



Tema 3. Fundamentos de Termodinámica.

Tema 3B: Primer Principio.

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Bibliografía relevante:

1. SANZ PEDRERO, P. Fisicoquímica para Farmacia y Biología, Ediciones Científicas y Técnicas, Barcelona (España), 1992.
2. CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, USA, 1983

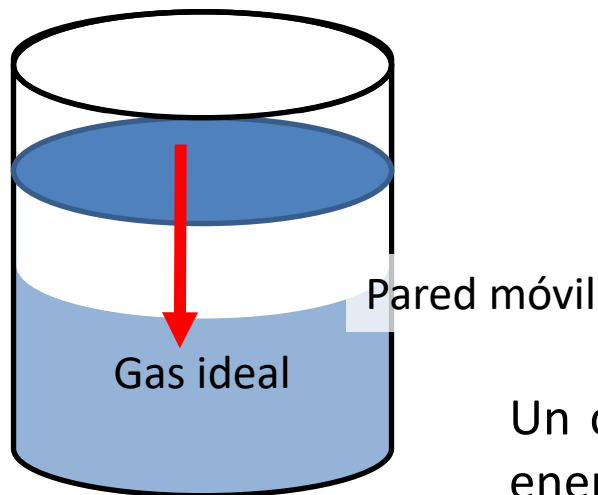
Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y compresión isotérmica: procesos irreversibles
2. Primer Principio de la Termodinámica
3. Expansión y compresión isotérmica:
 1. Procesos irreversibles en varias etapas
 2. Procesos reversibles
4. Consideraciones generales reversibilidad/irreversibilidad
5. Propiedades de la energía interna y sus consecuencias. Capacidad calorífica a volumen constante, C_v
6. Entalpía: propiedades y consecuencias. Capacidad calorífica a presión constante, C_p
7. Aplicación al gas ideal
8. Relación entre C_p y C_v .
9. Expansión y compresión adiabática: procesos reversibles e irreversibles

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión

Durante una expansión y compresión de un gas, éste puede intercambiar energía cediendo o recibiendo calor, y realizando o *perdiendo* un trabajo al elevar o bajar un objeto.



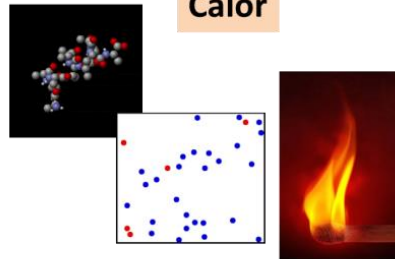
Un caso sencillo para estudiar los intercambios de energía consiste en un gas ideal encerrado en un cilindro (pistón) con una pared móvil sobre la que se puede ejercer una presión.

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

2. Sistemas y fronteras

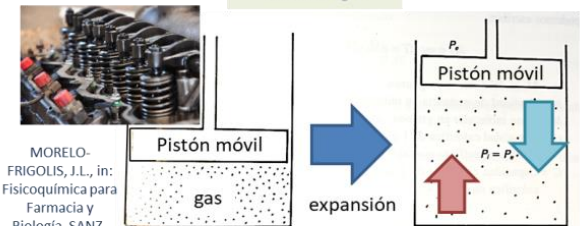
¿Qué tipo de energía puede intercambiarse a través de la frontera de un sistema?

Calor



Energía asociada al movimiento y vibración de las partículas, que se expresa mediante cambios en la **temperatura**

Trabajo



Energía asociada al movimiento de objetos, que se expresa elevando objetos o venciendo una resistencia mecánica.

A la hora de operar con ambas formas de energía puede ocurrir que se añada (se suman) o se retira (se restan) energía al total de la que tiene el sistema. Por tanto, el calor y el trabajo podrán ser **positivo** o **negativo**

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión

Si en un instante colocamos un cuerpo fijo de masa m sobre la pared móvil y esta se desplaza:

1. En el proceso se intercambia calor si la pared es diatérmica
2. Con m grande, la presión opuesta P_{op} que ejerce esta masa es tan grande que empuja hacia abajo la pared, comprimiendo el gas (menor volumen)
3. Con m pequeña, la presión opuesta P_{op} que ejerce esta masa es tan pequeña que el gas la empuja con la pared hacia arriba, expandiéndose (mayor volumen)

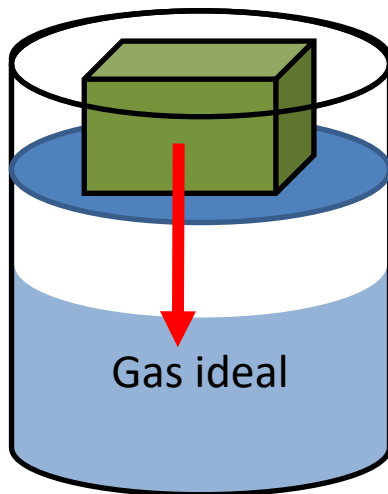
El trabajo realizado es:

$$W = P_{op} \cdot \Delta V = P_{op} \cdot (V_f - V_i)$$

$P_{op} \rightarrow$ presión opuesta

$\Delta V \rightarrow$ cambio de volumen

V_f y $V_i \rightarrow$ volúmenes final e inicial



Se demuestra aplicando que:

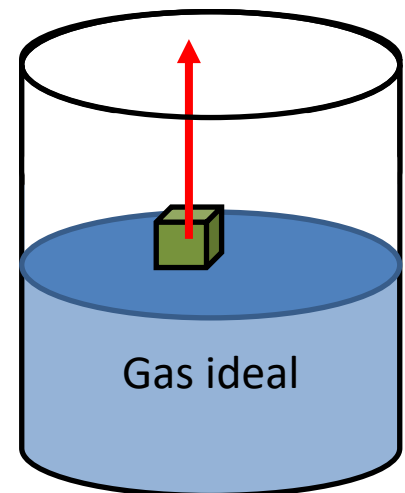
Trabajo de expansión/compresión = Fuerza x distancia

$$W = m \cdot g \cdot \Delta h$$

Presión opuesta = Fuerza / superficie (área de la pared móvil)

$$P_{op} = \frac{m \cdot g}{A}$$

El cambio del volumen del gas es: $\Delta V = A \cdot \Delta h$



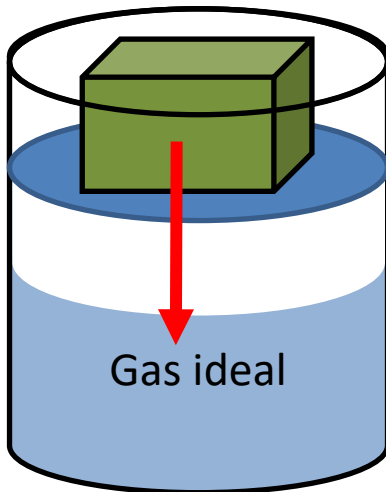
Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión

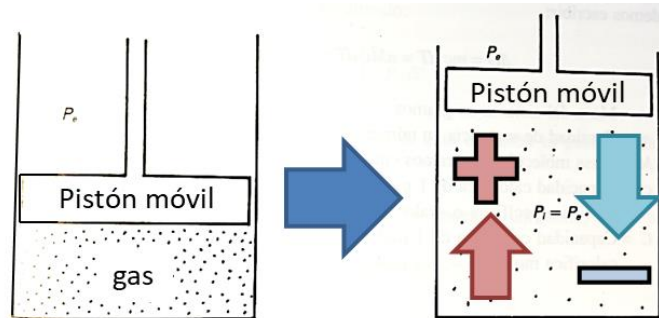
Compresión:

$$V_f < V_i$$
$$P_{op} \cdot (V_f - V_i) < 0$$

W es negativo y se consume trabajo



Tal como predice el criterio de signos



$$W = P_{op} \cdot \Delta V = P_{op} \cdot (V_f - V_i)$$

- En el momento que se aplica la presión, el gas se encuentra en una situación diferente *en la que no es estable*
- Inmediatamente y en un solo paso, el gas se comprime o expande hasta un punto en el que sí **vuelve a ser estable...**

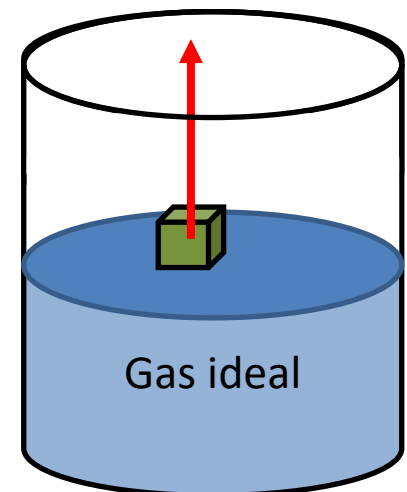
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

...cumpliendo la ley de los gases ideales

Expansión:

$$V_f > V_i$$
$$P_{op} \cdot (V_f - V_i) > 0$$

W es positivo y se produce trabajo



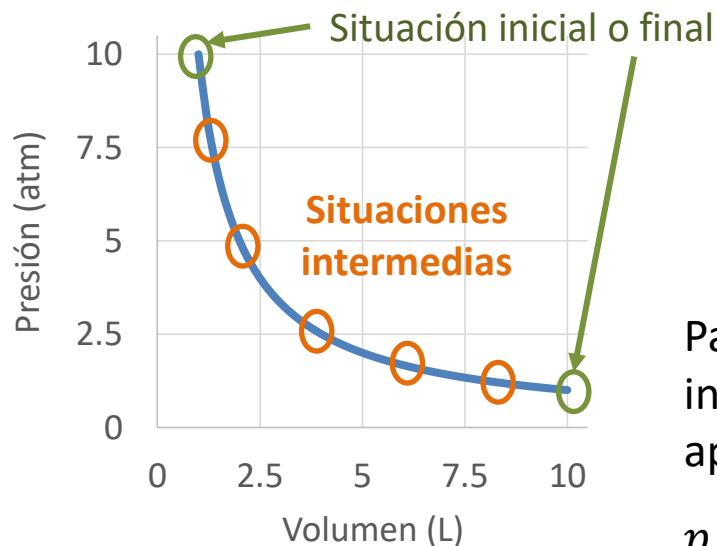
Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión **isotérmica**

- En el momento que se aplica la presión, el gas se encuentra en una situación diferente *en la que no es estable*
- Inmediatamente y en un solo paso, el gas se comprime o expande hasta un punto en el que sí **vuelve a ser estable...**

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

...cumpliendo la ley de los gases ideales



Caso isotérmico

- Dentro del cilindro siempre se mantiene la misma cantidad de gas $\rightarrow n = \text{cte}$
- **Isotérmico $\rightarrow T = \text{cte}$**

Al principio de la expansión o compresión
 $p_i \cdot V_i = nRT$

Al final de la expansión o compresión

$$p_f \cdot V_f = P_{op} \cdot V_f = nRT$$

Identificar siempre la presión final, p_f , con la presión opuesta, P_{op}

Para representar todas las **posibles** situaciones intermedias, válidas para cada P_{op} que queramos aplicar, se representa sobre la gráfica de la función:

$$p = \frac{nRT}{V} \text{ o bien } p = \frac{\text{cte}}{V} \text{ (es como escribir } f(x) = \frac{\text{cte}}{x} \text{)}$$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión isotérmica: **procesos irreversibles**

Trabajo de compresión en **una etapa**

$$W = P_{op} \cdot \Delta V = P_{op} \cdot (V_f - V_i)$$

Tenemos 10 L de volumen inicialmente a 1 atm de presión, y tras un proceso de una etapa el gas se comprime hasta ocupar 1 L con presión final 10 atm

Trabajo destruido

$$W = P_{op} \cdot (V_f - V_i)$$

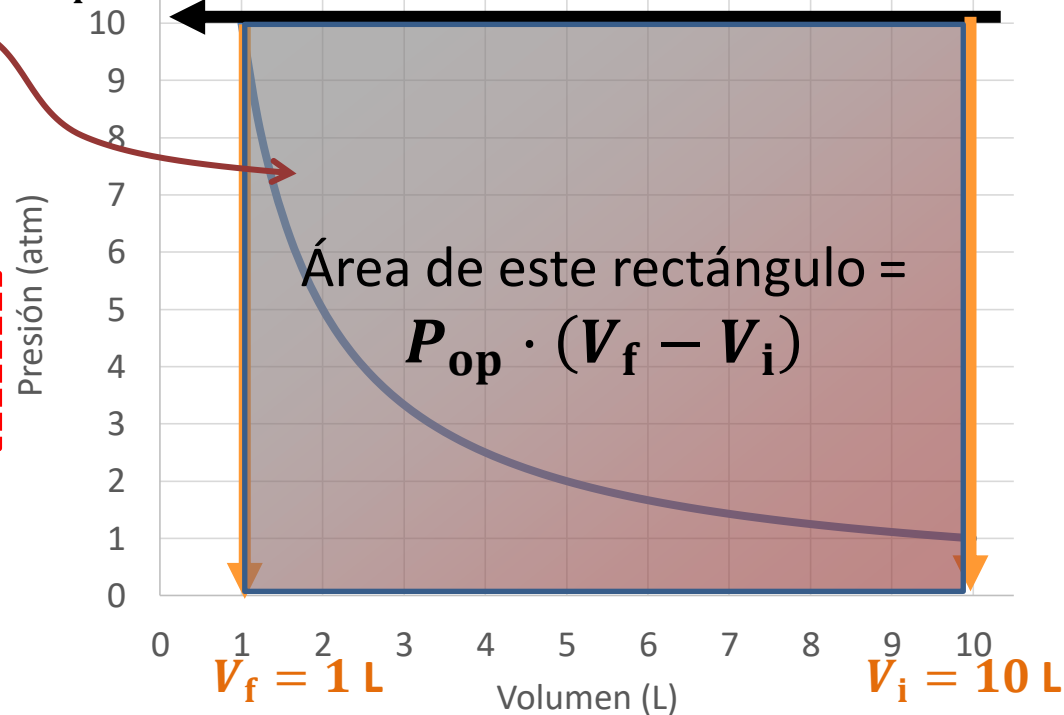
$$W = 10 \text{ atm} \cdot \frac{101325 \text{ Pa}}{\text{atm}} \cdot (1 - 10) \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{\text{L}}$$

Factores de conversión que me permiten calcular el trabajo en unidades de energía del Sistema Internacional

$$W_{com} = -9120 \text{ Julios}$$

Destruídos 9 kJ de trabajo

$P_{op} = 10 \text{ atm}$



El área del rectángulo formado me permite visualizar cuánto trabajo se ha consumido

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión isotérmica: procesos irreversibles

Trabajo de expansión en **una etapa**

$$W = P_{op} \cdot \Delta V = P_{op} \cdot (V_f - V_i)$$

Tenemos 1 L de volumen inicialmente a 10 atm de presión, y tras un proceso de una etapa el gas se expande hasta ocupar 10 L con presión final 1 atm

Trabajo destruido

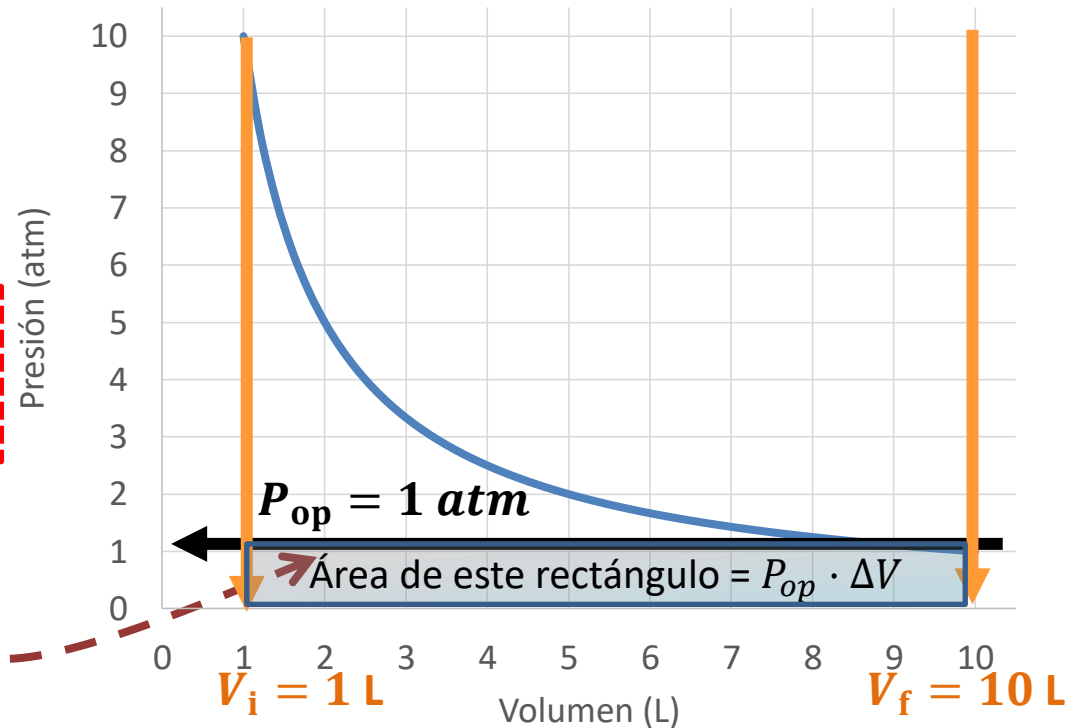
$$W = P_{op} \cdot (V_f - V_i)$$

$$W = 1 \text{ atm} \cdot \frac{101325 \text{ Pa}}{\text{atm}} \cdot (10 - 1) \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{\text{L}}$$

Factores de conversión que me permiten calcular el trabajo en unidades de energía del Sistema Internacional

$$W_{\text{exp}} = +912 \text{ Julios}$$

Recuperado menos de 1 kJ



El área del rectángulo formado me permite visualizar cuánto trabajo se ha recuperado

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión isotérmica: procesos irreversibles

Trabajo destruido (compresión)

$$W_{\text{com}} = 10 \text{ atm} \cdot (1 - 10) L$$

Trabajo producido (expansión)

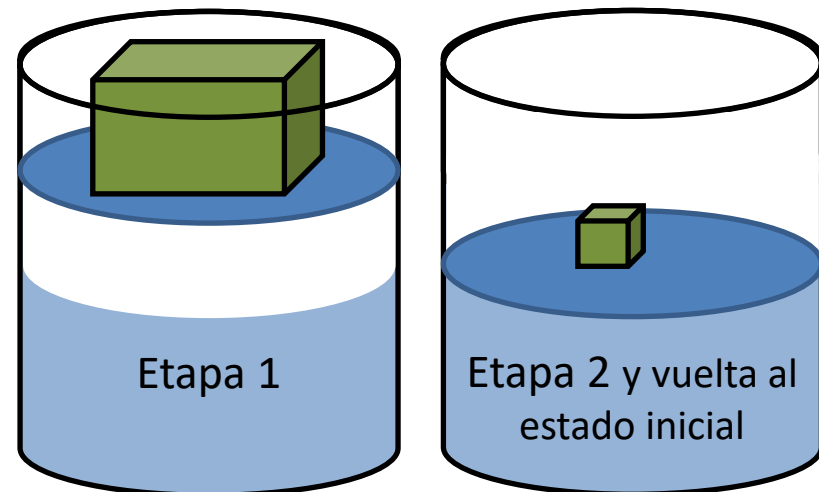
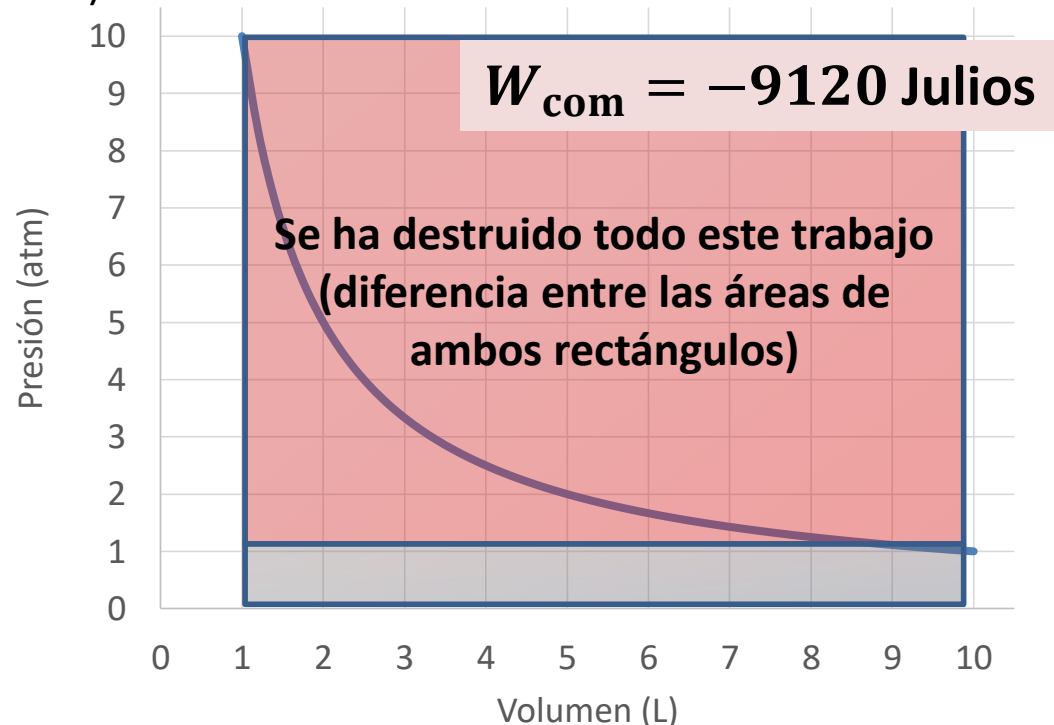
$$W_{\text{exp}} = 1 \text{ atm} \cdot (10 - 1) L$$

Si se completa un ciclo de compresión-expansión, el trabajo transferido en el ciclo es la suma de los trabajos de cada etapa

$$W_{\text{ciclo}} = (W_{\text{exp}} + W_{\text{com}}) \\ = -8210 \text{ Julios}$$

¿Por qué tanta diferencia entre expansión y compresión?

- El cambio de volumen es igual, pero de signo contrario
- En la **compresión**, la **presión opuesta es mayor** → el trabajo intercambiado al comprimir siempre es mayor (y negativo)



Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

1. Expansión y Compresión isotérmica: procesos irreversibles

Trabajo destruido (compresión)

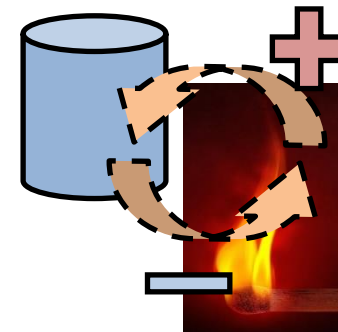
$$W_{\text{com}} = 10 \text{ atm} \cdot (1 - 10) L$$

Trabajo producido (expansión)

$$W_{\text{exp}} = 1 \text{ atm} \cdot (10 - 1) L$$

$$W_{\text{ciclo}} = (W_{\text{exp}} + W_{\text{com}}) \\ = -8210 \text{ Julios}$$

- En la **compresión**, la **presión opuesta es mayor** → el trabajo intercambiado al comprimir siempre es mayor (y negativo)
- Si el estado inicial y el final es el mismo, *¿no cabría esperar que la energía total que tiene el sistema sea la misma al principio y al final del ciclo?*
- En ese caso, *¿Cómo compensa el sistema la energía?*
 - El trabajo suministrado al sistema se compensa porque se pierde en forma de **CALOR, Q**, desde sistema



Por el criterio de signos, calor cedido por el sistema es **NEGATIVO**

$$Q_{\text{ciclo}} = -8210 \text{ Julios}$$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

2. Primer Principio de la Termodinámica

- Si el estado inicial y el final es el mismo, *¿no cabría esperar que la energía total que tiene el sistema sea la misma al principio y al final del ciclo?*

Si una función $f(x,y)$ es capaz de definir el estado de un sistema, el valor de esa función sólo depende de cómo esté el sistema (por ejemplo: comprimido o expandido). **Nunca** depende de cómo se ha llegado hasta ese estado (no depende del *camino*)

- Se denomina **función de estado** del sistema
- Por tanto, tienen siempre el mismo valor al principio y al final del ciclo

- Un ejemplo de función de estado es la energía total que guarda en su interior un sistema, denominada **energía interna, U**
- En el caso de la expansión-compresión de un gas, esta energía U sólo ha variado porque se ha recibido o transferido calor y trabajo.

➤ $\Delta U = Q - W$ La variación de la energía del sistema será igual al calor recibido menos el trabajo realizado

Como U es una función de estado, en todo ciclo

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$$

$$W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}}$$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

2. Primer Principio de la Termodinámica

Primer Principio de la Termodinámica:

Si un sistema se somete a cualquier transformación cíclica, la energía interna del sistema permanece invariante y el trabajo producido debe coincidir con el calor recibido

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$$

$$W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}}$$



*La energía ni se crea ni se destruye,
sólo se transforma*

Un sistema puede tener más tipos de energía (química, eléctrica, nuclear) y realizar distinto tipo de trabajo. Si se transfieren, también se sumarían en ΔU

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

2. Primer Principio de la Termodinámica

Primer Principio de la Termodinámica:

Si un sistema se somete a cualquier transformación cíclica, la energía interna del sistema permanece invariante y el trabajo producido debe coincidir con el calor recibido

Un sistema aislado no puede intercambiar calor ni trabajo, y por lo tanto la variación de energía interna es nula y la función U permanece constante

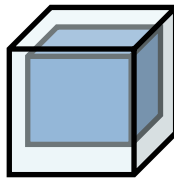
$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$$

$$W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}}$$



Sistema aislado



El único sistema aislado real que no interactúa con el entorno es el Universo entero, (infinito y sin entorno)

Un sistema puede tener más tipos de energía (química, eléctrica, nuclear) y realizar distinto tipo de trabajo. Si se transfieren, también se sumarían en ΔU

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

2. Primer Principio de la Termodinámica

Si una función $f(x,y)$ es capaz de definir el estado de un sistema, el valor de esa función sólo depende de cómo esté el sistema (por ejemplo: comprimido o expandido). **Nunca** depende de cómo se ha llegado hasta ese estado (no depende del *camino*)

- Se denomina **función de estado** del sistema
- Por tanto, tienen siempre el mismo valor al principio y al final del ciclo

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$$

$$W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}}$$

No significa que $W_{\text{ciclo}} = 0$ ni $Q_{\text{ciclo}} = 0$

- Calor y trabajo son formas de transferir energía, pero **no** son energía *que tiene* un sistema.
- **Un sistema NO "tiene calor" y NO "tiene trabajo". *Transfiere*** calor y trabajo como energía, y sólo durante la transferencia esta energía se manifiesta en forma de calor o trabajo.
- Los cambios de energía interna (o cualquier función de estado) dependen sólo del estado del sistema (por eso no varía en un ciclo) pero no de la trayectoria, número de etapas o tipos de procesos que se hayan realizado.

- Calor y trabajo NO son funciones de estado del sistema. Se denominan funciones de trayectoria y sí dependen del número de etapas y tipos de procesos intermedios.

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

2. Primer Principio de la Termodinámica

Si una función $f(x,y)$ es capaz de definir el estado de un sistema, el valor de esa función sólo depende de cómo esté el sistema (por ejemplo: comprimido o expandido). **Nunca** depende de cómo se ha llegado hasta ese estado (no depende del camino)

- Se denomina **función de estado** del sistema
- Por tanto, tienen siempre el mismo valor al principio y al final del ciclo

➤ Calor y trabajo NO son funciones de estado del sistema. Se denominan funciones de trayectoria y sí dependen del número de etapas y tipos de procesos intermedios.

- Una variación de una función de estado se representa como ΔU porque existe un valor inicial y final de esta función para el sistema (es posible $\Delta U = U_f - U_i$), aunque no podamos conocerlos
- Una función de trayectoria **no varía**, y por tanto no existen ΔW ni ΔQ
- Cuando los cambios producidos sean mínimos hasta el límite de que sean infinitesimales, estos cambios pueden representarse como diferenciales

$$\Delta U \rightarrow dU$$

$$Q \rightarrow d'Q$$

$$W \rightarrow d'W$$

} Al no existir variaciones reales, se representan como diferenciales inexactas d'

Por tanto, el Primer Principio puede formularse también como

$$dU = d'Q - d'W$$

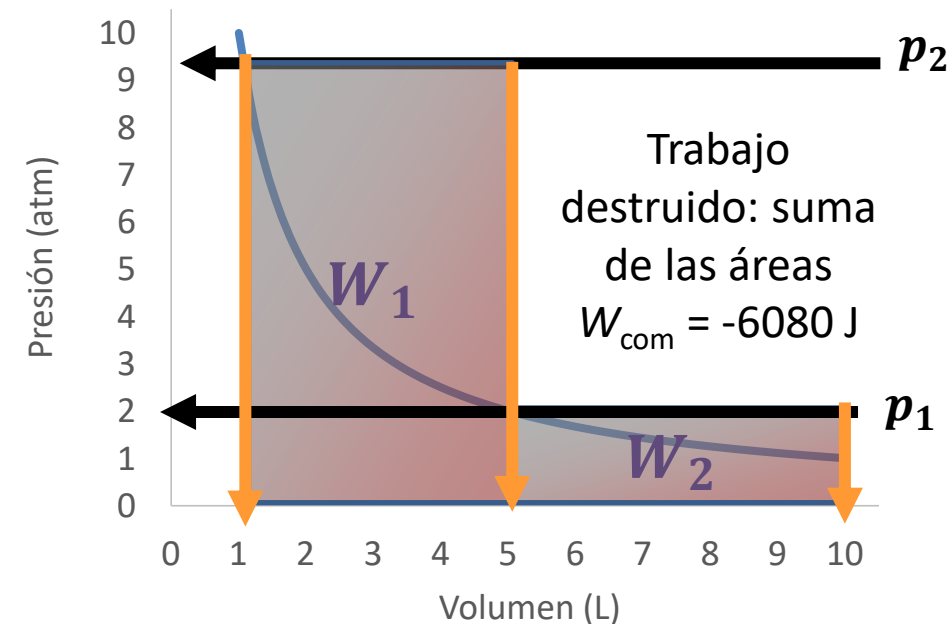
Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

3. Expansión y compresión isotérmica: Procesos irreversibles en varias etapas

$$W = P_{op} \cdot (V_f - V_i)$$

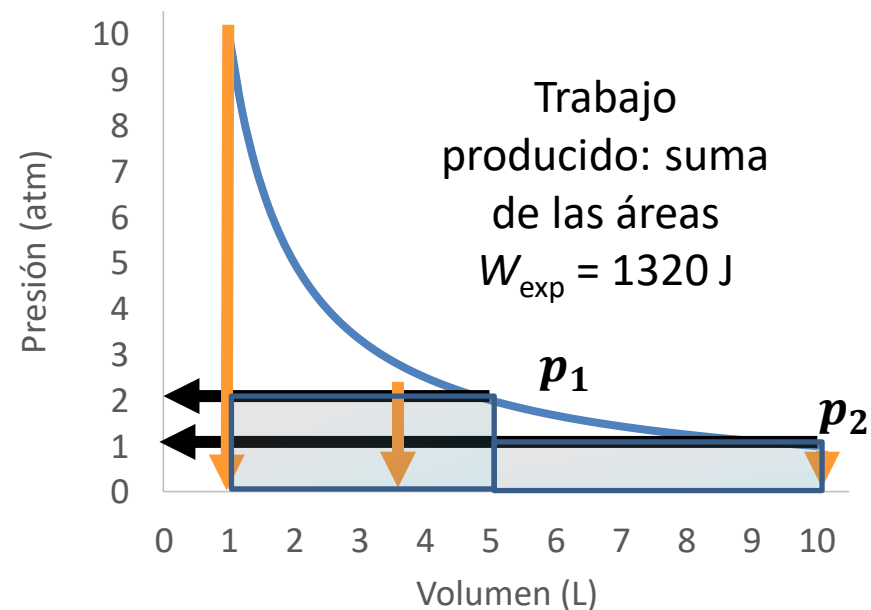
Trabajo de compresión (2 etapas)

	Volumen inicial	Volumen final
Etapla 1	10 L	5 L
Etapla 2	5 L	1 L



Trabajo de expansión (2 etapas)

	Volumen inicial	Volumen final
Etapla 1	1 L	5 L
Etapla 2	5 L	10 L

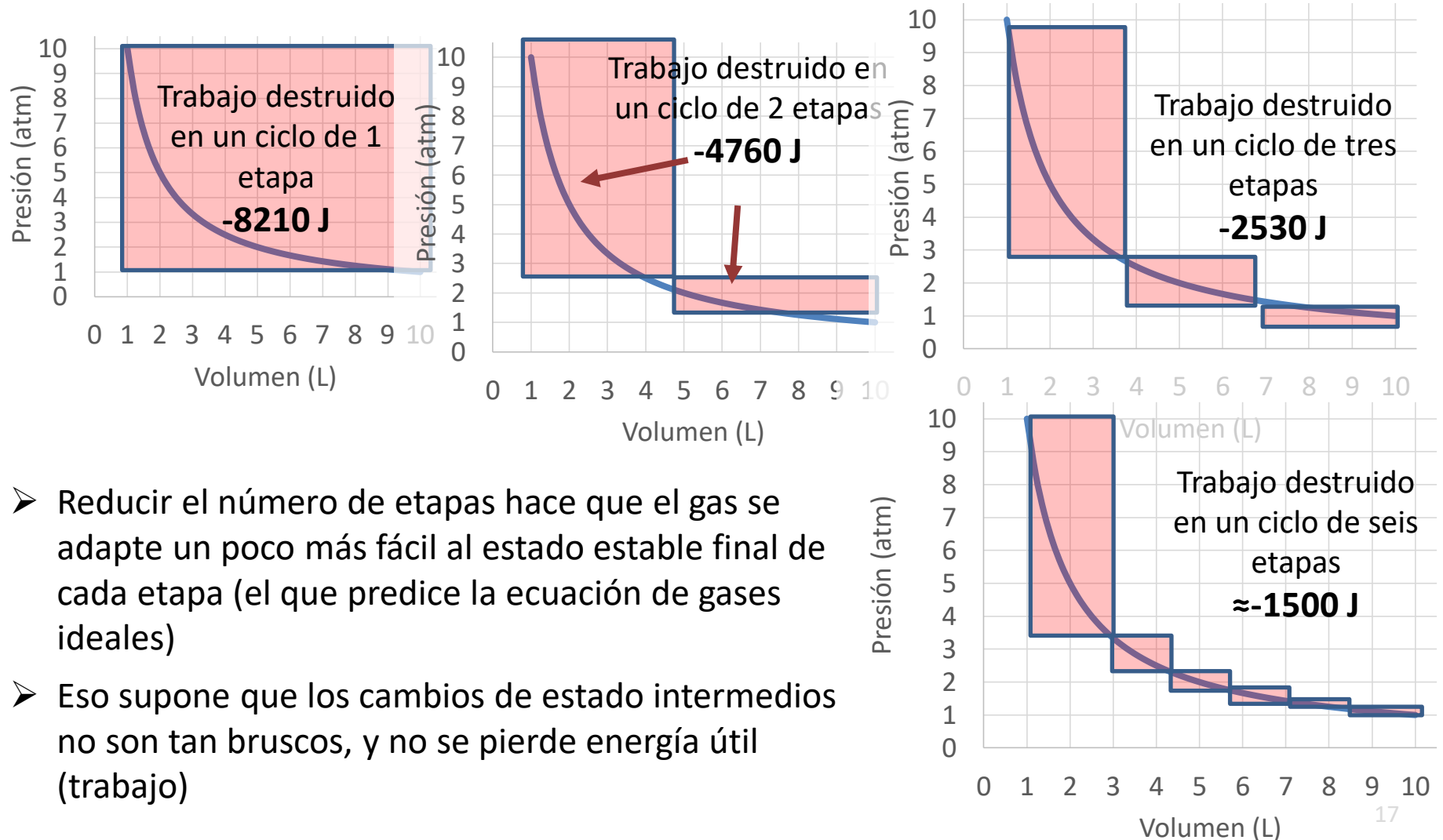


$$W_{ciclo} = W_{com} + W_{exp} = -4760 \text{ Julios}$$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

3. Expansión y compresión isotérmica: Procesos irreversibles en varias etapas

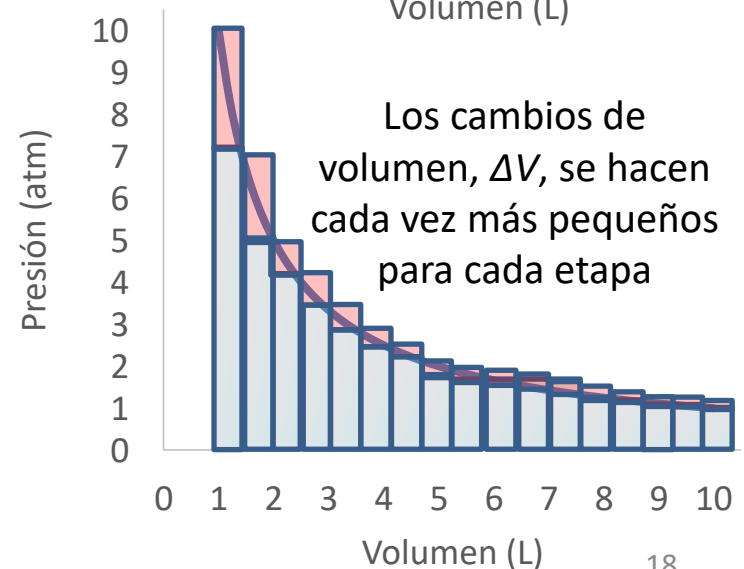
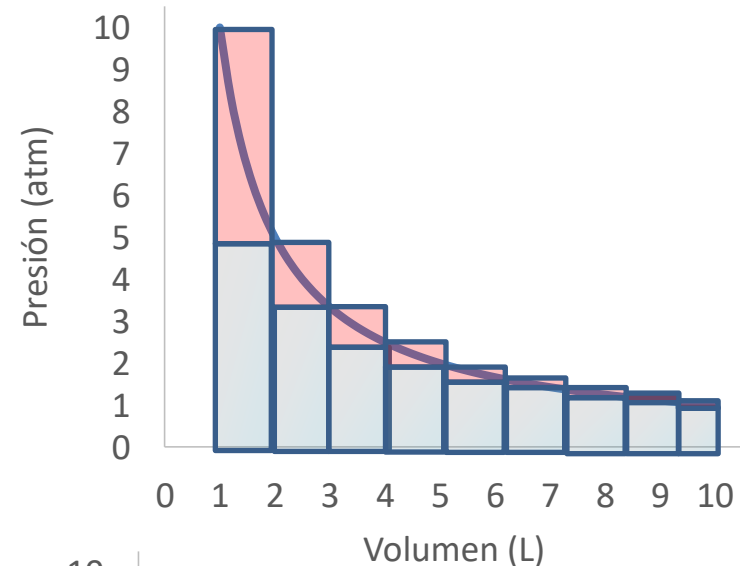
Comparación del rendimiento de trabajo en una y dos etapas



Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

3. Expansión y compresión isotérmica: **Procesos reversibles**

- Si seguimos aumentando el número de etapas, se mejora el rendimiento de trabajo
- Las **áreas** correspondientes al **trabajo** producido durante la **expansión (azul)** se hacen cada vez mayores
 $W_{\text{exp}} \uparrow\uparrow$ (siempre positivo)
- Las **áreas** correspondientes al **trabajo** destruido durante la **compresión (rojo + azul)** se hacen cada vez menores
 $W_{\text{com}} \downarrow\downarrow$ (siempre negativo)
- Siempre los valores absolutos de W_{com} son mayores a los de W_{exp} porque las presiones intermedias en la compresión son mayores.
- Por tanto, siempre $W_{\text{ciclo}} = W_{\text{com}} + W_{\text{exp}}$ es negativo, pero cada vez menos negativo (cada vez más próximo a cero)



Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

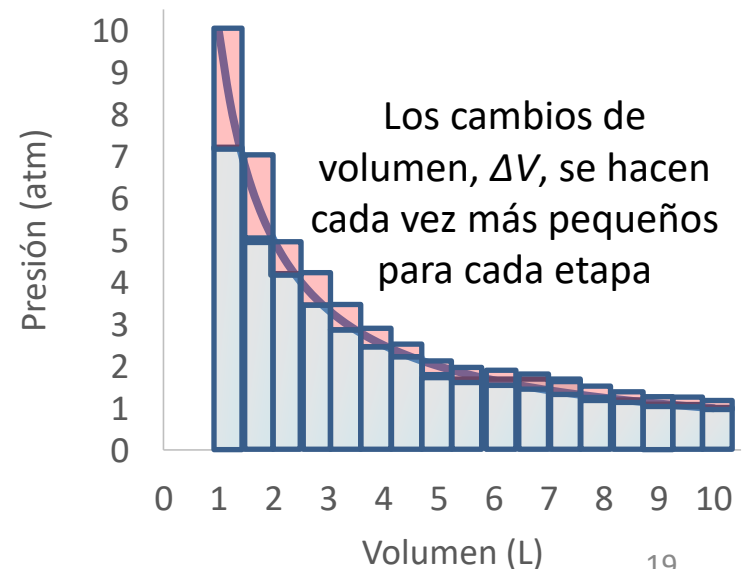
3. Expansión y compresión isotérmica: Procesos reversibles

- Por tanto, siempre $W_{\text{ciclo}} = W_{\text{com}} + W_{\text{exp}}$ es negativo, pero cada vez menos negativo (cada vez más próximo a cero)
- Si el ciclo se realiza en infinitas etapas, las presiones de la expansión y de la compresión tienden a igualarse
$$W_{\text{com}} \approx -W_{\text{exp}} \rightarrow W_{\text{ciclo}} = 0$$
- La situación más favorable de un ciclo es un resultado de trabajo (y calor) transferido neto igual a cero. Cualquier otra situación destruye trabajo, transformándolo en calor
- En la representación, las áreas de cada etapa de expansión se aproxima con la de compresión para cada una de las infinitas etapas

¿Dónde está el límite?

¿En qué situación obtenemos el resultado más favorable con el menor trabajo destruido (en forma de calor?)

RESPUESTA:
El límite está en el infinito



Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

3. Expansión y compresión isotérmica: Procesos reversibles

- Por tanto, siempre $W_{\text{ciclo}} = W_{\text{com}} + W_{\text{exp}}$ es negativo, pero cada vez menos negativo (cada vez más próximo a cero)
- En la representación, las áreas de cada etapa de expansión se aproxima con la de compresión para cada una de las infinitas etapas

$$W_{\text{exp}} \text{ ó } W_{\text{com}} = p_2 \Delta V + p_3 \Delta V + p_4 \Delta V + p_5 \Delta V + \dots$$

Trabajo de cada etapa

- Si cada etapa tiene un $\Delta V \rightarrow dV$

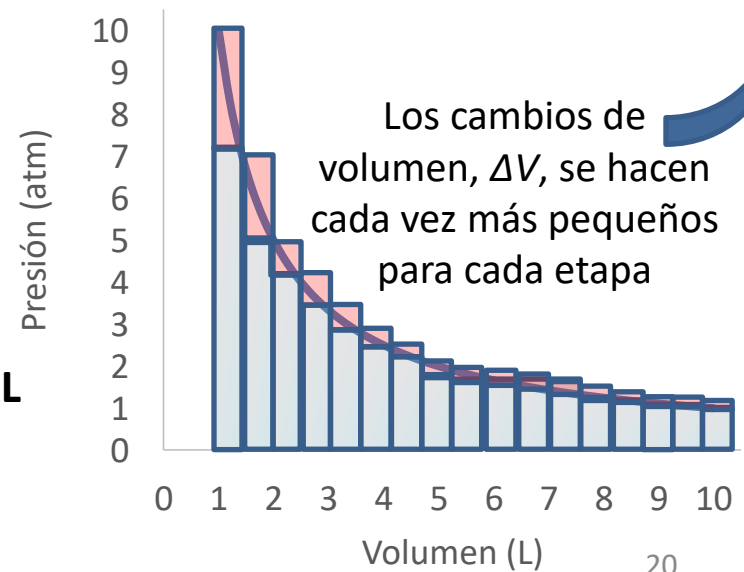
$$W_{\text{exp}} \text{ ó } W_{\text{com}} = p_2 dV + p_3 dV + p_4 dV + p_5 dV + \dots$$

- Matemáticamente la suma de fragmentos infinitesimales corresponde a resolver una **INTEGRAL**

$$W_{\text{exp}} \text{ ó } W_{\text{com}} = \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV$$

RESPUESTA:
El límite está en el infinito

Si cada etapa tiene un **cambio de volumen** tan pequeño, se considera **infinitesimal**
 ΔV pasa a ser **dV**



Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

3. Expansión y compresión isotérmica: Procesos reversibles

- Matemáticamente la suma de fragmentos infinitesimales corresponde a resolver una **INTEGRAL** $W_{\text{exp}} \text{ ó } W_{\text{com}} = \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV$
- Para resolver esa integral hace falta conocer cuanto vale la presión p en cada una de las infinitas etapas
- Hemos dicho que en cada etapa intermedia el gas alcanza un estado estable definido por la ecuación de los gases ideales, con lo que también en cada una de las infinitas etapas intermedias se cumple que



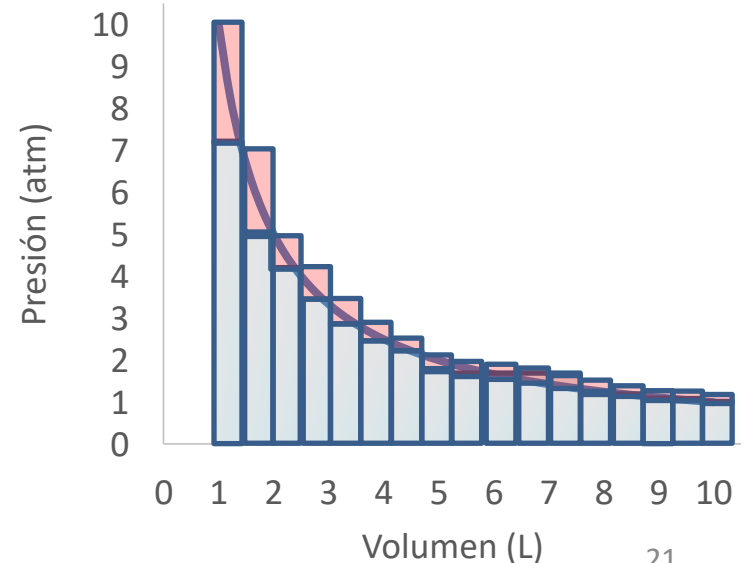
$$p = \frac{nRT}{V}$$

Ecuación que coincide con lo que se representa en la gráfica

- Introduciendo esa expresión en la integral

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV$$

Todo lo que sea constante se saca de la integral. Esto incluye n y R , y como este se trata de un proceso isotérmico, también $T = \text{cte}$



Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

3. Expansión y compresión isotérmica: Procesos reversibles

- Matemáticamente la suma de fragmentos infinitesimales corresponde a resolver una **INTEGRAL**

$$W_{\text{exp}} \text{ ó } W_{\text{com}} = \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot dV = nRT \cdot \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV$$

$$W = nRT \left[\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right]$$

Supongamos $n = 1 \text{ mol}$ y $T = 298 \text{ K}$

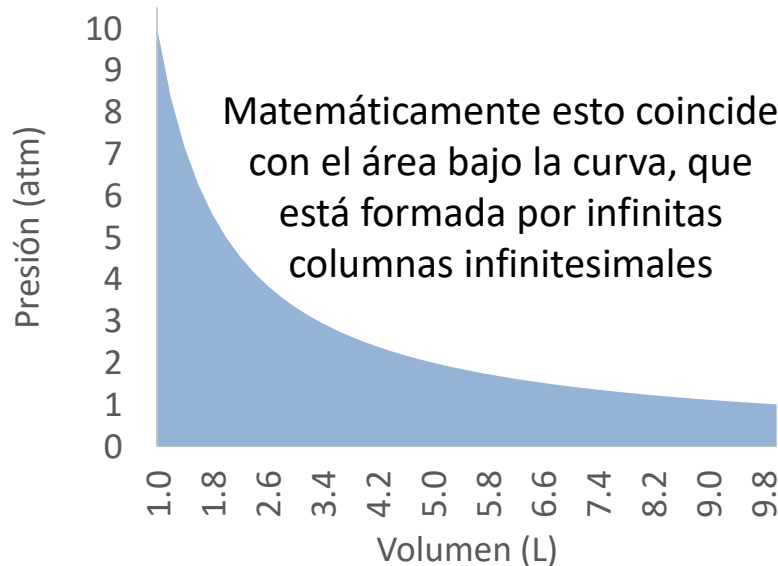
	Volumen 1	Volumen 2
Eta 1	10 L	1 L

$$W_{\text{exp}} = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \left[\ln \left(\frac{10 \text{ L}}{1 \text{ L}} \right) \right]$$

$$W_{\text{exp}} = 5710 \text{ Julios}$$

$$W_{\text{com}} = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \left[\ln \left(\frac{1 \text{ L}}{10 \text{ L}} \right) \right]$$

$$W_{\text{com}} = -5710 \text{ Julios}$$

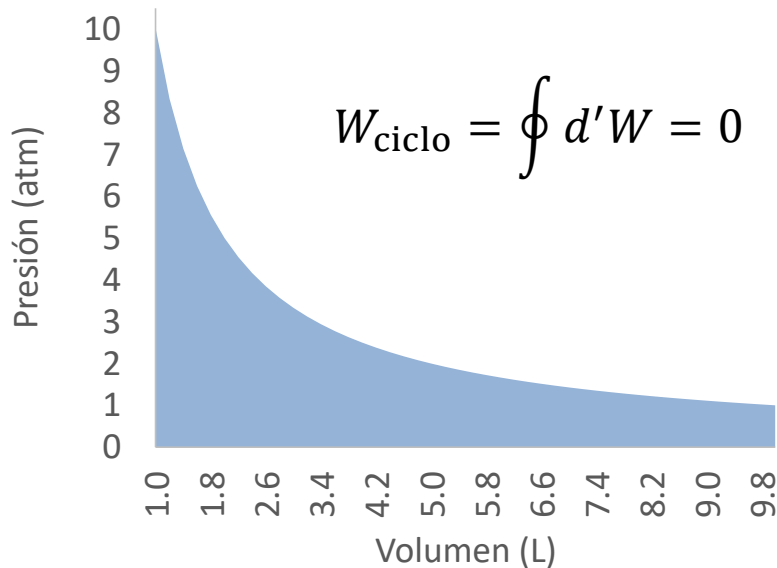


$$W_{\text{ciclo}} = \oint d'W = W_{\text{com}} + W_{\text{exp}} = 0$$

Representa la integral de todos los intercambios que componen el ciclo

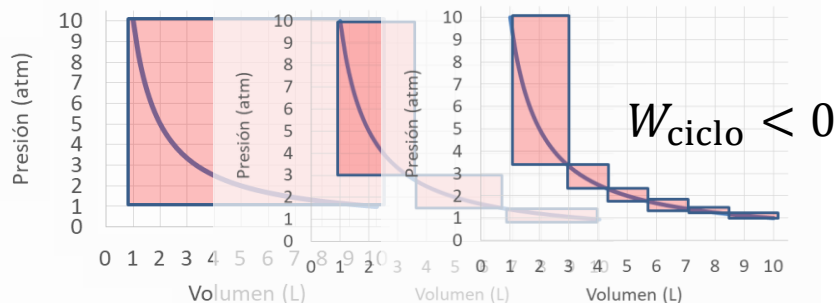
Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

4. CONSIDERACIONES GENERALES REVERSIBILIDAD / IRREVERSIBILIDAD



Un proceso que tiene lugar en **INFINITAS ETAPAS** es un proceso **REVERSIBLE** porque podríamos ir y volver en cuantos ciclos queramos y no vamos a producir ni consumir trabajo neto a lo largo del ciclo gracias a que el sistema se mantiene **SIEMPRE EN EQUILIBRIO** adaptándose a su estado más estable sin forzarlo

Un proceso que tiene lugar en **UNA ETAPA** (o dos, o tres o un número no infinito) es un proceso **IRREVERSIBLE** porque al y volver perdemos trabajo neto a lo largo del ciclo



debido a que forzamos al sistema **ALEJÁNDOLO DEL EQUILIBRIO** sin permitir su adaptación paulatina a su estado más estable

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

5. Propiedades de la energía interna y sus consecuencias

Cuando tenemos un sistema formado por una fase y un componente, una función de estado, como por ejemplo U , se puede considerar como una **función de dos variables de estado**

Puedo elegir dos variables de estado cualquiera que nos convengan, por ejemplo:

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

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

$$U = f(V, p)$$

¿Qué nos convendría elegir?
(arbitrariamente)

Temperatura → es fácil de medir e interviene muchísimo en transferencia de energía

Volumen → porque $\Delta U = Q - W$ y los cambios de volumen intervienen directamente en el trabajo

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

7. Ecuación de estado de un sistema

UN SISTEMA DE UNA FASE Y UN COMPONENTE QUEDA DEFINIDO CONOCIENDO ÚNICAMENTE DOS VARIABLES TERMODINÁMICAS, siendo las demás dependientes de estas dos

Para definir un sistema de una fase y un componente basta con conocer p y T ; o p y $\bar{V}$; o T y $\bar{V}$

- Las variables de estado dependen entre sí y pueden **relacionarse matemáticamente** por ejemplo: el volumen de un gas depende de la temperatura y de la presión

$\bar{V} = f(P, T)$ Se lee como "el volumen molar $\bar{V}$ es una función f de la presión P y temperatura T "

- Si una función $f(x, y)$ sólo depende de dos variables x e y , entonces sus diferenciales cumplen:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Como $\bar{V}$ es una función de T y p ...

$$d\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_T dp$$

Una variación infinitesimal del volumen molar $d\bar{V}$

Derivada parcial: El cambio que se produce en el volumen al variar la temperatura, suponiendo constante la presión.

La variación infinitesimal de la temperatura dT

Derivada parcial: El cambio que se produce en el volumen al variar la presión, suponiendo constante la temperatura, multiplicado por la variación infinitesimal de la presión

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

5. Propiedades de la energía interna y sus consecuencias

Puedo elegir dos variables de estado cualquiera que nos convengan, por ejemplo:

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

Temperatura → es fácil de medir e interviene muchísimo en transferencia de energía

Volumen → porque $\Delta U = Q - W$ y los cambios de volumen intervienen directamente en el trabajo

Primer Principio

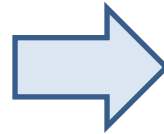
$$dU = d'Q - d'W = d'Q - pdV$$

¿Y si consigo diseñar un experimento en el que el volumen permanezca constante pero pueda medir el calor transferido?

Si el volumen es constante

$$dU = d'Q - \cancel{pdV}$$

$$dV = 0$$



$$dU = d'Q_V$$

$$\Delta U = Q_V$$

- Consecuencia: **si un sistema no puede intercambiar energía en forma de trabajo** (porque, por ejemplo, la frontera es inmóvil y no puede transferir otro trabajo diferente al de expansión-compresión), **los cambios de energía interna de cualquier proceso son iguales al calor transferido.**
- **A volumen constante, el calor transferido es igual a la variación de energía interna**

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

5. Propiedades de la energía interna y sus consecuencias

Puedo elegir dos variables de estado cualquiera que nos convengan, por ejemplo:

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

dU se puede escribir como

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

Cómo varía la energía interna cuando cambia la temperatura pero no el volumen (proceso isocórico)

Cómo varía la energía interna cuando cambia el volumen en proceso isotérmico

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

7. Ecuación de estado de un sistema

UN SISTEMA DE UNA FASE Y UN COMPONENTE QUEDA DEFINIDO CONOCIENDO ÚNICAMENTE DOS VARIABLES TERMODINÁMICAS, siendo las demás dependientes de estas dos
Para definir un sistema de una fase y un componente basta con conocer p y T ; o p y $\bar{V}$; o T y $\bar{V}$

- Las variables de estado dependen entre sí y pueden **relacionarse matemáticamente** por ejemplo: el volumen de un gas depende de la temperatura y de la presión

$\bar{V} = f(P, T)$ Se lee como "el volumen molar $\bar{V}$ es una función f de la presión P y temperatura T "

- Si una función $f(x, y)$ sólo depende de dos variables x e y , entonces sus diferenciales cumplen:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Como $\bar{V}$ es una función de T y p ...

$$d\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T dp$$

Una variación infinitesimal del volumen molar $d\bar{V}$

Derivada parcial: El cambio que se produce en el volumen al variar la temperatura, suponiendo constante la presión.

La variación infinitesimal de la temperatura dT

Derivada parcial: El cambio que se produce en el volumen al variar la presión, suponiendo constante la temperatura, multiplicado por la variación infinitesimal de la presión

Relativamente difícil de determinar experimentalmente para la mayoría de los sistemas...

...PERO facilita mucho el análisis cuando el proceso es isocórico y $dV = 0$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

5. Capacidad calorífica a volumen constante, C_v

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

Si el volumen es constante
 $dV = 0$

$$dU = d'Q_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{d'Q_V}{dT}$$

Es decir:

- El aumento de la **energía interna** a causa de la **temperatura** en un experimento isocórico (**a volumen constante**)

Es igual a

- El **calor transferido** por un sistema para una variación de temperatura en condiciones de **volumen constante**

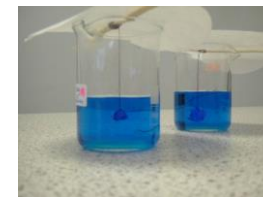
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{d'Q_V}{dT} = C_V$$

Capacidad calorífica a volumen constante: calor necesario para aumentar 1º C la temperatura de un sistema (por cada gramo o por cada mol) en condiciones isocóricas

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

5. Capacidad calorífica a volumen constante, C_v

PRÁCTICA 3: DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE REACCIÓN ENTRE EL Zn Y EL CuSO_4 $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$



$$|Q_{\text{reacción}}| = |K_{\text{calorímetro}} \cdot \Delta T| + |m_{\text{disolución}} \cdot c_{\text{disolución}} \cdot \Delta T|$$

Se trataba de la capacidad calorífica de la disolución, la energía necesaria para elevar la temperatura cada gramo de disolución un grado Celsius o un Kelvin

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{d'Q_V}{dT} = C_V$$

Capacidad calorífica a volumen constante: calor necesario para aumentar 1º C la temperatura de un sistema (por cada gramo o por cada mol)

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

5. Capacidad calorífica a volumen constante, C_V

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

Expresión general para dU , válida SIEMPRE

- Si se determinan los cambios de temperatura durante un experimento en el que el volumen del sistema permanece constante ($dV = 0$), se puede determinar el cambio de energía interna del sistema **integrando**

$$dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

- Tenemos la "suerte" de que C_V habitualmente no depende de la temperatura, por lo que conociéndolo, **a volumen constante** podemos determinar ΔU por:



$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

Además de saber $\Delta U = Q_V$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

6. Entalpía: propiedades y consecuencias

Cuando tenemos un sistema formado por una fase y un componente, una función de estado se puede considerar como una **función de dos variables de estado**

*¿Y si hubiéramos elegido?
(arbitrariamente)*

Temperatura

Presión → porque a veces es más fácil hacer experimentos a presión constante

Primer Principio

$$dU = d'Q - p dV$$

Integrando con $p = \text{cte}$

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = Q_p - p \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$(U_2 - U_1) = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) = Q_p$$

Se obtiene una expresión $U + pV$ que cumple lo siguiente:

- Tiene unidades de energía, aunque no pueda identificarse con una forma de energía
- Es la combinación de una función de estado (U) y un producto de dos variables de estado (p y V). Como dos variables de estado también definen el estado de un sistema (de una sola fase y un solo componente)...

$U + p \cdot V$ es una función de estado del sistema, a la que llamaremos entalpía H

- El cambio de entalpía SIEMPRE es igual al calor transferido a presión constante

$$\Delta H = Q_p$$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

6. Entalpía: propiedades y consecuencias.

Puedo elegir dos variables de estado cualquiera que nos convengan, por ejemplo:

$$H = f(T, p)$$

dH se puede escribir como

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Cómo varía la función de estado entalpía cuando cambia la temperatura pero no la presión (proceso isobárico)

Cómo varía la función entalpía cuando cambia la presión en proceso isotérmico

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

7. Ecuación de estado de un sistema

UN SISTEMA DE UNA FASE Y UN COMPONENTE QUEDA DEFINIDO CONOCIENDO ÚNICAMENTE DOS VARIABLES TERMODINÁMICAS, siendo las demás dependientes de estas dos
Para definir un sistema de una fase y un componente basta con conocer p y T ; o p y $\bar{V}$; o T y $\bar{V}$

- Las variables de estado dependen entre sí y pueden **relacionarse matemáticamente** por ejemplo: el volumen de un gas depende de la temperatura y de la presión

$\bar{V} = f(P, T)$ Se lee como "el volumen molar $\bar{V}$ es una función f de la presión P y temperatura T "

- Si una función $f(x, y)$ sólo depende de dos variables x e y , entonces sus diferenciales cumplen:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Como $\bar{V}$ es una función de T y p ...

$$d\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T dp$$

Una variación infinitesimal del volumen molar $d\bar{V}$

Derivada parcial: El cambio que se produce en el volumen al variar la temperatura, suponiendo constante la presión.

La variación infinitesimal de la temperatura dT

Derivada parcial: El cambio que se produce en el volumen al variar la presión, suponiendo constante la temperatura, multiplicado por la variación infinitesimal de la presión

Relativamente difícil de determinar experimentalmente para la mayoría de los sistemas...

...PERO facilita mucho el análisis cuando el proceso es isobárico y $dp = 0$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

6. Entalpía: propiedades y consecuencias. **Capacidad calorífica a presión constante, C_p**

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Si la presión es constante
 $dp = 0$

$$dH = d'Q_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{d'Q_p}{dT}$$

Es decir:

- El aumento de la **entalpía** a causa de la **temperatura** en un experimento isobárico (**a presión constante**)

Es igual a

- El **calor transferido** por un sistema para una variación de temperatura en condiciones de **presión constante**

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{d'Q_p}{dT} = C_p$$

Capacidad calorífica a presión constante: calor necesario para aumentar 1º C la temperatura de un sistema (por cada gramo o por cada mol) en condiciones isobáricas

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

6. Entalpía: propiedades y consecuencias. Capacidad calorífica a presión constante, C_p

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Expresión general para dH , válida SIEMPRE

- Si se determinan los cambios de temperatura durante un experimento en el que la presión del sistema permanece constante ($dp = 0$), se puede determinar el cambio de entalpía del sistema **integrando**

$$dH = C_p dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- Tenemos la "suerte" de que C_p habitualmente no depende de la temperatura, por lo que conociéndolo, **a presión constante** podemos determinar ΔH por:



$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

Además de saber $\Delta H = Q_p$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

7. Aplicación al gas ideal

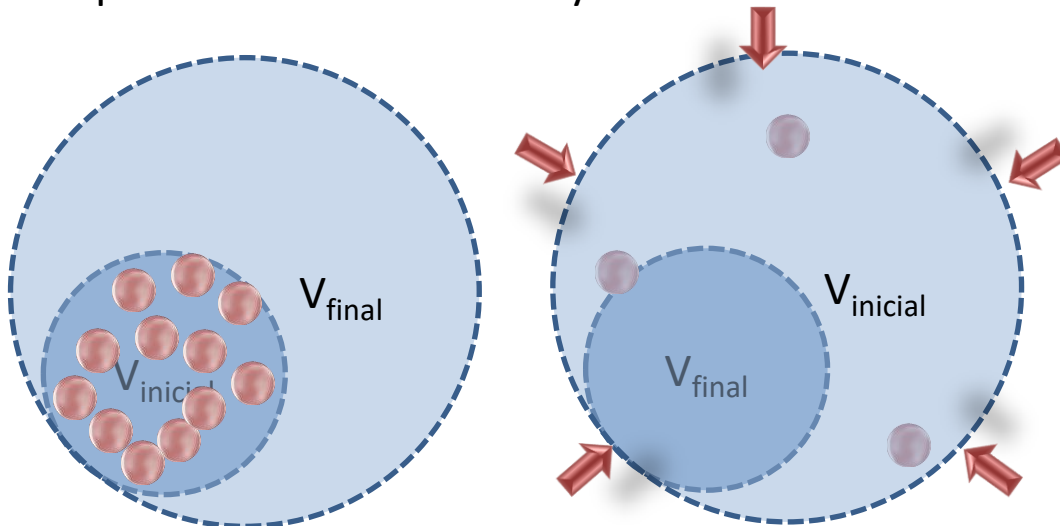
$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Expresiones generales de
 dH y dU

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

La dependencia de H con p y de U con V es compleja de determinar experimentalmente, pero **admite simplificación con gases ideales**

- Los cambios de energía con la temperatura se originan por el incremento del movimiento de las moléculas (cinético y vibracional)
- Para un **gas real**, la compresión y la expansión suponen tener partículas más o menos cerca → los cambios de energía a temperatura constante se deben mayoritariamente a que aumentan o disminuyen las interacciones entre moléculas del gas...



... Pero **para un gas ideal las moléculas NO INTERACCIONAN**
Por tanto:

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

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

7. Aplicación al gas ideal

EN GENERAL

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

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

Pero para GASES IDEALES se reduce en

$$dU = C_v dT$$

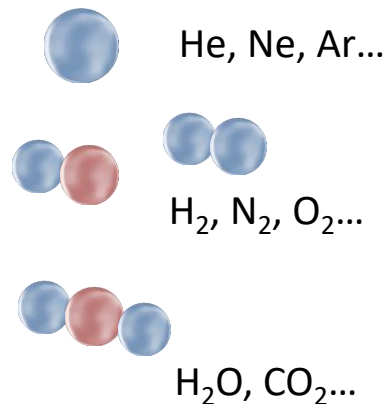
$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$$dH = C_p dT$$

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

Además, en buena aproximación los valores de C_v y C_p por cada mol de gas ideal son:

	$\overline{C_v}$	$\overline{C_p}$
Gas ideal monoatómico	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Gas ideal diatómico	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Gas ideal triatómico	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$



Por tanto, los cambios de entalpía y energía interna de gases ideales sólo dependen de los cambios de temperatura

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

8. Relación entre C_p y C_v

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{d'Q_V}{(\partial T)_V}\right) = C_V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{d'Q_p}{(\partial T)_p}\right) = C_p$$

Considerando las siguientes relaciones

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

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$H = U + p \cdot V$$


$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Y simplificación $dp = 0 \dots$

De forma general, las capacidades caloríficas C_p y C_V cumplen con que su diferencia es

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- Esta diferencia aumenta con sustancias para las cuales:
 - El coeficiente de expansión térmica es mayor, representado por $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (siempre positivo)
 - El aumento de la energía interna cuando se incrementa el volumen en un proceso isotérmico, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Es positivo siempre (hace falta más energía para ocupar más volumen) salvo con gases ideales, en cuyo caso es cero
- Por tanto, la diferencia $C_p - C_V$ es siempre positiva $\rightarrow C_p > C_V$
- Siempre la energía necesaria para aumentar la temperatura de una sustancia es mayor cuando la presión es constante que cuando el volumen es constante, porque $C_p > C_V$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

8. Relación entre C_p y C_v

De forma general, las capacidades caloríficas C_p y C_v cumplen con que su diferencia es

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Se puede conocer un valor aproximado de esta diferencia para algunas sustancias:

GASES IDEALES

Como $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$
y además $V = \frac{nRT}{p}$

$$C_p - C_v = 0 + p \left(\frac{\partial nRT/p}{\partial T} \right)_p = nR$$

Dividiendo por el número de moles

$$\overline{C_p} - \overline{C_v} = R$$

Ley de Mayer

Suele ser también buena aproximación también para gases reales

LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Casi todos los líquidos y sólidos tienen un coeficiente de expansión térmica muy pequeño

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \approx 0$$

En la ecuación, esto anula ambos términos de la derecha...

$$\overline{C_p} - \overline{C_v} = 0$$
$$\overline{C_p} \approx \overline{C_v}$$

Con líquidos y sólidos, es indiferente que la capacidad calorífica se indique a presión constante o a volumen constante, porque ambas magnitudes son prácticamente iguales

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

9. Expansión y compresión adiabática: procesos reversibles e irreversibles

- Los procesos adiabáticos ocurren sin transferencia de calor $d'Q = 0$
- Si no se transfiere calor, la energía térmica que se produce o se consume repercute sobre el propio sistema y con ello cambia su temperatura.
- **No es posible mantener la temperatura constante** tras una etapa porque no puede compensar la energía térmica ganada o perdida con transferencia de calor hacia/desde el entorno

El Primer Principio queda

$$\Delta U = -W$$

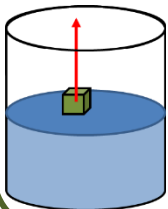
y para gases ideales

$$\Delta U = C_V(T_f - T_i)$$

$$\Delta H = C_p(T_f - T_i)$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Procesos adiabáticos irreversibles



El trabajo sigue
siendo
 $W = P_{op}(V_f - V_i)$

Procesos adiabáticos reversibles

No puede aplicarse $W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot dV = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$
(la temperatura no es una constante)

$$T_1(\bar{V}_1)^{(\gamma-1)} = T_2(\bar{V}_2)^{(\gamma-1)}$$

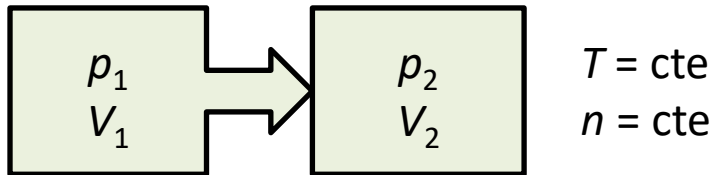
$$(T_1)^\gamma (p_1)^{(1-\gamma)} = (T_2)^\gamma (p_2)^{(1-\gamma)}$$

$$\text{Donde } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Tema 3B. Primer Principio. Ciclos isotérmicos y adiabáticos.

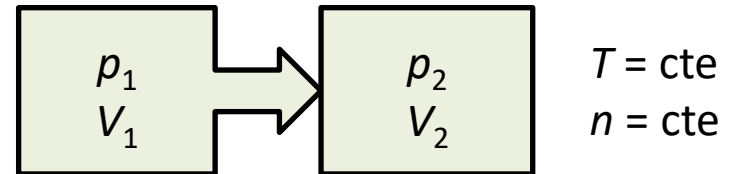
Resumen para problemas de expansión y compresión de gases ideales

Típico problema isotérmico irreversible



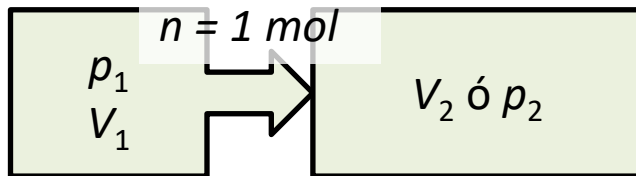
$$W = p_2(V_2 - V_1) = Q$$

Típico problema isotérmico reversible



$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV = Q$$

Típico problema adiabático irreversible



$$W = p_2(V_2 - V_1) = -\Delta U$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$C_V(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} \text{ ó } V_2 = \frac{nRT_2}{p_2}$$

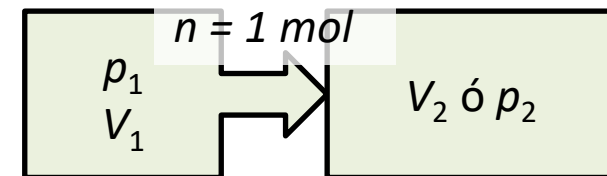
2 ecuaciones
con 2 incógnitas.

Obtención de T_2

ΔU y ΔH

W

Típico problema adiabático reversible



$$T_2 = \frac{T_1(\bar{V}_1)^{(\gamma-1)}}{(\bar{V}_2)^{(\gamma-1)}}$$

$$T_2 = \left(\frac{(T_1)^\gamma (p_1)^{(1-\gamma)}}{(p_2)^{(1-\gamma)}} \right)^{1/\gamma}$$