nivel molecular)

¿Cómo podemos aumentar U de un sistema cerrado? $\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ Realizando un trabajo} \\ 2) \text{ Calentándolo} \Rightarrow \text{ calor} \end{array} \right.$

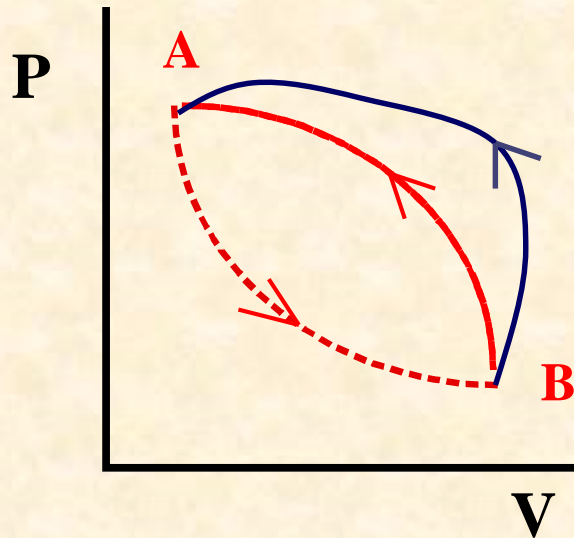
$$\Delta U = Q + W$$

1^{er} Principio de la Termodinámica

2.- PRIMER PRINCIPIO. ENERGÍA INTERNA.

$$\Delta U = Q + W$$

1^{er} Principio de la Termodinámica



$$\Delta U_{BA} = \Delta U_{BA}$$

U ≡ función de estado

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

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

2.- PRIMER PRINCIPIO. ENERGÍA INTERNA.

ENERGÍA INTERNA

Proceso a $V = \text{cte}$

$$V_2 = V_1 \quad dV=0$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q + 0 = Q_V$$

- Nuevo significado de $\Delta U = Q_V$
- Nos da una forma de determinar ΔU

3.- ENTALPÍA.

$$\mathbf{H \equiv U + PV}$$

Entalpía
(H)

- Función de estado $\mathbf{H \equiv f(T,P,V,U)}$
- Propiedad extensiva
- Unidades de energía (J)
- $\bar{H} \equiv \frac{H}{n}$ [J/mol]

Proceso a P = cte

1º Principio

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q + W = Q - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = Q_P - P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$\Delta U = U_2 - U_1$ (indicated by a downward arrow from ΔU)

$P = cte$ (indicated by a horizontal arrow pointing to the integral term)

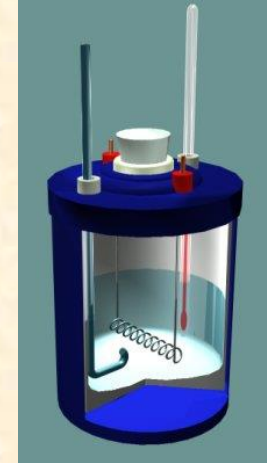
$$\mathbf{Q_P} = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1} = \mathbf{\Delta H}$$

• Nos da una forma de determinar ΔH

3.- ENTALPÍA.

$$H \equiv U + PV$$

- Una forma de determinar $\Delta U = Q_V$
- Una forma de determinar $\Delta H = Q_P$



$$Q = I \cdot V \cdot t$$

Relación entre ΔH y ΔU

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \xrightarrow{\text{Si } P=\text{cte}} \Delta H = \Delta U + P\Delta V \xrightarrow{\text{proceso sól/líq}} \Delta H \cong \Delta U$$

Si $P=\text{cte}$

proceso
sól/líq

$$\Delta(PV) = P\Delta V + V\Delta P + \cancel{\Delta P\Delta V} = P_2V_2 - P_1V_1$$

4.- CAPACIDAD CALORÍFICA.

$$Q = mC_{(T,P,V)}(T_2 - T_1)$$

Capacidad Calorífica

- si no hay cambio de fase
- ni reacción química

$$C \equiv \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{q}{dT}$$

Capacidad calorífica de una sustancia: cantidad infinitesimal de calor necesaria para elevar su T en una cantidad dT . $[J \cdot K^{-1}]$

- **Depende de la naturaleza de la propia sustancia**
- **Puesto que Q depende de la trayectoria del cambio de estado, para definir C hay que definir la trayectoria**

4.- CAPACIDAD CALORÍFICA.

Capacidad calorífica molar de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un mol de dicha sustancia un grado.

$$\bar{C} \equiv [J / K.mol]$$

Calor específico de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un gramo de dicha sustancia un grado. $[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$

Puesto que $Q_V = \Delta U$ y $Q_P = \Delta H$

en un sistema cerrado, en equilibrio o proceso reversible y sólo W(P-V) es posible definir :

Capacidad calorífica molar a P cte

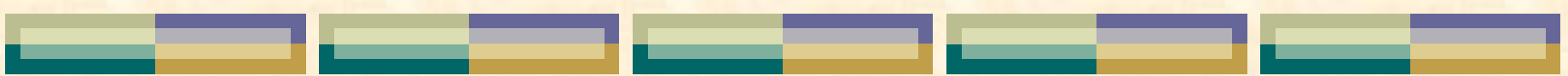
$$\bar{C}_P = \frac{1}{n} \frac{q_P}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

p. Intensivas
 $f=(T,P,V)$

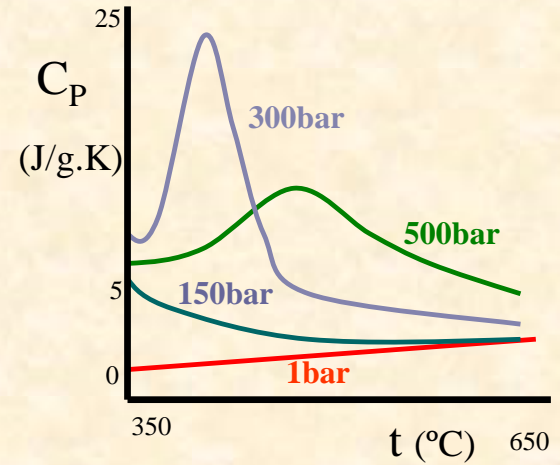
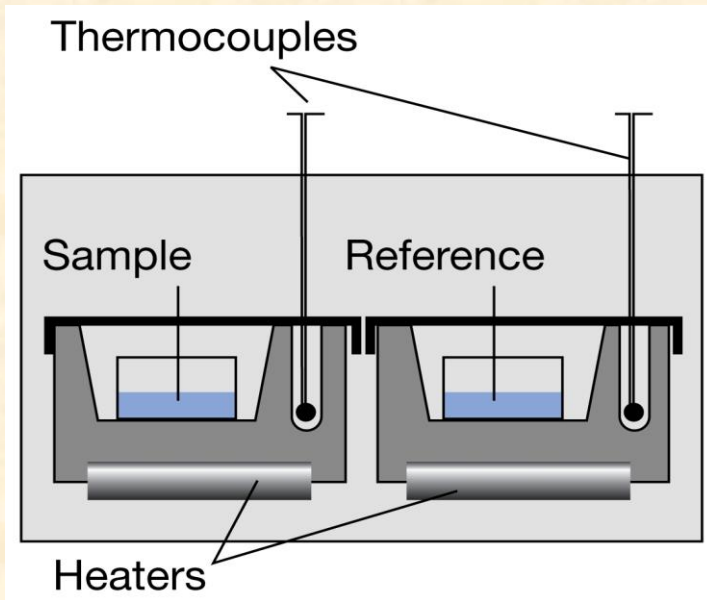
Capacidad calorífica molar a V cte

$$\bar{C}_V = \frac{1}{n} \frac{q_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

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

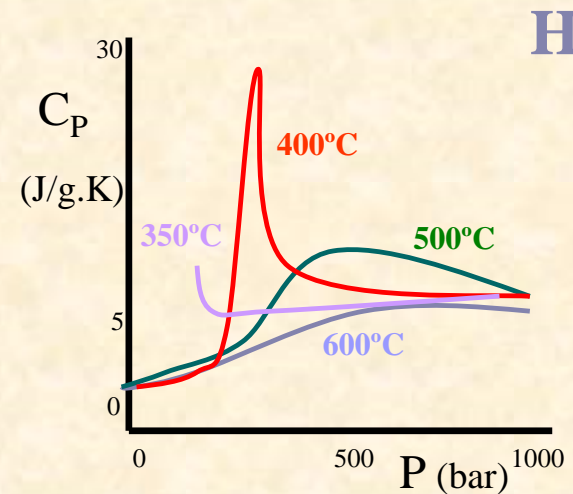


$$C_P \equiv f(T, P, V)$$



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

$$\left. \begin{array}{l} C_P > 0 \\ C_V > 0 \end{array} \right\} C_P \neq C_V$$



4.- CAPACIDAD CALORÍFICA.

¿Cuál es la relación entre C_P y C_V ?

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$H \equiv U + PV$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Gas Ideal

$$PV = nRT$$

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

Gas Ideal

$$C_P - C_V = R$$

4.- CÁLCULO DE ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

De forma general

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

$$H \equiv f(T, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

• En un proceso cíclico

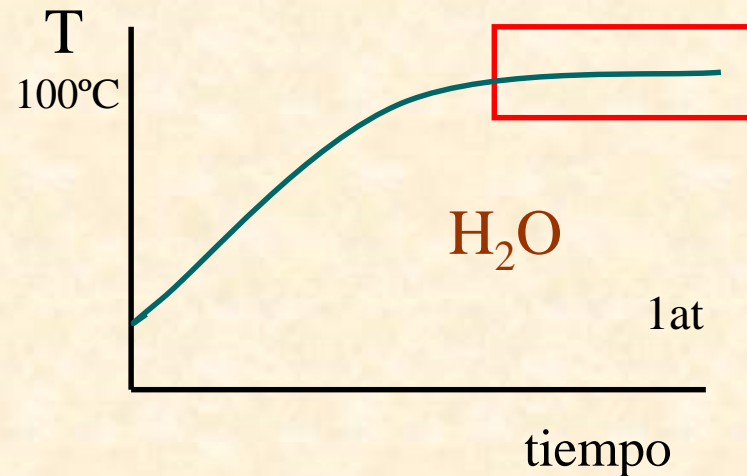
$$\Delta U = U_f - U_i = 0$$

$$\Delta H = H_f - H_i = 0$$

$$\Delta T = \Delta P = \Delta V = 0$$

4.- CÁLCULO DE ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

- **Cambio de Fase a T y P constante**



$$\Delta U = \int q + \int w = Q_P - P_{ext} \int dV$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

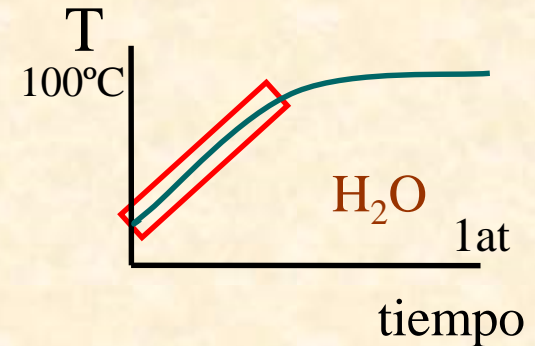
- El Q_P se emplea en ΔV y en ΔU , que depende del estado de agregación

4.- CÁLCULO DE ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

• Proceso Isobárico ($P \equiv \text{cte}$) sin cambio de fase

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \xrightarrow{P=\text{cte}} \Delta H = \int C_P(T) dT = C_P \Delta T$$

Si C_P cte

$$\left. \begin{array}{l} dU = q + w \\ W = -\int P_{ext} dV \end{array} \right\} \xrightarrow{P=\text{cte}} \Delta U = \Delta H - P\Delta V$$


100°C
H₂O
1at
tiempo

• Proceso Isocórico ($V \equiv \text{cte}$)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \xrightarrow{V=\text{cte}} \Delta U = \int C_V(T) dT = C_V \Delta T$$

Si C_V cte

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + V\Delta P$$

$V=\text{cte}$

4.- CÁLCULO DE ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

• Cambio de estado de un Gas Ideal

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \xrightarrow{\text{GI}} \Delta U = \int C_V(T) dT$$

↗ 0

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \xrightarrow{\text{GI}} \Delta H = \int C_P(T) dT$$

↗ 0

• Proceso Isotérmico ($T=\text{cte}$) de un Gas Ideal

$$\begin{array}{l}
 dT = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U = 0 \\ \Delta H = 0 \end{array} \right. \\
 \Delta U = Q + W \quad \longrightarrow \quad Q = -W
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \xrightarrow{\text{P cte}} \quad W = -P\Delta V \quad \text{rev. o irrev.} \\
 W = -\int P_{\text{ext}} dV \underset{\text{rev.}}{=} -\int P_{\text{gas}} dV \underset{\text{GI}}{=} -\int \frac{nRT}{V} dV \\
 W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} T \text{ cte}
 \end{array}$$

4.- CÁLCULO DE ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

- **Proceso Adiabático ($Q=0$) de un Gas Ideal**

$$dU = \cancel{q} + w$$

$$\Delta U = \int C_V(T) dT = W = -\int P_{ext} dV$$

- **Proceso Adiabático ($Q=0$) Irreversible (P cte) de un G.I.**

$$W = -P_{ext} \Delta V$$

$$\Delta U = \int C_V(T) dT = C_V \Delta T = -P \Delta V$$

Si C_V cte

$$\Delta H = \int C_P dT = C_P \Delta T$$

Si C_P cte

4.- CÁLCULO DE ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

- **Proceso Adiabático ($Q=0$) de un Gas Ideal**

$$dU = \overset{0}{q} + w$$

$$\Delta U = \int C_V(T) dT = W = -\int P_{ext} dV$$

- **Proceso Adiabático ($Q=0$) Reversible de un Gas Ideal**

$$dU = C_V dT = w = -P_{gas} dV = -\frac{nRT}{V} dV$$
$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \quad \longrightarrow \quad C_V \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right] = -nR \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$\Delta H = \int C_P dT = C_P \Delta T$$

Si C_P cte

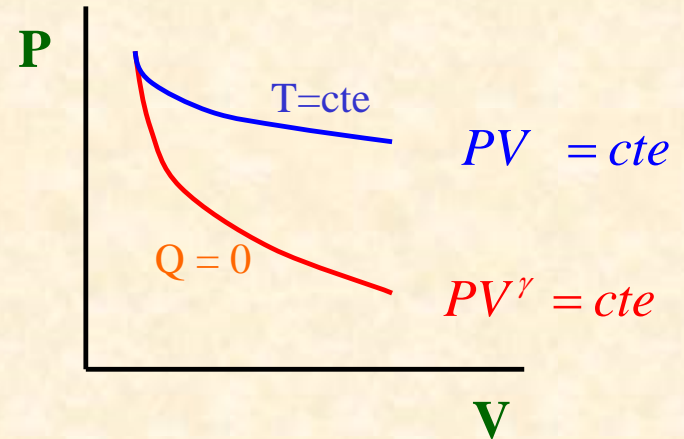
$$\Delta U = C_V \Delta T = W$$

4.- CÁLCULO DE ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

- **Proceso Adiabático ($Q=0$) Reversible de un Gas Ideal**

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{nR/C_V}$$



$$\begin{array}{l}
 \text{GI} \quad \bar{C}_P - \bar{C}_V = R \\
 \quad \quad \gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \bar{C}_P - \bar{C}_V = R \\ \gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} \end{array}} \right\}
 \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}
 \begin{array}{l}
 \longrightarrow TV^{\gamma-1} \equiv cte \\
 \longrightarrow PV^\gamma \equiv cte
 \end{array}$$



CONTENIDO

- 1.- Trabajo, Calor, Energía.**
 - 2.- El Primer Principio de la Termodinámica.
Energía Interna (U)**
 - 3.- Entalpía (H)**
 - 4.- Capacidad Calorífica**
 - 5.- Cálculo de ΔU y de ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados**
- 