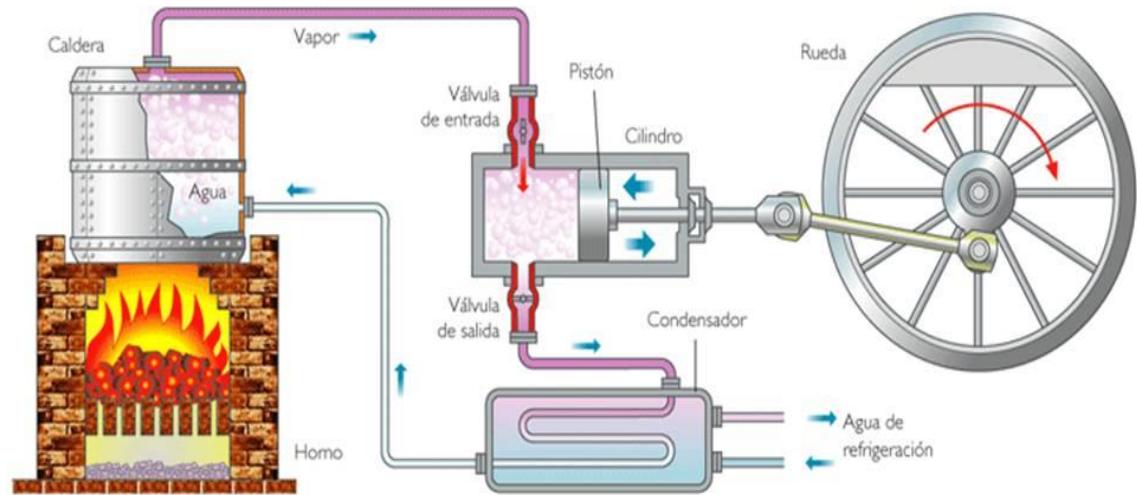


CONCEPTOS BÁSICOS y PRIMERA LEY

UNIDAD 1

Termodinámica: potencia desarrollada por el calor



La **Termodinámica** estudia los intercambios energéticos que acompañan a los fenómenos físico-químicos.

La Termodinámica es una ciencia macroscópica

Dos tipos de problemas

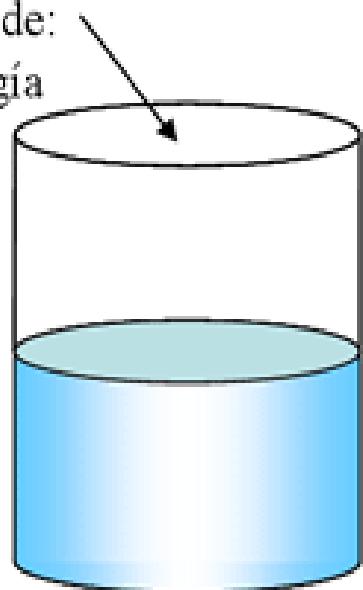
- Energía (Q , W , U) que acompaña un cambio de estado termodinámico del sistema o bien, determinar qué cambio de estado se producirá por un cambio de energía.
- Equilibrio. Condiciones de equilibrio entre fases en los procesos de separación

Sistema: parte del universo que va a ser estudiado y para lo cual se le ponen límites físicos o imaginarios. Puede ser:

- sistema **abierto:** intercambia materia y energía con el medio. Ej: la célula, una turbina.
- sistema **cerrado:** sólo intercambia energía con el medio. Ej: una estufa, un cilindro pistón, tanque.
- sistema **aislado:** no intercambia materia ni energía. Ej: café caliente en el interior de un termo aislado.

Sistema abierto

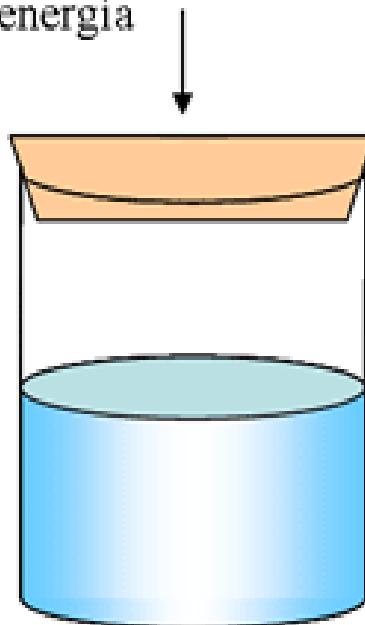
Intercambio de:
masa y energía



Vaso abierto

Sistema cerrado

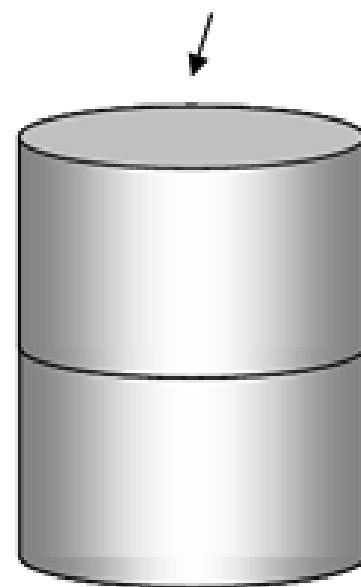
Intercambio solo
energía



Vaso tapado

Sistema aislado

No existe intercambio



Termo

Entorno: porción del universo que está fuera de los límites del sistema. En él hacemos observaciones sobre la energía transferida al interior o al exterior del sistema.



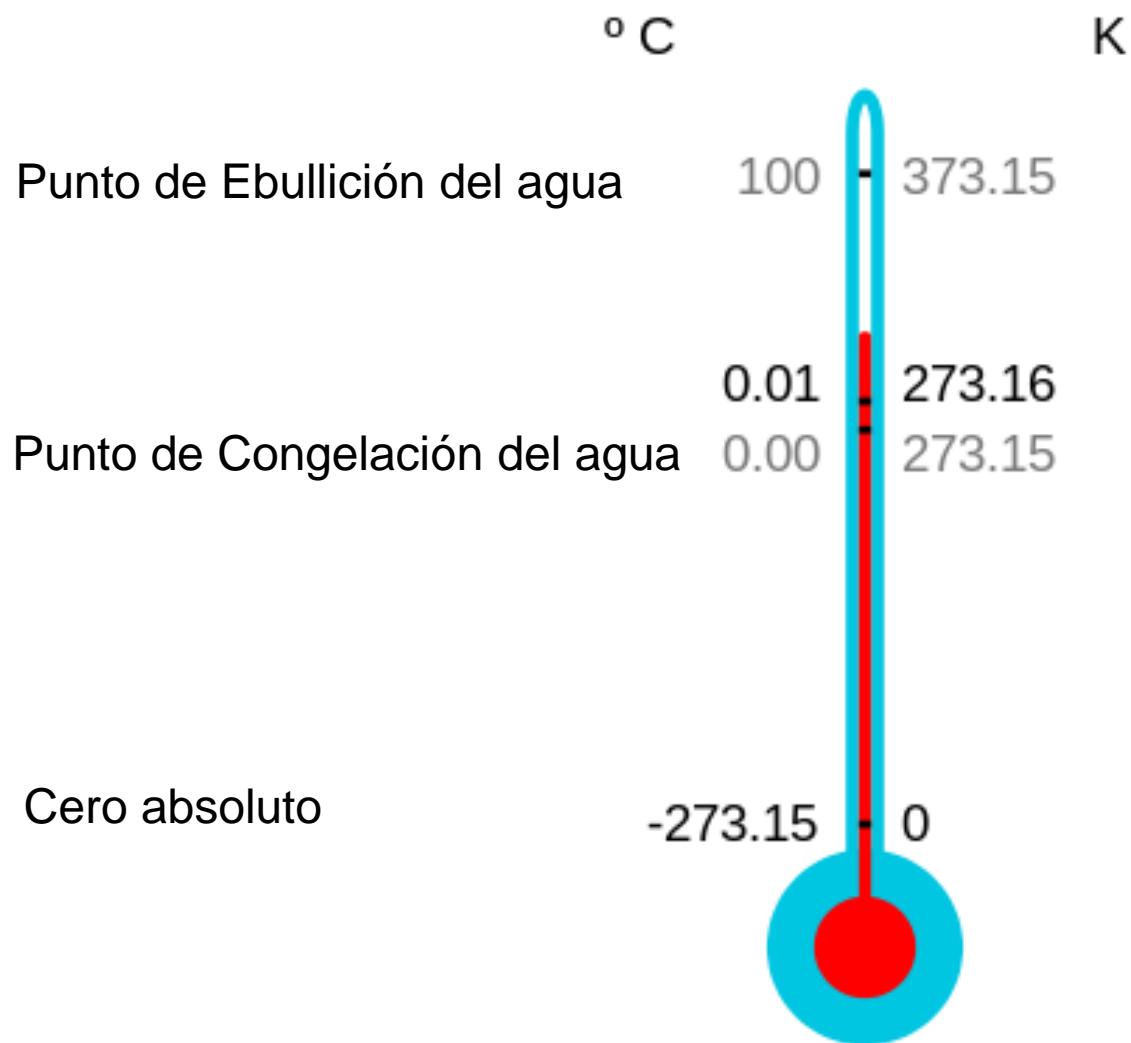
Estado termodinámico: es la condición en la que se encuentra el sistema.

Cada estado termodinámico se define por un conjunto de sus propiedades macroscópicas

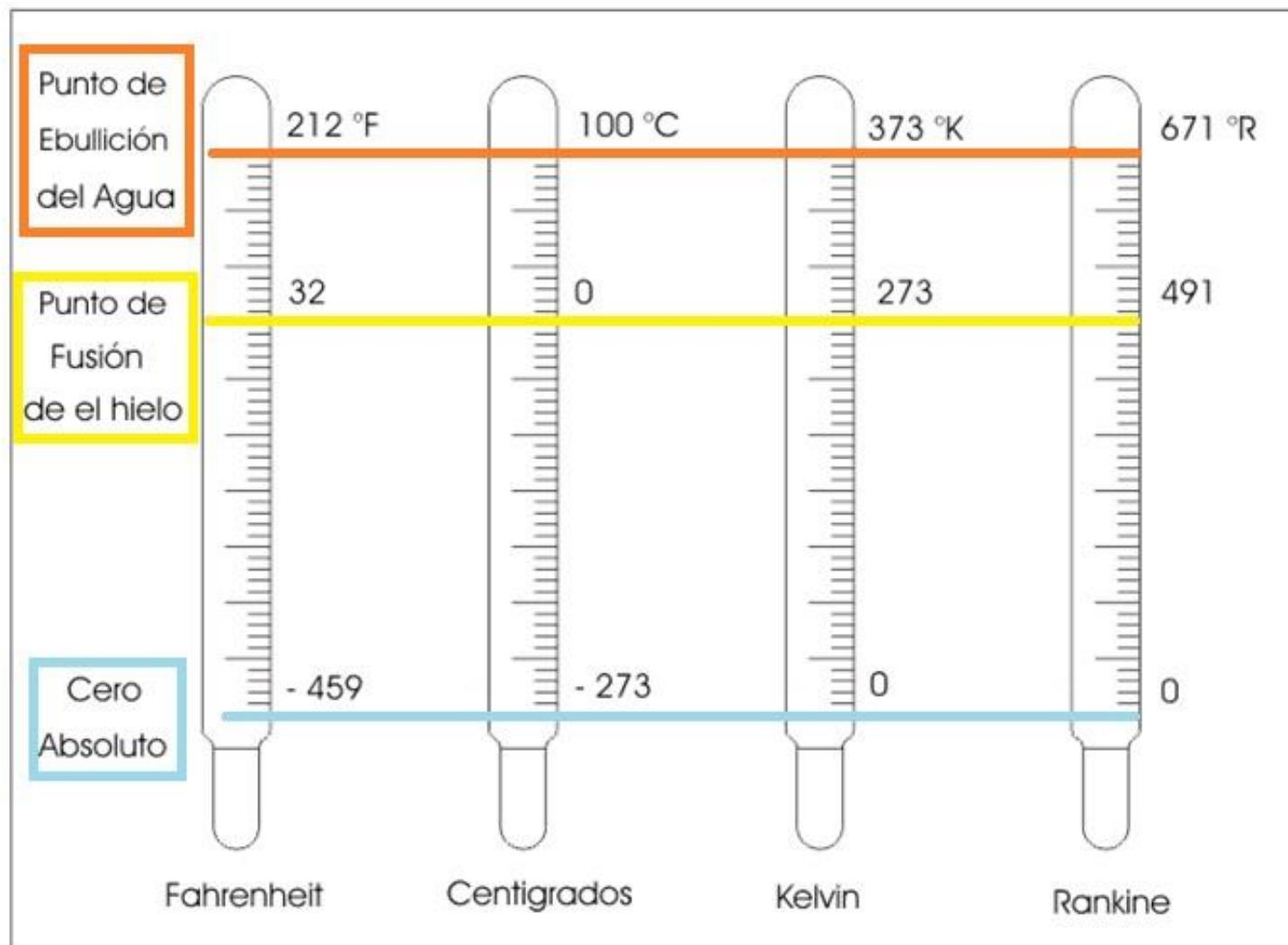
- temperatura
- presión
- volumen

llamadas **funciones de estado**.

Temperatura



Unidad 1: Conceptos básicos y primera ley



La **presión P** ejercida por un fluido sobre una superficie se define como la fuerza normal ejercida por el fluido por unidad de área de superficie.



$$p = \frac{F}{A} = h\rho g$$

Unidades

torr

atm

Pa

Se llama **presión manométrica** a la diferencia entre la **presión absoluta** o real y la **presión atmosférica**.

Repaso de Unidades

Tabla 1.1: Prefijos para unidades SI

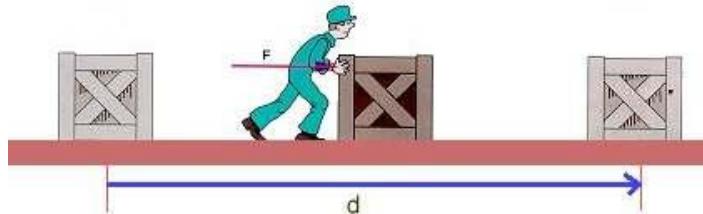
Múltiplo	Prefijo	Símbolo
10^{-9}	nano	n
10^{-6}	micro	μ
10^{-3}	milli	m
10^{-2}	centi	c
10^3	kilo	k
10^6	mega	M
10^9	giga	G

Unidad 1: Conceptos básicos y primera ley

Magnitud	Conversión
Longitud	$1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$ $= 3.28084 \text{ (ft)} = 39.3701 \text{ (in)}$
Masa	$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ $= 2.20462 \text{ (Ib.)}$
Fuerza	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ $= 10^5 \text{ (dina)}$ $= 0.224809 \text{ (lb}_f\text{)}$
Presión	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-2} = 10^5 \text{ N m}^{-2}$ $= 10^5 \text{ Pa} = 10^2 \text{ kPa}$ $= 10^6 \text{ (dina) cm}^{-2}$ $= 0.986923 \text{ (atm)}$ $= 14.5038 \text{ (psia)}$ $= 750.061 \text{ (torr)}$
Volumen	$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$ $= 35.3147 \text{ (ft)}^3$
Densidad	$1 \text{ g cm}^{-3} = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ $= 62.4278 \text{ (lb}_m\text{)} \text{ (ft)}^{-3}$
Energía	$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m}$ $= 1 \text{ m}^3 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ bar} = 10 \text{ cm}^3 \text{ bar}$ $= 9.86923 \text{ cm}^3 \text{ (atm)}$ $= 10^7 \text{ (dina) cm} = 10^7 \text{ (erg)}$ $= 0.239006 \text{ (cal)}$ $= 5.12197 \times 10^{-3} \text{ (ft)}^3 \text{ (psia)} = 0.737562 \text{ (ft)} \text{ (lb}_f\text{)}$ $= 9.47831 \times 10^{-4} \text{ (Btu)}$

FORMAS DE LA ENERGÍA

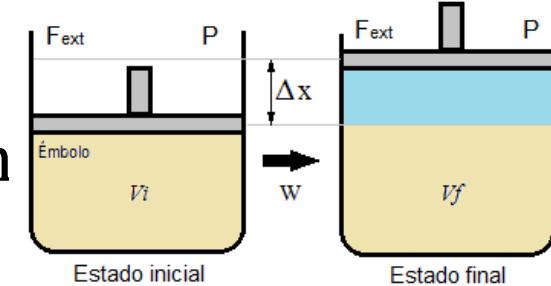
- Trabajo (W): Se produce trabajo siempre que haya una fuerza que actúe a través de una distancia.



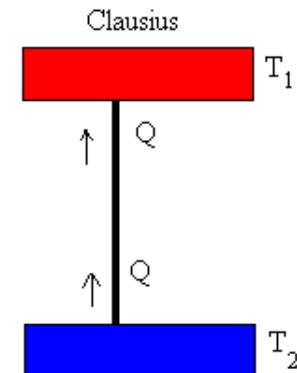
$$dW = F \cdot dl$$

Termodinámica $W \rightarrow$ cambio de volumen

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



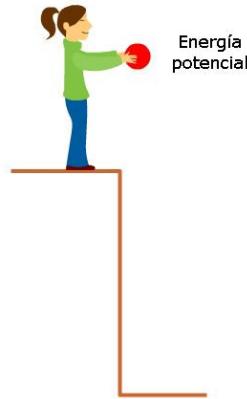
- Calor (Q): Energía en transito de un cuerpo que se haya a una temperatura hacia otro que está a menor temperatura con el fin de igualar ambas.



W y Q son energía en tránsito

FORMAS DE LA ENERGÍA

➤ **Energía Potencial (Ep):** Capacidad de producir trabajo que posee un sistema en virtud de su posición respecto a un plano de referencia. Energía asociada a su posición con respecto a un sistema de referencia.



$$Ep = m g h$$

m = masa del cuerpo
g = aceleración de la gravedad
h = posición del cuerpo

➤ **Energía Cinética (Ec):** Capacidad de producir trabajo que posee un cuerpo en función de su movimiento. Energía asociada al movimiento de los cuerpos respecto a un sistema de referencia.



$$Ec = \frac{1}{2} m v^2$$

m = masa del cuerpo
v = velocidad del cuerpo

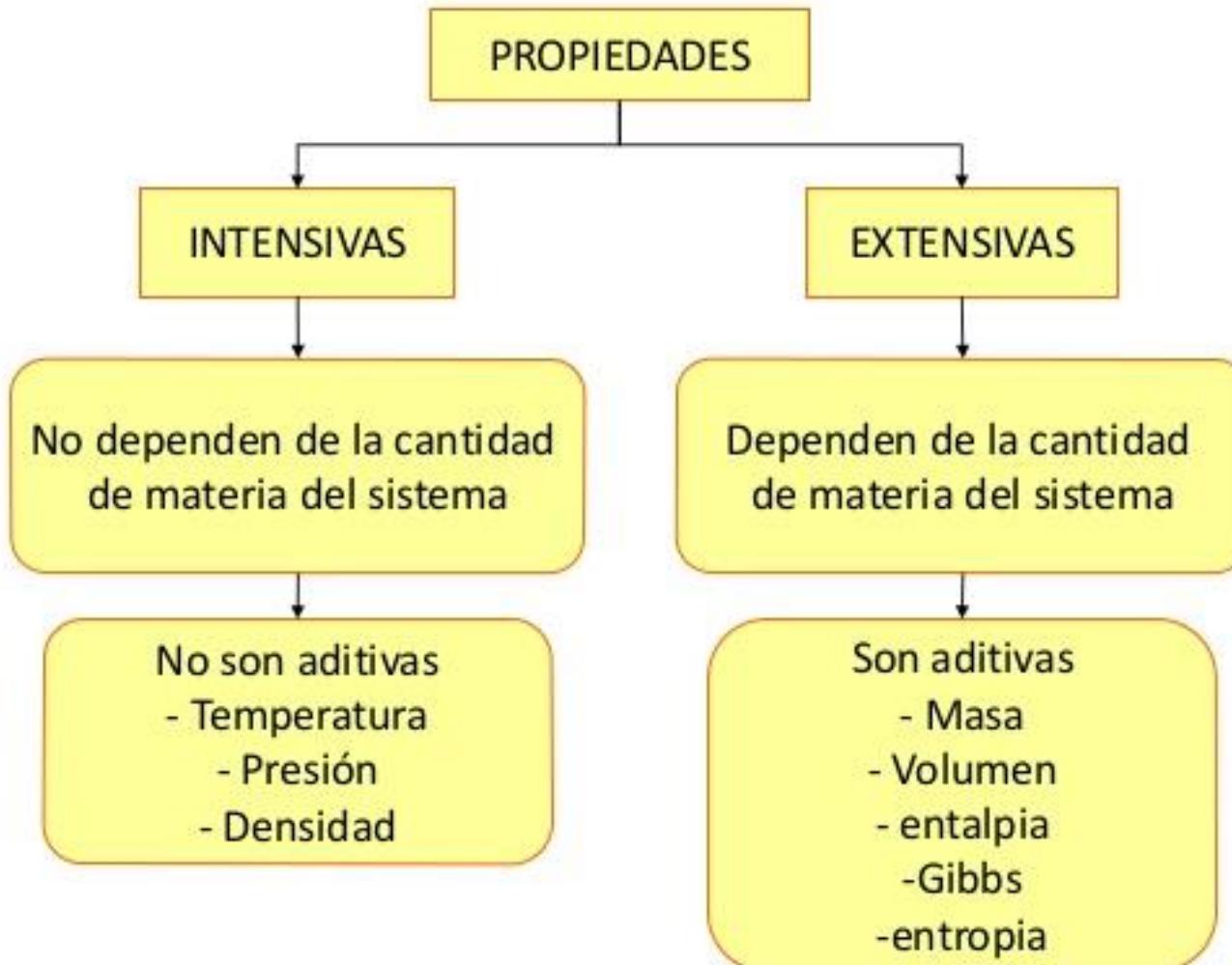
FORMAS DE LA ENERGÍA

- **Energía Interna (U):** Variable termodinámica indicativa del estado energético de las moléculas constitutivas de la materia. Su valor se fija respecto a una referencia. Energía debida al movimiento de las moléculas con respecto al centro de masas del sistema, al movimiento de rotación y vibración, a las interacciones electromagnéticas de las moléculas y al movimiento e interacciones de los constituyentes atómicos de las moléculas. Depende de T, P, V.
- **Energía Electromagnética:** Asociada con la frecuencia de onda. $E=h\nu$. Cuando interacciona con la materia toda o parte de esta energía puede ser absorbida. Normalmente su absorción se expresa como un aumento de temperatura.
- **Energía Nuclear (Ec):** Transformación de masa en energía de acuerdo a $E=mc^2$. Desintegraciones nucleares.

Magnitudes y Unidades

- Cantidad absoluta: Energía, J, cal, kcal, kJ
- Específica: Energía/masa, J/kg
- Caudal: Energía/tiempo, J/s (W)
- Flujo: Energía/(tiempo.superficies), W/m²

Variables de un sistema termodinámico



Propiedad Extensiva	Propiedad Intensiva
Volumen: V	Volumen Específico: $\nu = \frac{V}{m}$
Energía Interna: U	Energía Interna Específica: $u = \frac{U}{m}$
Entalpía: H	Entalpía Específica: $h = \frac{H}{m}$
Entropía: S	Entropía Específica: $s = \frac{S}{m}$

ESTADO TERMODINÁMICO FUNCIONES DE ESTADO Y OTRAS CANTIDADES

Las **funciones de estado** no dependen de la historia anterior de la sustancia ni de los medios por los cuales se alcanzó un estado determinado, sino sólo de las condiciones actuales

Las **funciones de estado** son:

T = temperatura

U = energía interna

G = energía libre

P = presión

H = entalpía

V = volumen

S = entropía

Otras funciones que dependen de cómo se realice

Estas son: **Q** = calor **W** = trabajo

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \Delta P$$

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1 = \Delta V$$

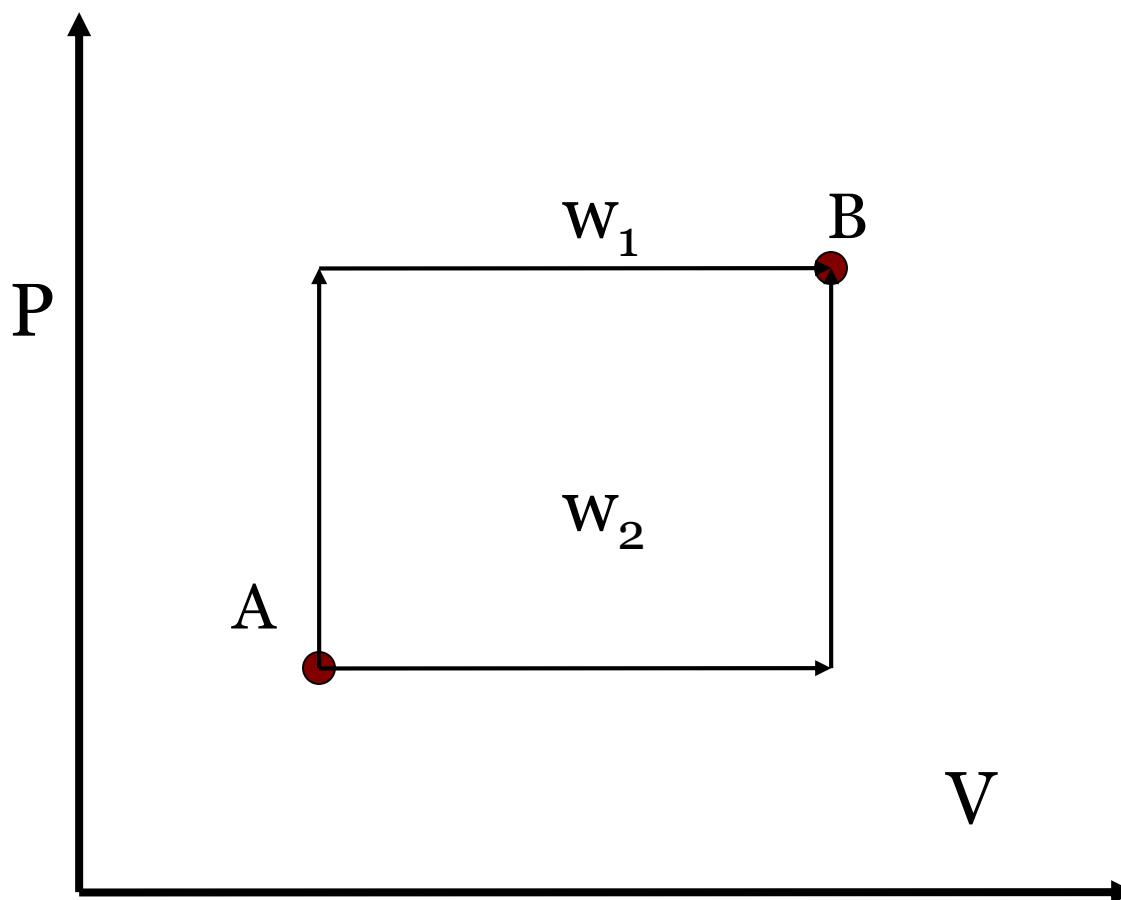
La diferencial de una **función de estado** representa un **cambio** infinitesimal en su valor. La integración de esta diferencial da como resultado una diferencia finita entre dos de sus valores

$$\int dQ = Q$$

$$\int dW = W$$

Las diferencial de calor y trabajo no son cambios sino cantidades infinitesimales. Cuando se integran, estas diferenciales no presentan cambios finitas sino **cantidades finitas**.

ESTADO TERMODINÁMICO FUNCIONES DE ESTADO Y OTRAS CANTIDADES



VARIABLES DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO

Si las propiedades macroscópicas intensivas a lo largo de un sistema son idénticas el sistema se denomina *homogéneo*



Si por el contrario estas propiedades no son idénticas el sistema se denomina *heterogéneo*



VARIABLES DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO

Un sistema heterogéneo puede constar de varios sistemas homogéneos a estas partes se les llama *fases*

En este caso tenemos tres fases

- La sal no disuelta
- La solución
- El vapor de agua



Fase

- Región homogénea de materia. Gas, líquido, sólido
- No necesita ser continua.



Fase dispersa distribuida en todas las partes de una fase continua

Regla de las Fases de Gibbs

Número de variables independientes que deben fijarse para establecer el estado termodinámico

$$F = 2 + N - \pi$$

F = Número de variables independientes (propiedades intensivas) que deben especificarse

N : Número de componentes

π : Número de fases presentes

¿Cuántos grados de libertad tienen cada uno de estos sistemas?

Agua líquida en equilibrio con su vapor

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 1 = 1$$

Agua líquida en equilibrio con una mezcla de agua y nitrógeno

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$$

Solución líquida de alcohol en agua en equilibrio con su vapor

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$$

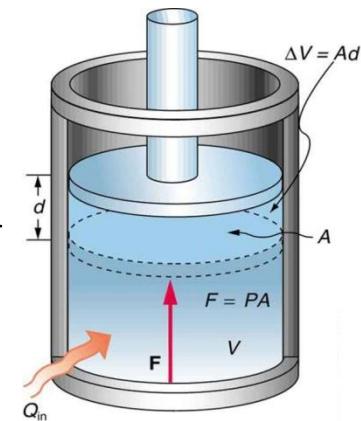
$T, P \rightarrow x$

$T, x \rightarrow P$

$P, x \rightarrow T$

Equilibrio

- No se producen cambios en el sistema
- No hay tendencias al cambio
- No hay fuerza impulsora o ellas están en balance exacto.



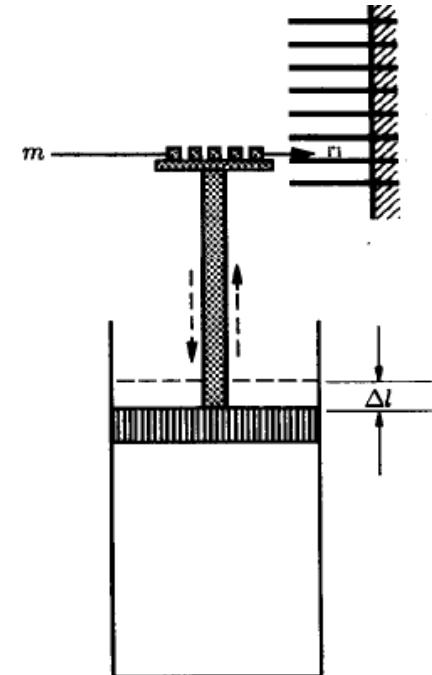
Fuerzas mecánicas → W

Diferencia de T → Q

Diferencia en el potencial químico → cambio de fase

Procesos Reversibles

Un proceso es reversible cuando la dirección puede ser invertida en cualquier punto por un cambio infinitesimal en las condiciones externas



- Las fuerzas impulsoras son diferenciales
- No hay fricción ni '*energías de activación*'
- Transitan por estados de equilibrios
- Pueden volver a su estado original (sistema y alrededores)

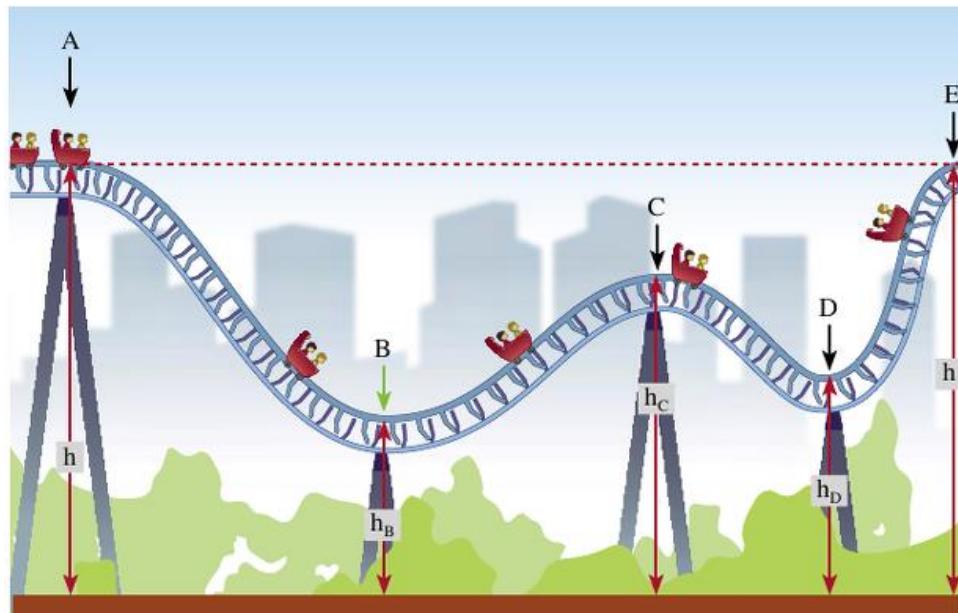
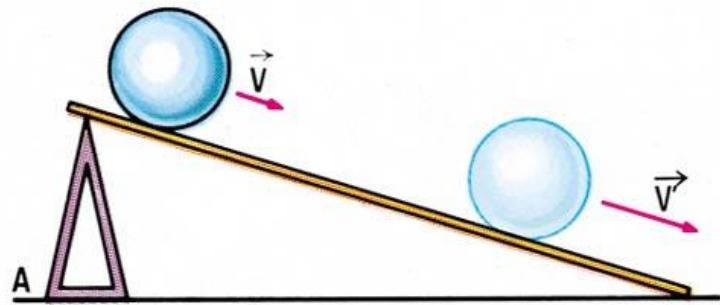
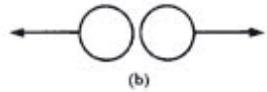
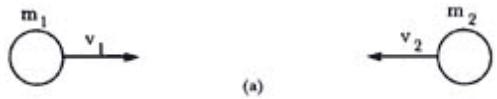
$$W = - \int_{V_1^t}^{V_2^t} P dV^t$$

Trabajo reversible - ideal

Eficiencia

Trabajo real

Conservación de la energía

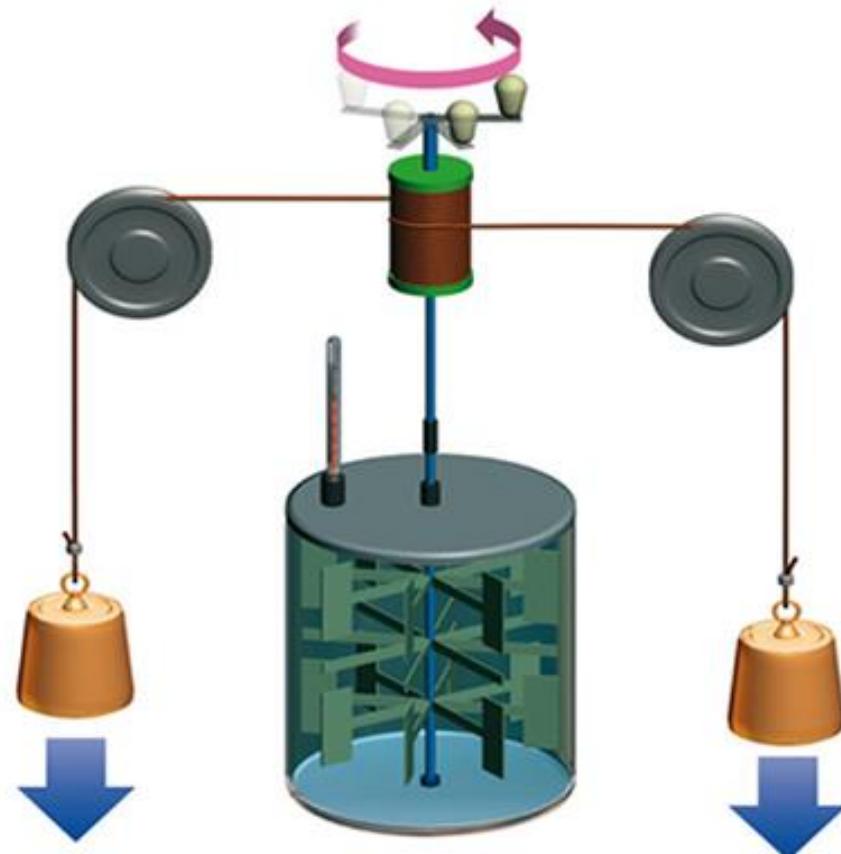
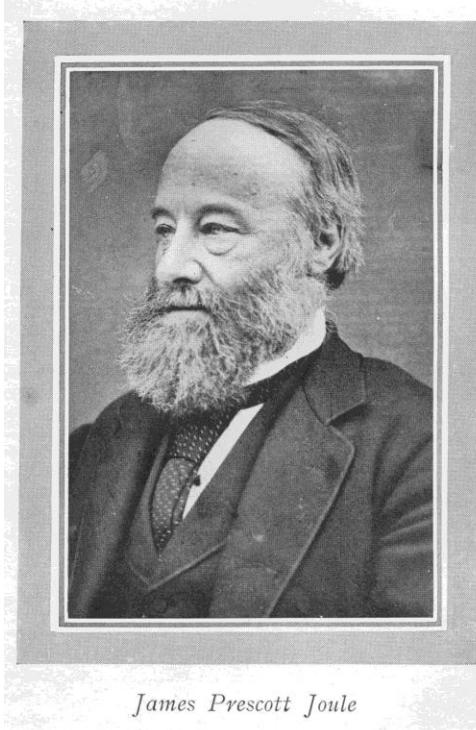


$$F = m \cdot a$$



Experimento de Joule

Durante los años 1840 a 1878, J.P. Joule' llevó a cabo una serie de experimentos cuidadosos sobre la naturaleza del trabajo y el calor. Estos experimentos son fundamentales para comprender la primera ley de la termodinámica y el concepto moderno de energía.



$Q = \text{forma energía}$

Energía Interna (U)

- **Energía cinética interna de las moléculas: rotación y vibración**
- **Energía potencial interna** asociada a las interacciones intermoleculares
- Depende de las variables que determinan el estado termodinámico T, P, V.
- **No se puede medir de manera directa**
- **No se puede conocer su valor absoluto, sólo la diferencia al ocurrir un cambio en el sistema ΔU**

Primera Ley de la Termodinámica

Aunque la energía adopta muchas formas, la cantidad total de energía es constante, y cuando la energía desaparece de una forma, aparecerá simultáneamente en otras formas.

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) + \Delta(\text{Energía de los alrededores}) = 0$$

Q y W



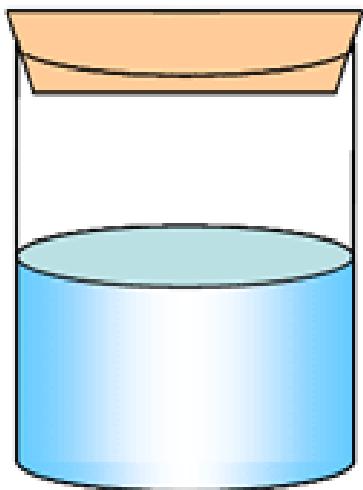
Energías en tránsito a través de las fronteras

Ep, Ec, U



Residen y se almacenan en la materia

Balance de energía para sistemas cerrados



No hay intercambio de materia



No se transporta energía asociada con la materia a través de la frontera



Q y W

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) = Q + W$$

$$\cancel{\Delta E_p} + \cancel{\Delta E_c} + \Delta U = Q + W$$

$$\Delta U^t = Q + W$$

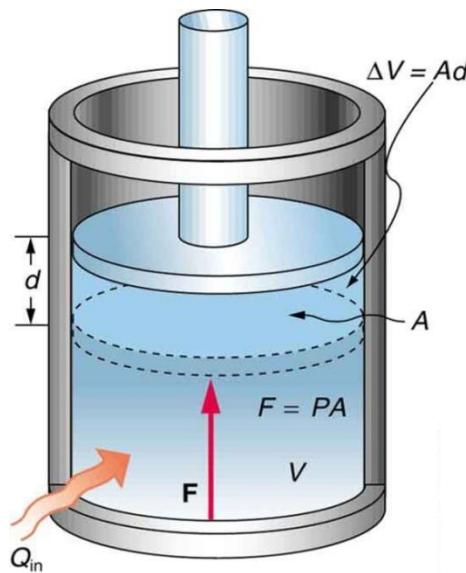
$$n\Delta U = Q + W$$

$$dU^t = dQ + dW \quad d(nU) = dQ + dW$$

- REGLA DE SIGNOS



Realizado sobre el
SISTEMA



Efectuado por el
SISTEMA

Transferencia de Calor a V cte o a Pcte...

¿Como se aplica la 1ra Ley?

$$d(nU) = dQ + dW$$

$$dW = -Pd(nV)$$

$$d(nU) = dQ - Pd(nV)$$

V cte.

$$dQ = d(nU)$$

$$Q = \Delta U$$

P cte.

$$dQ = d(nU) + d(nPV)$$

$$dQ = d[n(U + PV)]$$

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

$$dQ = d(nH)$$

$$Q = \Delta H$$

$$C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

V constante $dU = C_V dT$

P constante $dH = C_P dT$

Del Capítulo 4 (SVNA):

Calor sensible (C_p, C_v)

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

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

$$H = H(T, P)$$

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

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

(V constante o Gas ideal- fluidos incompresibles)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

(P constante o Gas ideal)

$$C_P^{g.i.} = f(T)$$

$$C_P^L \cong f(T)$$

$$\frac{C_P^{gi}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

$$\frac{C_V^{gi}}{R} = \frac{C_P^{gi}}{R} - 1$$

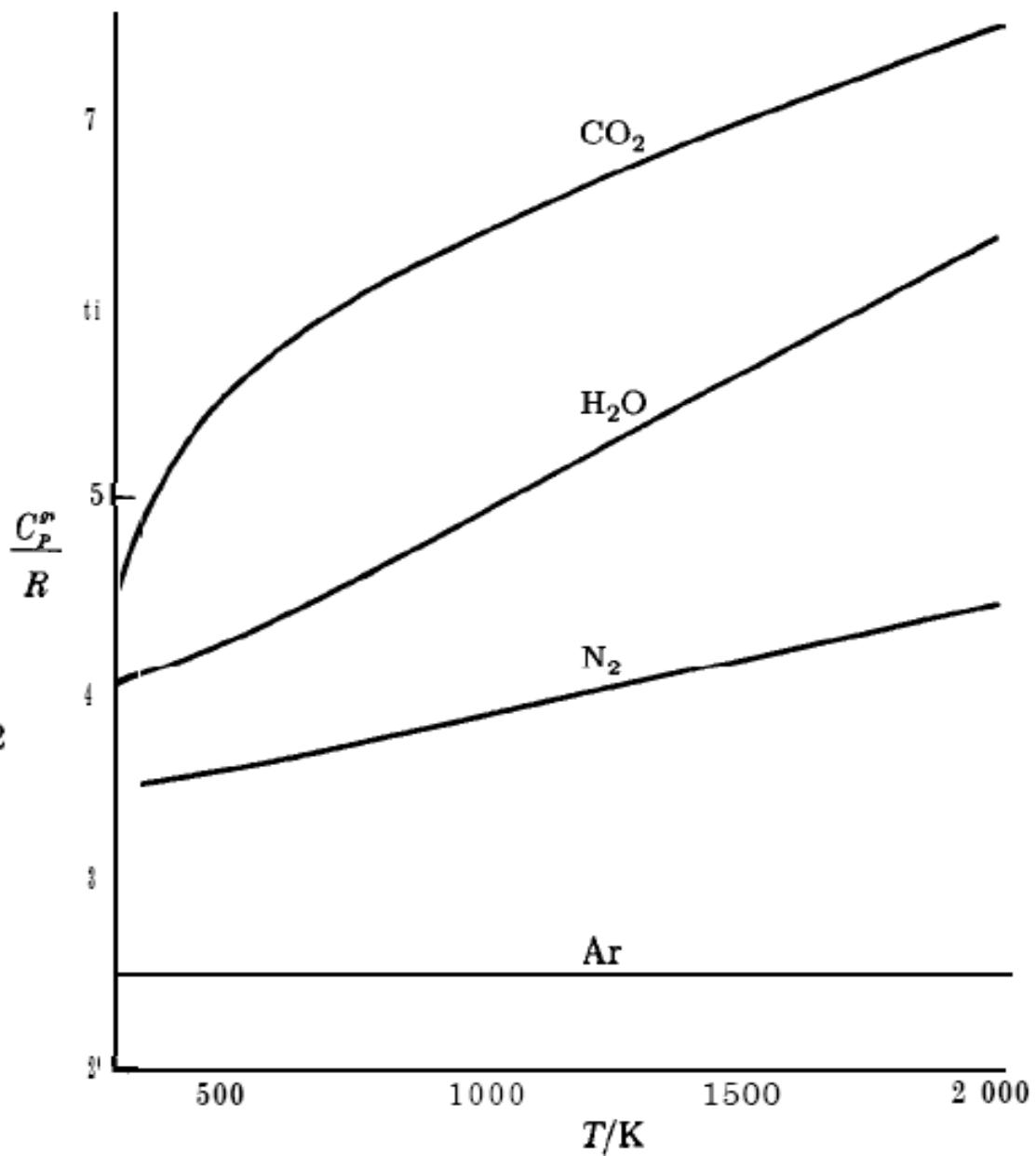


Tabla C.3: Capacidades caloríficas de líquidos[†]

Constantes para la ecuación $C_p/R = A + BT + CT^2$

T de 273.15 a 373.15 K

Especie química	A	$10^3 B$	$10^6 c$
Amoniaco	22.626	-100.75	192.71
Anilina	15.819	29.03	-15.80
Benceno	-0.747	67.96	-37.78
1,3-Butadieno	22.711	-87.96	205.79
Tetracloruro de carbono	21.155	-48.28	101.14
Clorobenceno	11.278	32.86	-31.90
Cloroformo	19.215	42.89	83.01
Ciclohexano	-9.048	141.38	-161.62
Etanol	33.866	-172.60	349.17
Óxido de etileno	21.039	-86.41	172.28
Metanol	13.431	-51.28	131.13
n-Propanol	41.653	-210.32	427.20
Trióxido de azufre	-2.930	137.08	-84.73
Tolueno	15.133	6.79	16.35
Agua	8.712	1.25	-0.18

Mezclas de gases ideales

$$C_{P_{\text{mezcla}}}^{gi} = y_A C_{P_A}^{gi} + y_B C_{P_B}^{gi} + y_C C_{P_C}^{gi}$$

Evaluación de la Integral de $C_p dT$

$$\int_{T_0}^T \frac{C_p}{R} dT = AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (4.7)$$

donde

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

$$\int_{T_0}^T \frac{C_p}{R} dT = \left[A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \right] (T - T_0)$$

$$\Delta H = \langle C_p \rangle_H (T - T_0)$$

$$T = T_0 + \frac{\Delta H}{\langle C_p \rangle_H}$$

Unidad 1: Conceptos básicos y primera ley