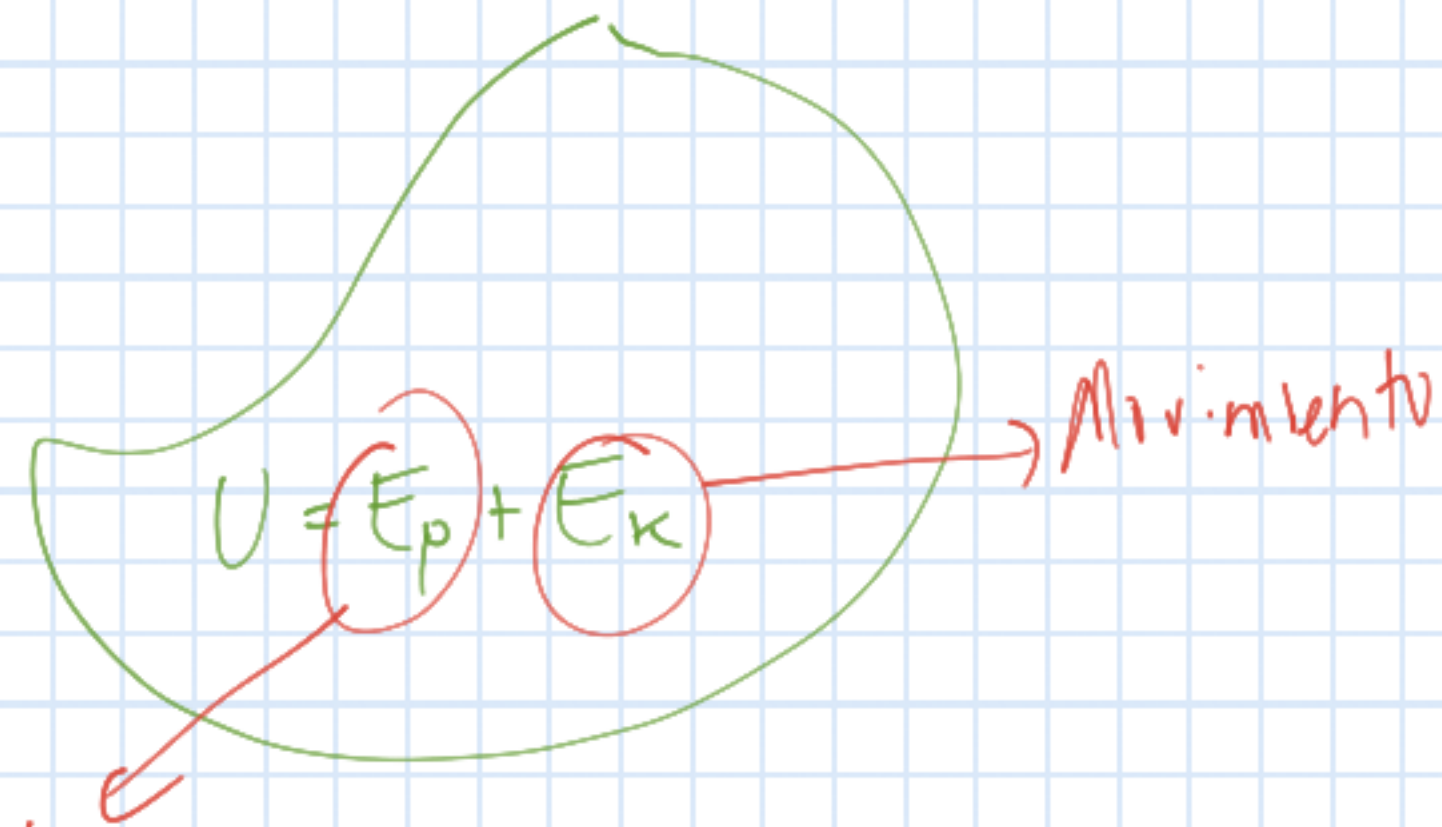


Primera Ley de la Termodinámica

$$dU = dW + dQ$$



Energía interna constante $dU=0$:

Caso 1: $dW=0, dQ=0$

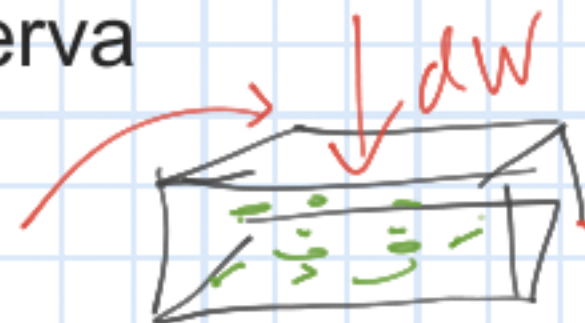
El sistema completamente aislado



Pot. químicos
Enlaces "
Intera electron.

Caso 2: $dW=-dQ$

El sistema no está aislado, pero la energía igual se conserva



$$dW = -dQ$$

$$\Rightarrow dW + dQ = 0$$
$$dU = 0$$

$$dU = 0$$

$$dW + dQ = 0$$

$$dQ = -dW$$

→ PROCESO
adiabático.

Ejercicio 1:



$$V_0 = 500 \text{ cm}^3$$

$$T = 100^\circ\text{C}$$

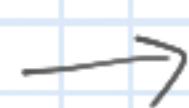


$$\begin{matrix} \uparrow \\ \Delta V \\ \downarrow \end{matrix}$$

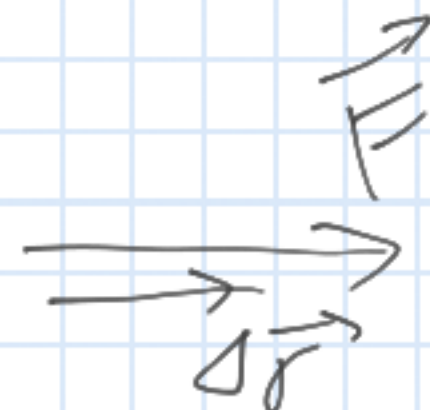
$$P = \frac{F}{A} \Rightarrow F = PA$$

Trabajo:

$$W = F \Delta r$$



Ambas
paredes



$$W = (PA) \Delta r$$

$$\Delta r = 5 \text{ cm}$$

$$= P (A \Delta r)$$

$$W = P \Delta V$$

$$dU = dW + dQ$$



$$dW = -P dV$$

Necesito saber qué sistema es, es decir, necesito una ecuación de estado:

$$f(P, T, V, M, \dots) = 0$$

Fórmula general para calcular el trabajo

En este ejercicio, la ecuación de estado es la de los gases ideales

$$PV = nRT \xrightarrow{\text{on}} dW = -P dV$$

No sé nada de la presión, por eso la despejo en términos de lo que conozco: T y V

$$\Rightarrow \int dW = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \rightarrow dW = - \frac{nRT}{V} dV$$
$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \Rightarrow W = -nRT \ln \left| \frac{V_f}{V_i} \right|$$

$$W = -nRT [\ln|V_f| - \ln|V_i|]$$

$$W = -nRT \ln\left|\frac{V_f}{V_i}\right|$$

$$\rightarrow V_f = V_i + \Delta V$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= Ah \\ &= (\pi r^2)(5 \text{ cm}) \\ &= \pi (10 \text{ cm})^2 (5 \text{ cm}) \\ &\approx 1570 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$V_f = 500 \text{ cm}^3 + 1570 \text{ cm}^3$$

$$V_f = 2070 \text{ cm}^3$$

$$W = -nRT \ln\left|\frac{2070 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3}\right| \rightarrow \text{Joules}$$

$$T = 100 + 273,15 = 373,15 \text{ K}$$

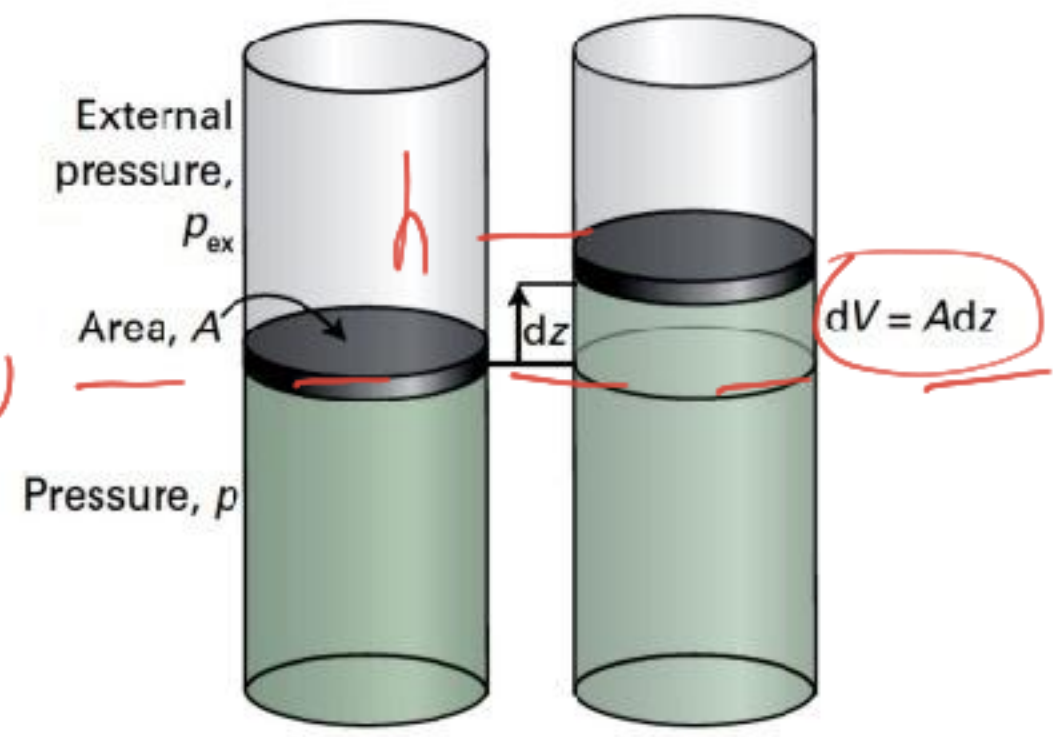
En la figura se tiene que la pared de un sistema es un pistón sin masa, sin fricción, rígido y perfectamente ajustado con un área A . Si la presión externa es p_{ex} , la magnitud de la fuerza actuando sobre la cara externa del pistón es $|F| = p_{ex}A$.

El w realizado cuando el sistema se expande a través de una distancia dz contra una p_{ex} es

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

El w total realizado cuando el V cambia desde un valor inicial V_i hasta un valor final V_f es

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



$$dw = -P dV$$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Cambio de variable

$$dV = A dz$$

$$W = -\int P (A dz)$$

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow V = AZ$$

$$W = -\int \frac{nRT}{AZ} (A dz) = -nRT \int_{z_0}^{z_f} \frac{dz}{z}$$

$$z_f = z_0 + 5 \text{ cm}$$

$$V_0 = 500 \text{ cm}^3 = AZ_0 \Rightarrow Z_0 = \frac{500 \text{ cm}^3}{A} = \frac{500 \text{ cm}^3}{3.14 \text{ cm}^2} = 1.6 \text{ cm}$$

$$z_0 = 1,6 \text{ cm}, \quad z_f = 1,6 \text{ cm} + 5 \text{ cm} = 6,6 \text{ cm}$$

$$W = -nRT \ln \left| \frac{z_f}{z_i} \right|$$

A presión constante: una presión externa conocida

$$dW = -P dV$$

$$W = \int (-P dV)$$

$$= -P \int dV$$

$$= -P_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV$$

$$= -P_{\text{ext}} \cdot V \Big|_{V_i}^{V_f}$$

$$= -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

→ Solo si la presión es constante.

$$U = E_p + E_k$$

Gas ideal es tq $E_p = 0$

$$\rightarrow U = E_k = E_{k, \text{translacion}} + E_{k, \text{rotacional}}$$

caso
monatómico

\rightarrow
 \sim

$$E_{k, \text{translacion}} \text{ promedio por partícula} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\Rightarrow E_{k, \text{Tras}}^{\text{Total}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$N = \# \text{ of molecules}$

$$= \frac{3}{2} (n N_A) k_B T = 1323 \text{ Joules}$$

Cambio en la
energía
interna
del
sistema

$$dU = dW + dQ$$

→ endotérmico $dU > 0$
↳ absorbe energía

→ exotérmico $dU < 0$
↳ pierde energía

a) Sistema:

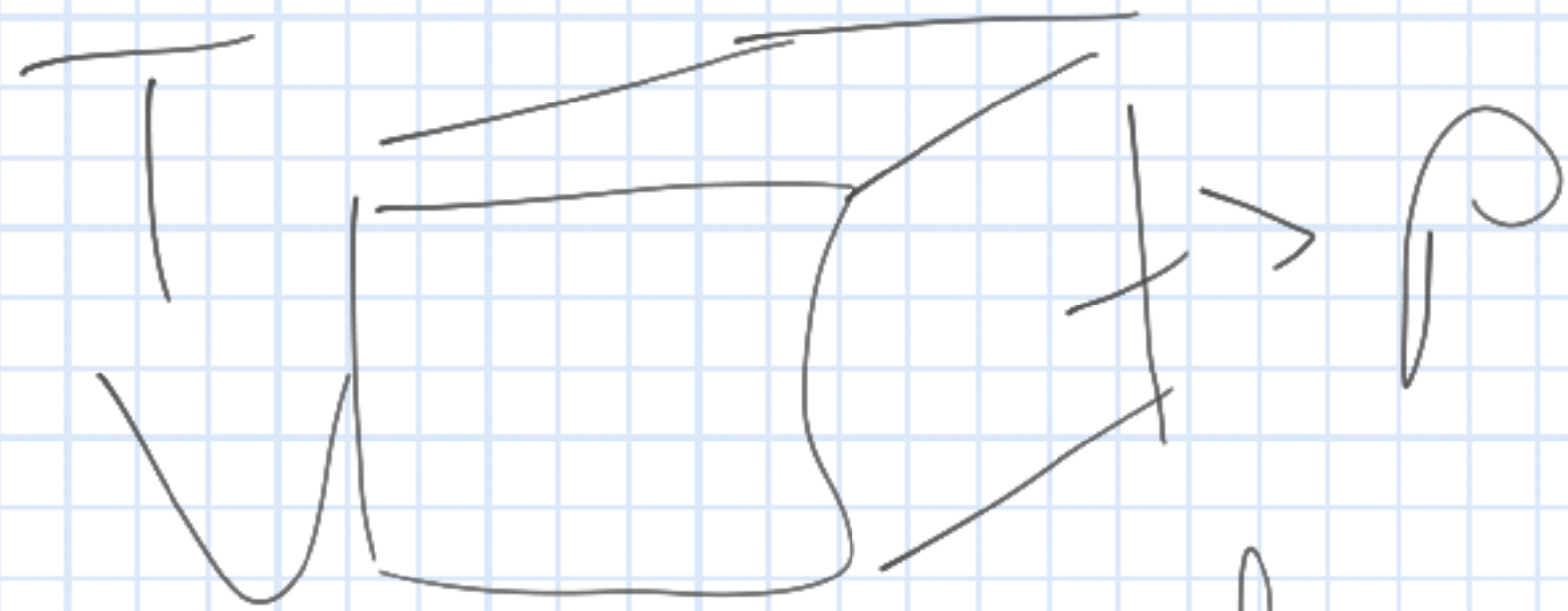
$$dQ = -655 \text{ J}$$

$$dW = 382 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ &= -655 \text{ J} + 382 \text{ J} \\ &= -273 \text{ J} \end{aligned}$$



Termodinámica: Estudio procesos físicos a nivel macroscópico



P, T, V

$$dU = dQ + dW$$
$$= dQ - PdV$$

A nivel microscópico:



$$U = E_p + E_k$$

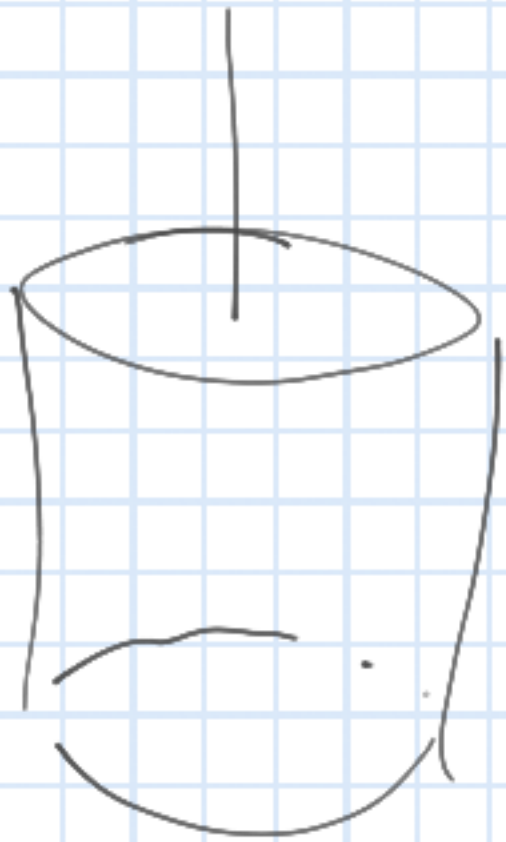
b) una barra de oro 100g se calienta de 25 a 50°, y absorbe 322J de calor durante el proceso. Suponga que está a volumen constante.

$$dU = \underbrace{dW}_{\text{green circle}} + \underline{dQ} \quad \rightarrow \quad dQ = C_p dT$$
$$= -P dV + dQ \quad dQ = m c_p dT$$

$$dU = dQ = 322 \text{ Joules} > 0$$

→ endotérmico

c) El entorno efectúa 1,44 kJ de trabajo comprimiendo un gas en un cilindro cuyas paredes son perfectamente adiabáticas



$$dU = dW + dQ$$

$$dU = \underline{1,44 \text{ kJ}} > 0$$

↳ Proceso adiabático

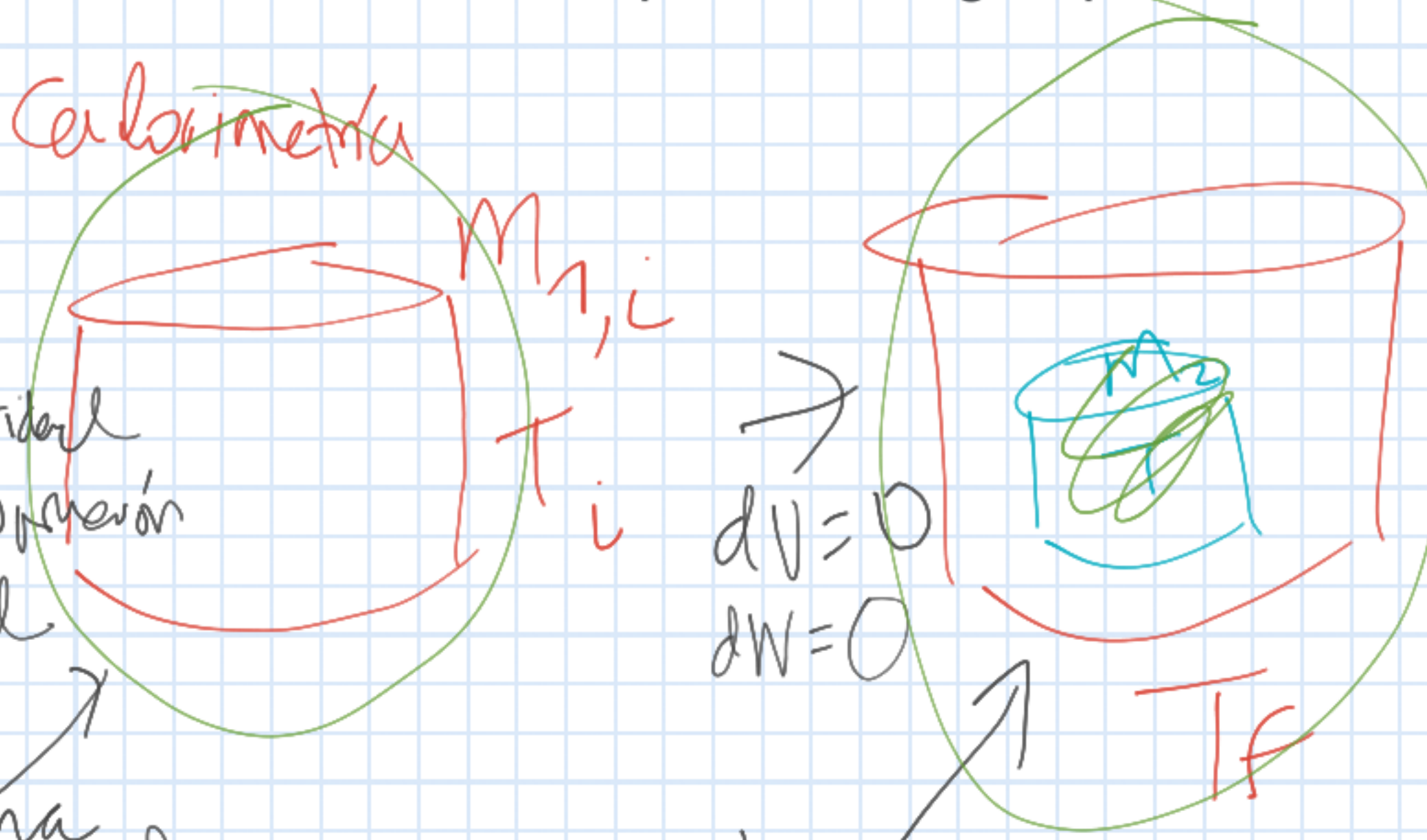
4. Cuando una muestra de 4,25 g de nitrato de amonio sólido se disuelve en 60,0 g de agua en un calorímetro de poliestireno a presión constante, la temperatura desciende de 22,0 a 16,9 °C. Calcule el calor producido en kJ/mol para el NH_4NO_3 cuando se disuelve. Suponga que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura

$$dU = dW + dQ \rightarrow \text{Calorímetro}$$

$dU \approx 0 \rightarrow$ la materia que entra es una cantidad muy poca en comparación al sistema inicial

Proceso adiabático

Sistema aislado



$$dU = 0$$

$$dW = 0$$

Sistema aislado más grande

$$dU = dW + dQ$$

$$\Rightarrow \Delta Q = 0$$

$$Q_{\text{gana}} - Q_{\text{pierde}} = 0$$

$$Q_{\text{gana}} = Q_{\text{pierde}}$$

calorim
= agua

metal

→ Si sumergido en agua caliente

$$Q_{\text{gana}} = Q_{\text{pierde}}$$

metal

(calorimetro)

→ Si sumergido en metal frío

$$Q_{\text{producido por X}} = C_p \Delta T \rightarrow C_p = \text{Capacidad Calorífica a presión cte}$$

$$= m_x C_p \Delta T$$
$$= (4,25 \text{ gr}) C_p (5,1^\circ \text{C})$$

$$= (4,25 \text{ gr}) \left(4,18 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \right) (278,15 \text{K})$$

$$C_p = \frac{C_p}{m_x} \rightarrow \text{Calor específico}$$

Quando una muestra de 4,25 g de nitrato de amonio sólido se disuelve en 60,0 g de agua en un calorímetro de poliestireno a presión constante, la temperatura desciende de 22,0 a 16,9 °C. Calcule el calor producido en kJ/mol para el NH_4NO_3 cuando se disuelve. Suponga que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura

$$Q_{\text{prod}} = C_p \Delta T$$

2 g : $C_p = 1 \text{ J/K}$

\hookrightarrow Cap. Calorífica

Entonces el material requiere de 1 Joule de energía para aumentar/disminuir su temperatura en 1 Kelvin

$$= m C_p \Delta T \quad \rightarrow \quad C_p: \text{ calor específico} \quad \Rightarrow \quad C_p = \frac{C_p}{m} \rightarrow \text{Cap. Calorífica}$$

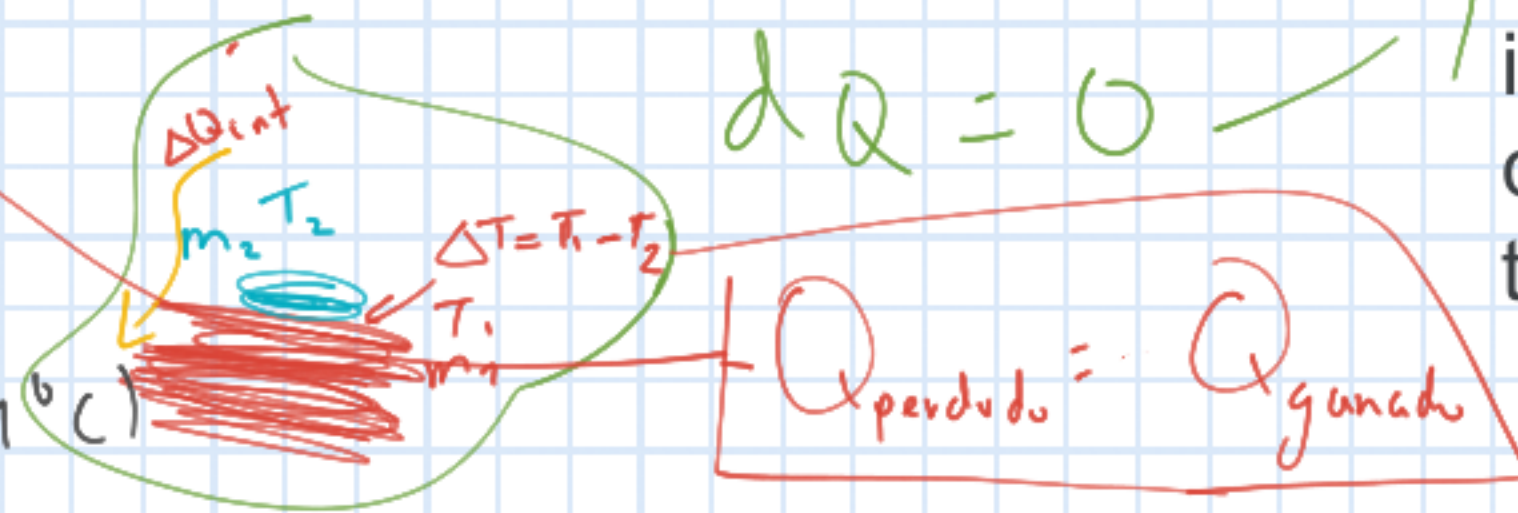
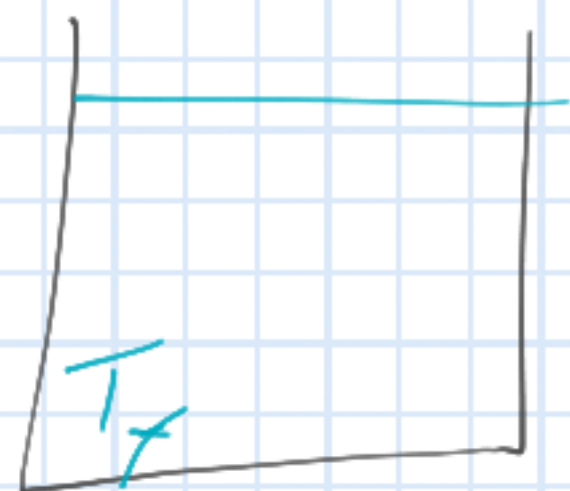
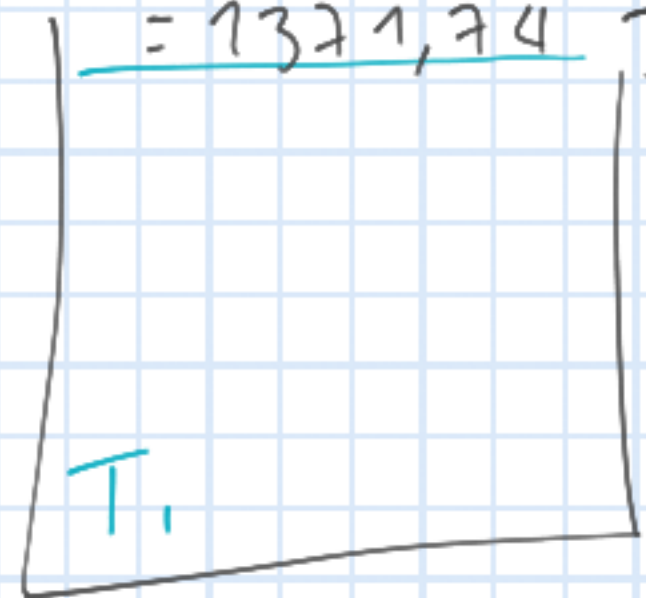
Calor específico

El calor específico es la energía requerida en Joules para aumentar/disminuir la temperatura en 1 Kelvin, por cada gramo de material

$$dU = dW + dQ \Rightarrow \overset{\text{En}}{\text{Calorimetria}} \rightarrow dW = 0$$

$$-m_{H_2O} C_{H_2O} (T_1^H - T_2^H) = m_N C_N (T_1^N - T_2^N) \rightarrow dQ = 0$$

$$\begin{aligned} Q &= m_T C_p \Delta T \\ &= (m_{H_2O} + m_N) C_p \Delta T \\ &= (60 \text{ g} + 4,25 \text{ yg}) (4,18 \text{ J/g} \cdot \text{C}) (5,1 \text{ C}) \\ &= \underline{1371,74 \text{ J}} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta T &= 5,1 \text{ C} \\ Q &= m C_p \Delta T \end{aligned}$$

Sistema completamente aislado del exterior. Sólo están involucrados los cuerpos en contacto térmico

$$\text{Calor producido en kJ/mol} = \frac{Q}{\# \text{ moles de } N} = \frac{1,37 \text{ kJ}}{0,053 \text{ mol}} = 25,84 \text{ kJ/mol}$$

ENTALPÍA (H):

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

\downarrow energía interna \hookrightarrow Trabajo

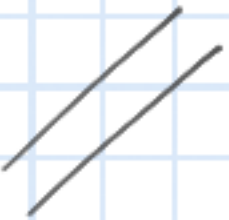
\hookrightarrow No hay distinción entre Presión cte y variable

$$dH = d(U + PV) \\ = dU + d(PV)$$

$$= dU + dP \cdot V + \underbrace{P dV}_{= -dW = P_{int} dV} \\ = dU - dW + dP \cdot V$$

$$dH = dU - dW \quad \Rightarrow \quad \text{En el caso de presión constante (dP=0)}$$

El trabajo necesario para levantar 10kg y subirlos 10 metros es:

$$\begin{aligned} W &= mgh \\ &= (10 \text{ kg})(10 \text{ m/s}^2)(10 \text{ m}) \\ &= (100 \text{ N})(10 \text{ m}) \\ &= 1000 \text{ J} \end{aligned}$$


a) Calcular la diferencia entre ΔH y ΔU cuando 1,0 mol Sn (s, gris) de densidad $5,75 \text{ g/cm}^3$ cambia a Sn(s, blanco) de densidad $7,31 \text{ g/cm}^3$ a $10,0 \text{ bar}$. b) Calcular el valor de $H_m - U_m$ para la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$ a 200°C .

$$\Delta H = \Delta U - \Delta W$$

$$\Delta H - \Delta U = -\Delta W$$

$$= -(-P\Delta V)$$

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

$$\rightarrow dW = -P dV$$

$$\Delta W = -P\Delta V$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad , \quad \rho_i = 5,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad , \quad \rho_f = 7,31 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\Delta V = V_f - V_i \quad , \quad V_{i,f} = \frac{m}{\rho_{i,f}} = \frac{1 \text{ mol}}{\rho_{i,f}} \rightarrow$$

$$V_i = \frac{118,7 \text{ g}}{5,75} = 20,82 \text{ cm}^3$$

$$V_f = \frac{118,7 \text{ g}}{7,31 \text{ g/cm}^3} = 16,23 \text{ cm}^3$$

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

$$= (10 \text{ bar}) (-4,41 \text{ cm}^3)$$

$$= -44,1 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3$$

$$= -44,1 \left(\frac{100000 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \right) \left(\frac{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3} \right)$$

$$= -4,41 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm} &= 10^{-2} \text{ m} \\ (1 \text{ cm})^3 &= (10^{-2} \text{ m})^3 \\ 1 \text{ cm}^3 &= 10^{-6} \text{ m}^3 \end{aligned}$$