

# CB041 Química y Electroquímica

---

Departamento de Química

## Termodinámica I



Autora: María Andrea Ureña

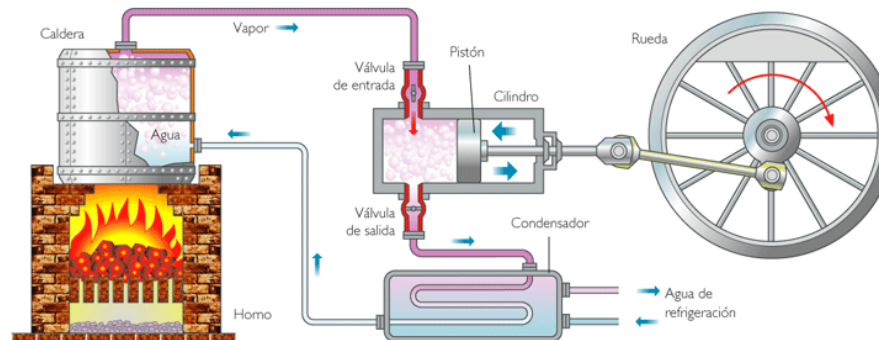
# Termodinámica

*Del griego:*

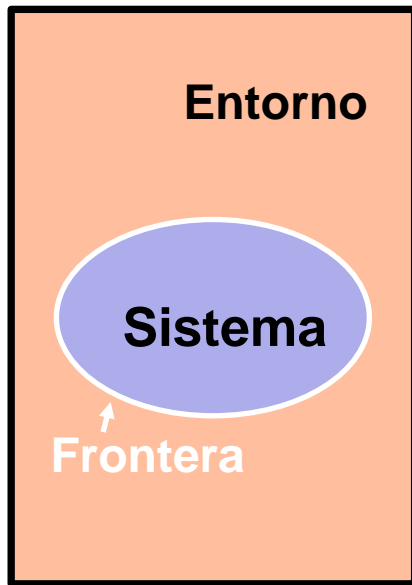
*therme*  
**calor**

*dynamics*  
**Fuerza o potencia**

La termodinámica inicia como una disciplina práctica durante la Revolución Industrial para mejorar la eficiencia de las máquinas térmicas (convertir el calor en trabajo)



***Es la rama de la física que estudia la **energía** y sus transformaciones en los **sistemas*****



**Universo**

## ***Sistema Termodinámico***

***Sistema termodinámico:*** una región bien definida definida del universo que elegimos para su estudio.

***Entorno o medio exterior :*** todo lo demás que rodea al sistema.

***Universo:*** es la suma de sistema y todo lo que lo rodea.

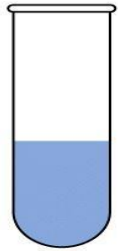
$$\text{Universo} = \text{sistema} + \text{entorno}$$

El **sistema** está separado del **entorno** por **paredes o fronteras**, estas pueden ser:

- reales o imaginarias.
- fijas ( $V=\text{cte}$ ) o móviles ( $V$  variable).
- **diatérmicas:** que permitan el flujo de calor o **adiabáticas:** que no permiten el flujo de calor.

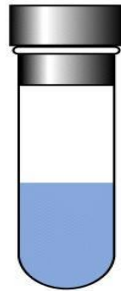


Las fronteras van a determinar el tipo de interacción que existe entre el sistema y el entorno: es decir, **el intercambio de materia y energía**



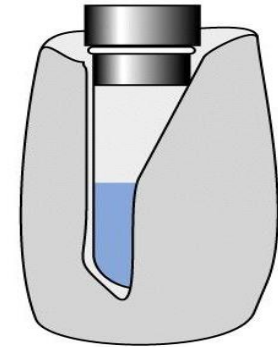
## Sistema Abierto

Puede intercambiar energía y materia



## Sistema Cerrado

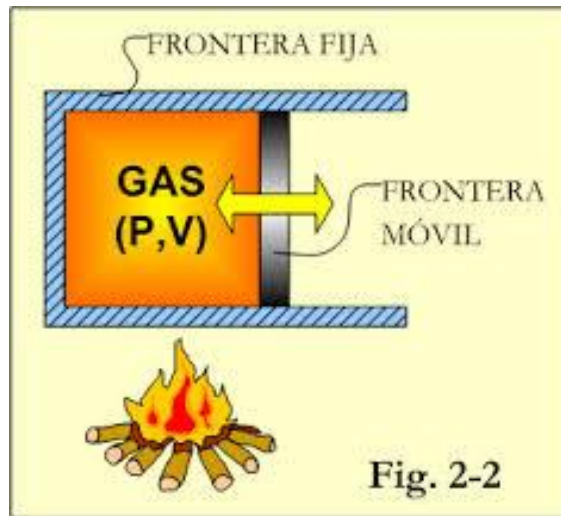
Puede intercambiar energía y pero no materia



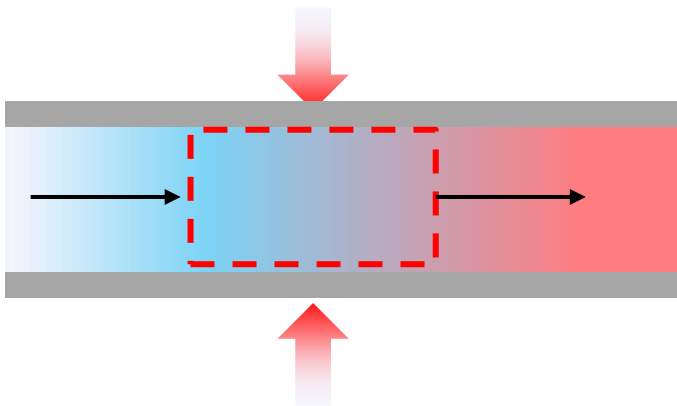
## Sistema Aislado

No puede intercambiar ni energía ni materia





La figura representa cilindro con un émbolo móvil dentro del cual hay contenido un gas. Nuestro sistema es el gas y está delimitado por las paredes del cilindro y émbolo. Como el émbolo puede desplazarse en el cilindro, constituye una frontera móvil (la pared no es fija, el volumen es variable). El sistema está constituido por el gas contenido en su interior (sin las paredes). No intercambia materia pero sí energía. **Es un sistema cerrado**



La figura representa una cañería por la que circula agua y que está recibiendo calor desde el exterior. Nuestro sistema es el agua que pasa a través de las paredes imaginarias punteadas de rojo (volumen de control). Las fronteras son fijas e intercambian materia y calor con el medio, el agua se calienta. Es un **sistema abierto**.

## VARIABLES TERMODINÁMICAS O DE ESTADO

Estas **variables termodinámicas o de estado** son las magnitudes que se emplean para **describir el estado** de un sistema.

Dependiendo de la naturaleza del sistema termodinámico, pueden elegirse distintos conjuntos de variables termodinámicas para describirlo.

En el caso de **un gas**, estas variables son:

**Moles** ( $n$ ):

**Volumen** ( $V$ ):

**Presión** ( $p$ ):

**Temperatura** ( $T$  ó  $t$ ):

### Ecuación de estado de un gas ideal

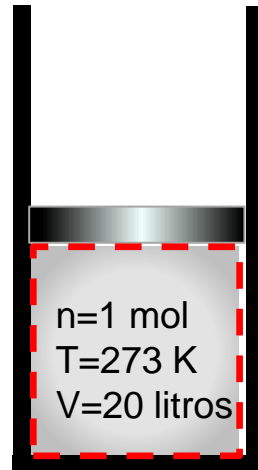
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

La ecuación de estado relaciona las variables de estado de un sistema en equilibrio termodinámico.

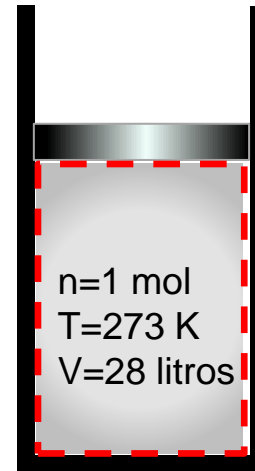


## ESTADO:

El **estado** es la condición en la que se encuentra el sistema, y está definida por los **valores que adopten sus variables termodinámicas**.



Estado 1



Estado 2

**Sistema Cerrado**

Gas ideal:

$$P.V = n.R.T$$

Un sistema se encuentra en **equilibrio termodinámico** cuando las variables termodinámicas que describen su estado no varían a lo largo del tiempo. Es decir, permanecen constantes.

## EQUILIBRIO TERMODINÁMICO:

El equilibrio termodinámico de un sistema que no está aislado, se define en relación con su entorno.

Cuando un **sistema cerrado** está en **equilibrio termodinámico**, debe estar simultáneamente en equilibrio térmico, mecánico y químico:

### equilibrio termodinámico

**Equilibrio TÉRMICO:** cuando la temperatura del sistema es igual a la del entorno.

**Equilibrio MECÁNICO:** cuando la sumatoria de todas las fuerzas exteriores es nula. Es decir, la presión del sistema y del entorno es la misma.

**Equilibrio QUÍMICO:** si en mi sistema ocurre una reacción química, esta debe llegar al equilibrio (concentración de reactivos y productos permanecen constantes). La estructura interna y la composición permanecen constantes



No hay fuerza de entrada  
El sistema avanza solo

Reversible:



masa q' avanza por un plano empujada por una fuerza. Cada punto es un equilibrio. La fuerza es la entrada, sin la cual no hay cambios

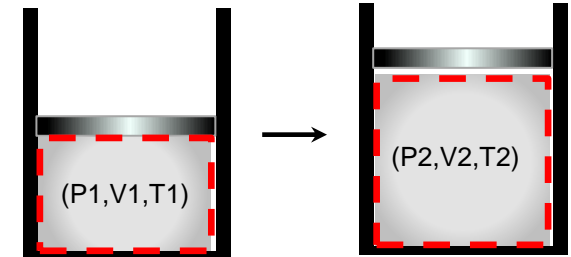
Irreversible:



## PROCESO TERMODINÁMICO:

Es cualquier cambio de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio

Un sistema termodinámico puede realizar una serie de **transformaciones** que lo lleven desde un cierto **estado inicial 1** a un **estado final 2** en el que las variables termodinámicas tendrán un valor diferente.

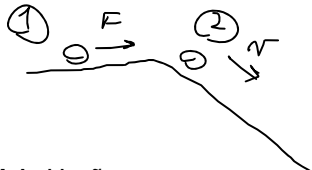


**Proceso reversible:** cuando el sistema realiza la transformación del estado inicial al final pasando por sucesivos estados de equilibrio con el entorno.

- El proceso tiene lugar de forma infinitamente lenta (cuasiestática).
- El sistema podría volver al estado inicial por el mismo camino sin modificar al entorno.

**Proceso irreversible:** es un proceso que no es reversible. Los estados intermedios de la transformación no son de equilibrio con el entorno.

Una reacción se podría ver así: ① → llevar el sistema al borde con la fuerza F



② → a partir del borde, la reacción es irreversible



(reversible)



## ***Energía***

*Capacidad para realizar trabajo o de transferir calor.*

***Trabajo [W]*** : es la cantidad de energía transferida de un sistema a otro (entorno) mediante una fuerza cuando se produce un desplazamiento.

***Calor [Q]*** : es la energía transferida de un sistema a otro (entorno) debido en general a una diferencia de temperatura entre ellos. Es la energía que se transfiere de un cuerpo más caliente a uno más frío.

***El trabajo y el calor son energías en tránsito,  
son una transferencia de energía.***

## UNIDADES DE ENERGÍA

***Unidades SI: Joule (J) ( $\text{kg m}^2/\text{s}^2$ )***

$$***1 cal = 4,184 J***$$

$$***1 J = 10^7 \text{ erg} = 0,24 \text{ cal} = 9,9 \times 10^{-3} \text{ l.atm}***$$

$$***R = 8,31 \text{ J}/(\text{K.mol}) = 8,31 \times 10^7 \text{ erg}/(\text{K.mol}) =***  
***= 2 \text{ cal}/(\text{K.mol}) = 0,082 \text{ l.atm}/(\text{K.mol})***$$

## FORMAS DE ENERGÍA

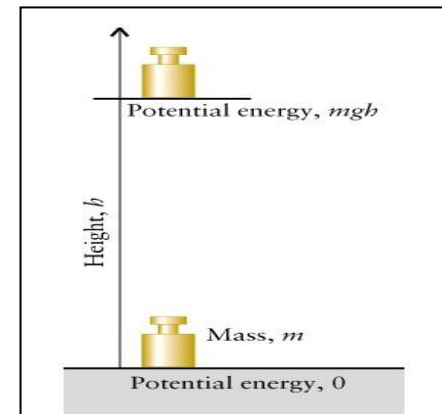
- **Energía cinética:** energía que poseen los cuerpos o moléculas debido a su movimiento.
- **Energía potencial:** energía que poseen los cuerpos o moléculas debido a su posición en un campo de fuerza.

***Energía Térmica:** se debe al movimiento de las partículas que constituyen la materia. Un cuerpo a baja temperatura tendrá menos energía térmica que otro que esté a mayor temperatura.*

***Energía Química:** Energía de enlace, es la energía potencial almacenada en los enlaces químicos de un compuesto. Las reacciones químicas liberan o absorben esta forma de energía*

***Otras Energías:** electromagnética, nuclear*

**La energía total de un sistema es la suma de todos los tipos de energía**



## ***Energía interna (U)***

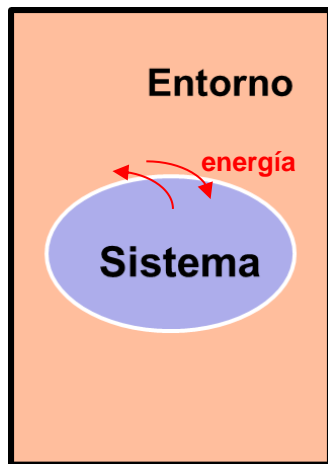
- La **energía total** almacenada por un sistema se denomina **energía interna (U)**.
- La **energía interna** de un sistema es el resultado de la contribución de la **energía cinética** de todas las partes que lo constituyen: las moléculas, átomos, núcleos y electrones, es decir, todas sus energías de rotación, traslación y vibración, además de la **energía potencial** intermolecular debida a las fuerzas de tipo gravitatorio, electromagnético y nuclear.
- La **energía interna es una propiedad extensiva** del sistema porque depende de la cantidad de materia.
- No se puede determinar la energía exacta de un sistema (a menos que sea un gas ideal), pero si se puede medir el cambio de energía interna que acompaña un proceso.

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$$



## ***Primera ley de la termodinámica***

***También llamada ley de la conservación de la energía.***



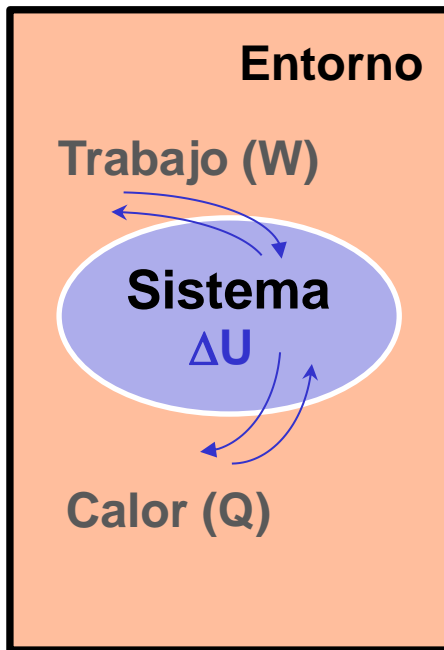
**Universo**

***1) “La energía puede convertirse de una forma en otra, pero no puede crearse ni destruirse”.***

***2) “La energía no se crea ni se destruye, la energía se conserva”....la del UNIVERSO.***

***3) “La energía de un sistema aislado es constante”***

## Expresión de la Primera Ley de la Termodinámica



Para un **sistema cerrado**, que no está aislado, la forma de **variar su energía interna** será intercambiando energía con el entorno y eso lo logrará mediante el intercambio de **trabajo** o de **calor** son las maneras de transferir la energía (sistema-entorno).

Lo miro desde el sistema

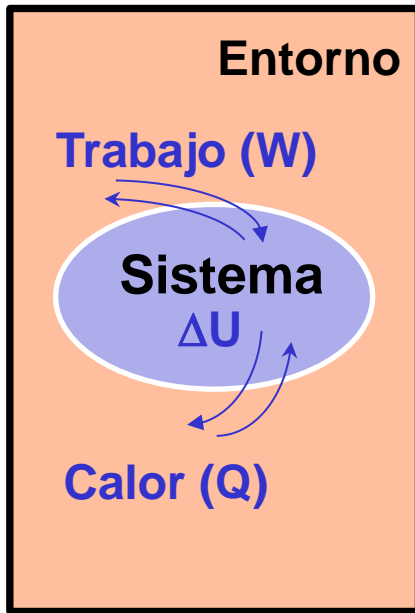
$$\Delta U = Q + W$$

Forma diferencial:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Puedo **perturbar** un sistema en equilibrio ingresando calor o haciendo trabajo. Durante este *proceso transitorio*, se produce un cambio de las variables y nosotros estudiamos el “**nuevo estado de equilibrio**”.





$$\Delta U = Q + W$$

Las cantidades de  $\Delta U$  poseen un *número* y una *unidad*, que dan la *magnitud* del cambio y un *signo* que da la *dirección* (si ganó o perdió energía).

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

$\Delta U > 0$    $U_{\text{final}} > U_{\text{inicial}}$  , sistema ganó energía del entorno

$\Delta U < 0$    $U_{\text{final}} < U_{\text{inicial}}$  , sistema perdió energía al entorno

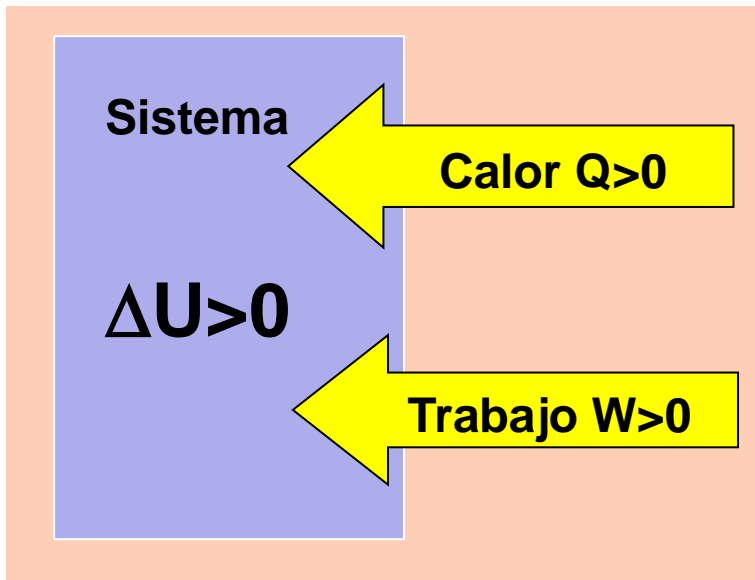


## Convención egoísta

Lo miro desde el sistema

$$\Delta U = Q + W$$

**Toda energía que entra al sistema, produce un aumento de su energía interna**



$Q > 0$ : se transfiere calor del entorno al sistema

$Q < 0$ : se transfiere calor del sistema al entorno

$W > 0$ : el entorno efectúa trabajo sobre el sistema

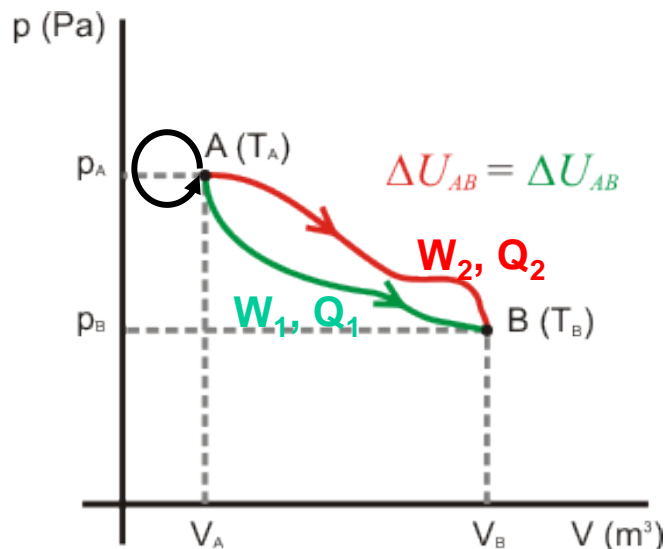
$W < 0$ : el sistema efectúa trabajo sobre el entorno

En los libros de física, van a encontrar la expresión de 1ª Ley de la termodinámica como  $\Delta U = Q - W$ , no es que esté mal, sino que en el origen de la termodinámica, allá por el s.XIX, importaba el trabajo que podía entregar el sistema para mover una máquina térmica (de vapor). Entonces, para ellos, el trabajo era positivo cuando lo efectuaba el gas sobre el entorno, ósea que el gas disminuía su energía interna. Ellos lo miran desde afuera

## FUNCIÓN DE ESTADO

Una **función de estado** es una propiedad de un sistema termodinámico que depende sólo del estado del sistema, y no de la forma en que el sistema llegó a dicho estado.

La **energía interna U** es una **función de estado**: su variación entre dos estados  $\Delta U$  es independiente de la transformación que los conecte, sólo depende del estado inicial y del estado final



$$\Delta U_{AB} = (U_B - U_A)$$

$$\Delta U_{ciclo} = (U_A - U_A) = 0$$

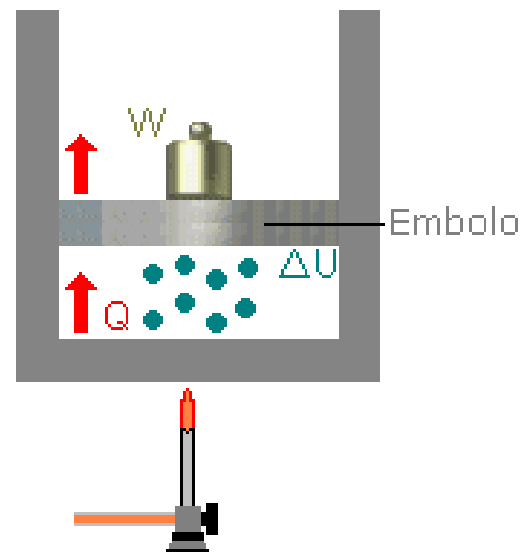
$$\Delta U_{AB} = (U_B - U_A) = -(U_A - U_B) = -\Delta U_{BA}$$

La variación de energía interna en un ciclo es siempre nula, ya que el estado inicial y el final coinciden.

~~Q y W funciones de estado~~

$$W_1, Q_1 \neq W_2, Q_2$$

## *Próxima clase, Termodinámica II*



## Bibliografía:

- ❑ **Atkins, P., & Jones, L. (2012). Principios de química: los caminos del descubrimiento. 3ra edición. Ed Médica Panamericana. 2006**

