

El primer principio establece que sucede con el **sistema** cuando intercambia **calor** y **trabajo** con el entorno o $\frac{1}{2}$ ambiente.

- Tomemos como sistema una **olla caliente** que intercambia **calor**. Si la olla **entrega calor disminuye su temperatura**, pero también podemos afirmar que **disminuye su energía**. Esta **energía** que posee la olla, no es cinética ni potencial, depende de su **temperatura** y se llama **ENERGIA INTERNA (U)**. Para entender que es la Energía Interna, hay que mirar a nivel microscópico. Es la suma de las energías cinéticas y potenciales de las moléculas o átomos de todo el sistema; la temperatura es una medida de la energía cinética promedio de las moléculas.

- Si el cuerpo **entrega calor (Q<0)**, pierde **Energía interna ($\Delta U < 0$)**.

Si **absorbe calor (Q>0)**, aumenta su **Energía Interna ($\Delta U > 0$)**.

$$(\Delta U = Q)$$

- Ahora nuestro sistema es **aire comprimido** en la recámara de un rifle. Cuando se dispara el balín, el **sistema** (aire comprimido se expande) realiza un trabajo positivo y el aire **disminuye su energía interna (L>0, $\Delta U < 0$)** (porque se descomprime).

Al volver a cargar el rifle, comprimo el **aire**, (**L<0**) y contribuye a aumentar su energía interna (**$\Delta U > 0$**) (**$\Delta U = -L$**).

Resumiendo: si $Q > 0$ (el sistema absorbe calor) el sistema aumenta su energía interna. Si en cambio cede calor, $Q < 0$, el sistema disminuye su energía interna.

Si $L > 0$ (el sistema realiza trabajo) disminuye la energía interna del sistema.

Si $L < 0$, el sistema recibe trabajo del entorno, aumenta la energía interna del sistema.

- Todo esto se puede expresar matemáticamente como:

$$\Delta U = Q - L \quad \left\{ \begin{array}{l} Q \text{ absorbido por el sistema} \Rightarrow Q > 0 \\ Q \text{ liberado por el sistema} \Rightarrow Q < 0 \\ L \text{ realizado por el sistema} \Rightarrow L > 0 \\ L \text{ recibido por el sistema} \Rightarrow L < 0 \end{array} \right.$$

- Esta es la expresión matemática del 1º principio de la Termodinámica.

Se muestra esquemáticamente como cambia la Energía interna de un sistema con el Q y el L intercambiado con su entorno (En el esquema el trabajo aparece como **W**)

- Lo que esta en color verde **aumenta** la Energía Interna del sistema.
- Lo que esta en color rojo **disminuye** la Energía Interna del sistema.



Criterio de signos tradicional

Se considera positivo el calor absorbido y el trabajo que realiza el sistema sobre el entorno.

Sistema + Entorno = Universo (Sistema aislado).

$$\Delta U_{\text{Universo}} = 0; \quad \Delta U_{\text{sistema}} = -\Delta U_{\text{entorno}}$$

$$Q_{\text{sistema}} = -Q_{\text{entorno}}$$

$$L_{\text{sistema}} = -L_{\text{entorno}}$$

Vamos a ver un par de ejemplos:

- **Ejemplo 1:** *Un sistema absorbe 200 calorías del medio (lo calienta), y realiza un trabajo de 150 calorías al medio, por ejemplo se expande levantando un peso. ¿Cuánto es la variación de energía interna del sistema?*
- De acuerdo a la convención de signos utilizada $Q > 0$ y $L > 0$, por lo tanto de la primera ley:

$$\Delta U = Q - L = 200 \text{ cal} - 150 \text{ cal} = 50 \text{ cal}$$

- **Ejemplo 2:** *Una persona (sistema) levanta una caja realizando un trabajo de 200j, y en consecuencia entrega al medio exterior 700 j en forma de calor. ¿Cual es la variación de energía interna de la persona?*
- Ahora; $L > 0$ (esta realizando) y $Q < 0$, (lo esta entregando), luego:

$$\Delta U = Q - L = (-700 \text{ j}) - 200\text{j} = -900 \text{ j}$$

Es decir, la persona disminuyo su energía interna en 900 j.

Dada la 1ª ley:

$$\Delta U = Q - L$$

Ver que propiedad tiene cada uno de estos 3 términos con un proceso.

- **Energía Interna**: depende solamente del **estado del sistema**. Es función de las variables termodinámicas del sistema (p, V y T).
- Si en un **estado A** (inicial) \longrightarrow U_A (Energía interna en el **estado A**)
- En un **estado B** (final) \longrightarrow U_B (Energía interna en el **estado B**)

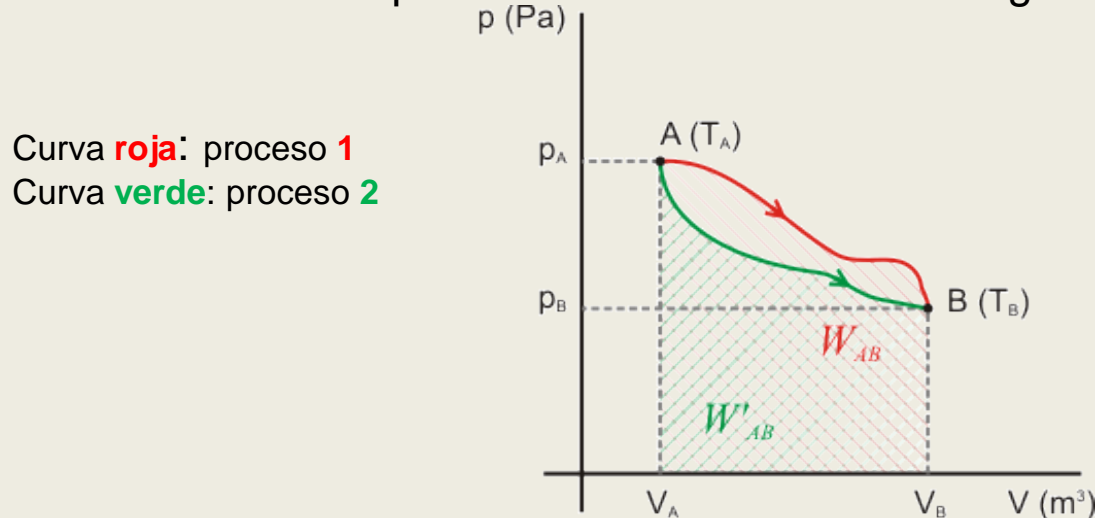
Para **cualquier proceso**, que lleve al sistema del **estado A al B**, el **cambio o variación** de la **energía interna** :

$$\Delta U = U_B - U_A$$

Y **no depende del proceso**. Por esta propiedad, la **energía interna** es una **función de estado**.

Trabajo termodinámico: Consideremos 2 procesos **reversibles**, que lleven al sistema del estado A al estado B.

- Gráfico de dos procesos reversibles en un diagrama P-V.



En los 2 procesos (verde(2) y rojo(1)), los estados inicial y final son los mismos(**A y B**). El trabajo (positivo) está representado por el área encerrada. Es fácil de observar que el área encerrada bajo la curva roja es mayor que la encerrada bajo la curva verde. Significa que el trabajo en el proceso 1 **es mayor** que el trabajo en el proceso 2.

Es decir, **el trabajo termodinámico depende del proceso.**

Calor: Del 1º principio: $Q = \Delta U + L$, ΔU no depende del proceso (entre 2 estados no cambia),

Pero **L** si depende del proceso (toma distinto valor según el proceso). La suma de ambos, que es **Q**, **va a depender del proceso** , al igual que el **L**.

Por esta propiedad, **L y Q no son funciones** de estado.

Energía interna de un gas ideal: En un gas ideal, la **Energía Interna** es la **suma de las energías cinéticas de todas las moléculas**. Como la **temperatura** es una medida de la **energía cinética promedio** de todas las moléculas, resulta que la **Energía interna de un gas ideal solo depende de su temperatura**.

Hagamos las siguientes 2 experiencias:

1º Calentar un gas ideal a **volumen constante**. (recipiente A)

2º Calentar un gas ideal a **presión constante**. (recipiente B)

Caso A: $Q_V = n \cdot c_v \cdot \Delta T$

c_v : Calor específico molar a V =constante

$c_v = 3/2 R$ (gas monoatómico)

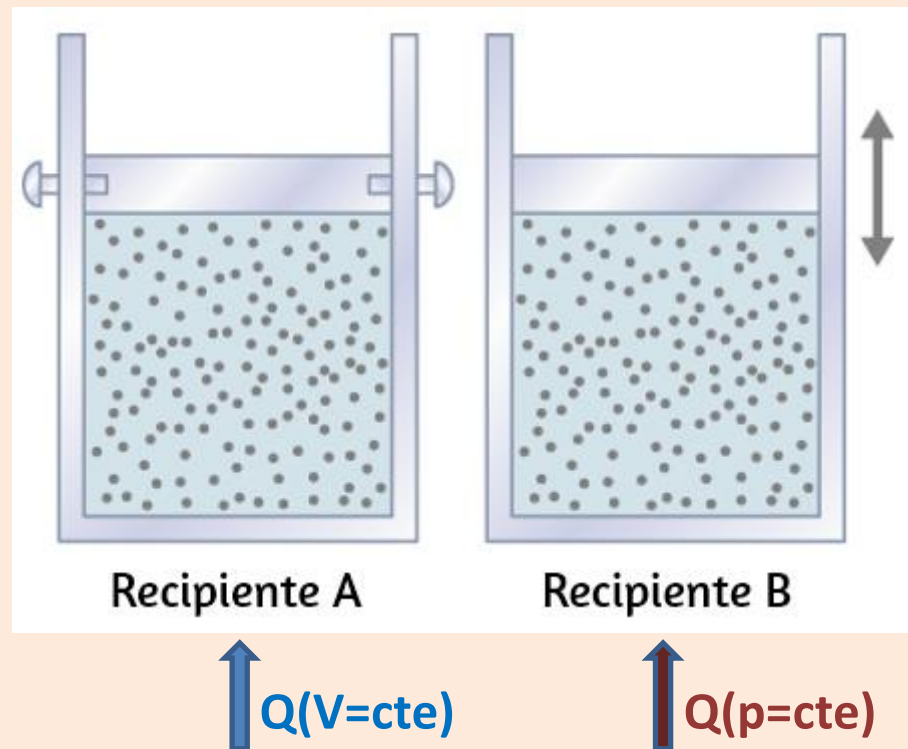
$c_v = 5/2 R$ (gas diatómico)

Caso B: $Q_p = n \cdot c_p \cdot \Delta T$

c_p : Calor específico molar a p =constante

$c_p = 5/2 R$ (gas monoatómico)

$c_p = 7/2 R$ (gas diatómico)



El gas se expande cuando entrego Q a p = constante y realiza un trabajo $L > 0$.

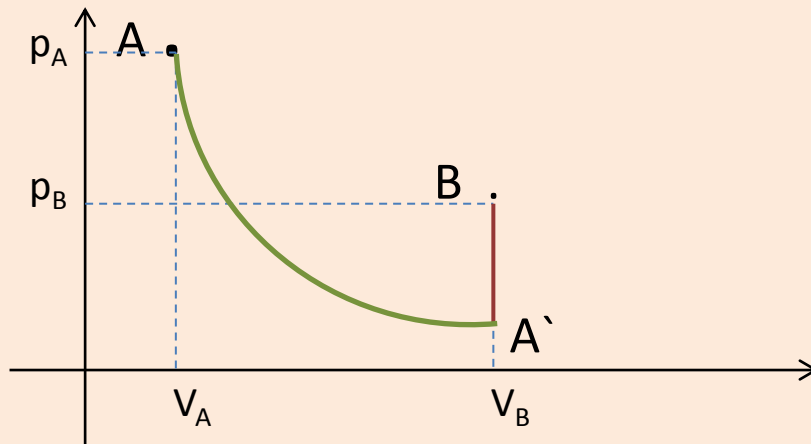
Según la 1ª ley: $Q = \Delta U + L$

En el caso A: $L = 0$ ($V = \text{cte}$) $\rightarrow Q_V = \Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot c_v \cdot (T_f - T_i)$

En el caso B: $L = p \cdot \Delta V > 0$ $\rightarrow Q_p = \Delta U + L = n \cdot c_v \cdot \Delta T + L = n \cdot c_p \cdot \Delta T > n \cdot c_v \cdot \Delta T$

Según la última desigualdad; $c_p > c_v$; $c_p - c_v = R$

Sean 2 estados **A** y **B** cualesquiera de un gas ideal. Se puede ir de A a B por una transformación **isotérmica** $T_A = \text{cte}$, $V_f = V_B$ y una transformación **isócora** ($V_B = \text{cte}$) hasta llegar al estado B (final, T_B).



Transf isotérmica: $A \rightarrow A'$ (verde)

Transf isócora: $A' \rightarrow B$ (bordo)

Como $T_A = T_{A'}$ entonces $\Delta U_{A,A'} = 0$

$$\Delta U_{A,B} = U_B - U_A = \cancel{\Delta U_{A,A'}} + \Delta U_{A',B} = \Delta U_{A',B} = n \cdot c_v \cdot (T_B - T_A)$$

Resumiendo: La variación de energía interna ΔU entre dos estados **A** (inicial) y **B**(final) cualesquiera de un **gas ideal solo depende** de las temperaturas T_A y T_B y **no depende** de la transformación que une A y B.

$$\Delta U_{A,B} = n \cdot c_v \cdot (T_B - T_A)$$

Para los 3 procesos vistos (isobárico; isotérmico y el isócoro):

Recordemos en particular para la transformación isotérmica:

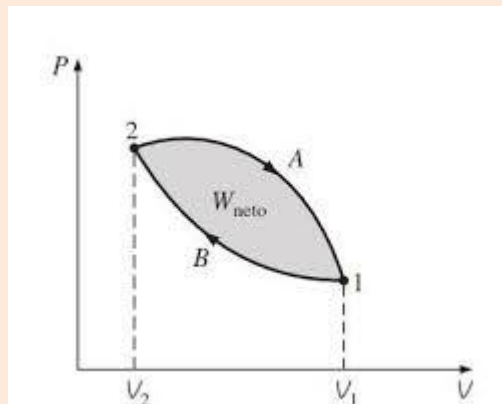
$$\Delta U_{\text{isot}} = 0 = Q_{\text{isot}} - L_{\text{isot}} ; \quad Q_{\text{isot}} = L_{\text{isot}} = nRT \cdot \ln(V_f / V_i)$$

En la transformación adiabática no hay intercambio de calor ($Q=0$). Por el 1º

ppio: $\Delta U_{\text{adiab}} = - L_{\text{adiab}}$

ΔU ; L y Q en una **transformación cíclica** o **ciclo**.

- **Transformación cíclica** o **ciclo** es cualquier transformación donde el **estado final** es igual al **inicial**. (en la fig. puede ser "1" "2" "1" ; estado **inicial=final**: "1").



Ciclo = Transf (A) + Transf(B)

A: "2" a "1": expansión, Trabajo +

B: "1" a "2": compresión, Trabajo -

En el ciclo: $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = 0$ (Estado final = Estado inicial)

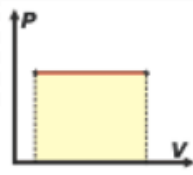
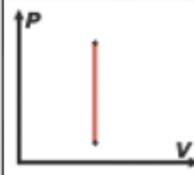
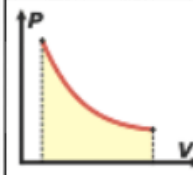
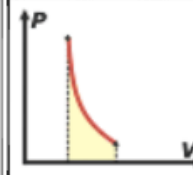
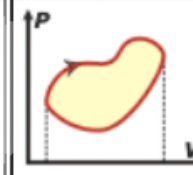
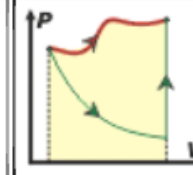
Como $\Delta U = Q - L = 0$ (CICLO) $\rightarrow Q = L$ (CICLO)

$L_{\text{ciclo}} = L_A + L_B$; L_A es **positivo** (area sombreada vertical) ; L_B es **negativo** (area sombreada horizontal)

En el ciclo de la figura (sentido horario), L_{ciclo} es **positivo** (area encerrada en gris).

En esta tabla voy a dar las evoluciones más características, acompañadas de las fórmulas para calcular la energía implicada en el **primer principio de la termodinámica**,

$$Q = \Delta U + W$$

						
	<i>isobárica</i>	<i>isocórica</i>	<i>isotérmica</i>	<i>adiabática</i>	<i>ciclo</i>	<i>cualquiera</i>
Q	$c_p n \Delta T$	$c_v n \Delta T$	$n R T \ln \frac{V_F}{V_0}$ $n R T \ln \frac{P_0}{P_F}$	0	\ominus \oplus	
ΔU	$c_v n \Delta T$	$c_v n \Delta T$	0	$c_v n \Delta T$	0	$c_v n \Delta T$
W	$p \Delta V$	0	$n R T \ln \frac{V_F}{V_0}$ $n R T \ln \frac{P_0}{P_F}$	$-c_v n \Delta T$	\ominus \oplus	

Donde c_v y c_p , son el calor específico molar a volumen constante y el calor específico molar a presión constante, respectivamente; para gases ideales monoatómicos $c_v = 1,5 R$ y $c_p = 2,5 R$, y para diatómicos $c_v = 2,5 R$ y $c_p = 3,5 R$, y donde R es la constante universal de los gases ideales:
 $R = 8,314 \text{ J/mol K} = 0,08207 \text{ l atm/mol K} = 1,987207 \text{ cal/K mol}$

Sin muchos detalles, los lineamientos básicos son:

- el calor Q se calcula con el mismo criterio que en [calorimetría](#).