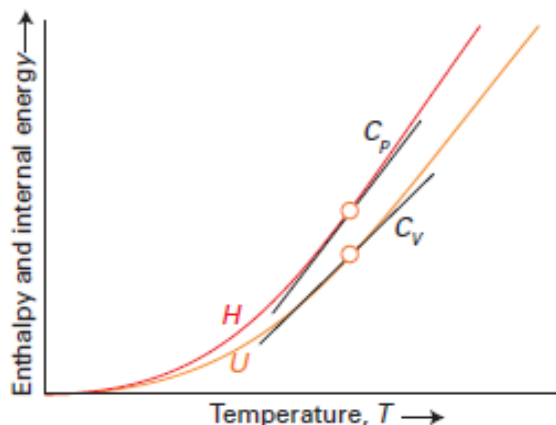




# Entalpía, Variables de Estado y ciclo de Carnot

# Variación de $\Delta H$ con la temperatura



$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$



$$dH = C_p dT \quad p = \text{constante}$$

Si  $C_p$  no depende de T



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

**nota:** La variación de la capacidad calorífica con la temperatura puede ser ignorada si el rango de temperatura es pequeño; (gas monoatómico abaja presión)

Si  $C_p$  depende de T



$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

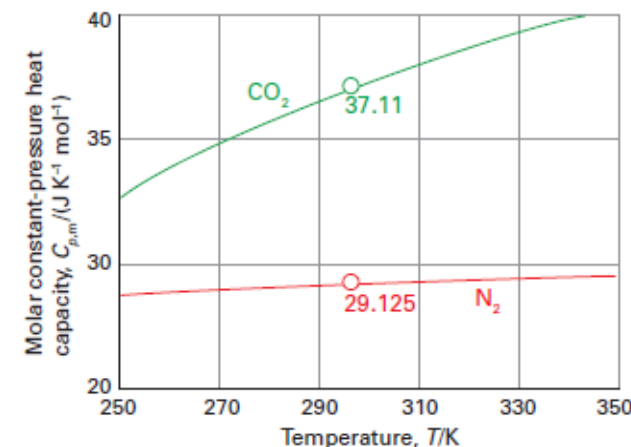
donde  $C_p$



$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Aproximación empírica

Substance or Ion	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	50.63	149.2	121.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-206.57	-110.5	146
HNO <sub>3</sub> (l)	-173.23	-79.914	155.6
HNO <sub>3</sub> (aq)	-206.57	-110.5	146
NF <sub>3</sub> (g)	-125	-83.3	260.6
NOCl(g)	51.71	66.07	261.6
NH <sub>4</sub> Cl(s)	-314.4	-203.0	94.6
<b>Oxygen</b>			
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205.0
O(g)	249.2	231.7	160.95
O <sub>3</sub> (g)	143	163	238.82
OH <sup>-</sup> (aq)	-229.94	-157.30	-10.54
H <sub>2</sub> O(g)	-241.826	-228.60	188.72
H <sub>2</sub> O(l)	-285.840	-237.192	69.940



# Variación de $\Delta H$ con la temperatura

## Ley de Kirchhoff

La entalpía estándar de reacción a una temperatura puede calcularse a partir de la entalpía estándar de reacción a otra temperatura

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

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

$$\Delta_r H(T_f) = \Delta_r H(T_i) + \Delta_r C_p (T_f - T_i)$$

Siendo, 
$$\Delta_r C_p = \sum v_i \Delta_r C_{p,i}(\text{productos}) - \sum_r v_i \Delta_r C_{p,i}(\text{reactivos})$$

La derivación de la ley de Kirchhoff supone que las capacidades caloríficas son constantes en el rango de temperatura de interés, por lo que es mejor limitar la ley a diferencias de temperatura pequeñas (de no más de 100 K aproximadamente).

# Relación entre Calor y Trabajo

1º ley  $\longrightarrow$   $\Delta U_{Sist} = q + w$

$$\Delta U = q_V$$

$$\Delta H = q_p$$



$$q = C\Delta T$$

Podemos medir el calor que entra a un sistema si conocemos la capacidad calorífica. Midiendo el cambio de Temperatura

$$q = nc\Delta T$$

donde  $c$ , es la capacidad calorífica molar y  $n$  El nº de moles



$$U_{Term} = N\epsilon = \frac{3}{2}Nk_B T$$

**Relación Muy importante para U**

# Variables de Estado

Una variable que define cuantitativamente el **estado específico de un sistema**.

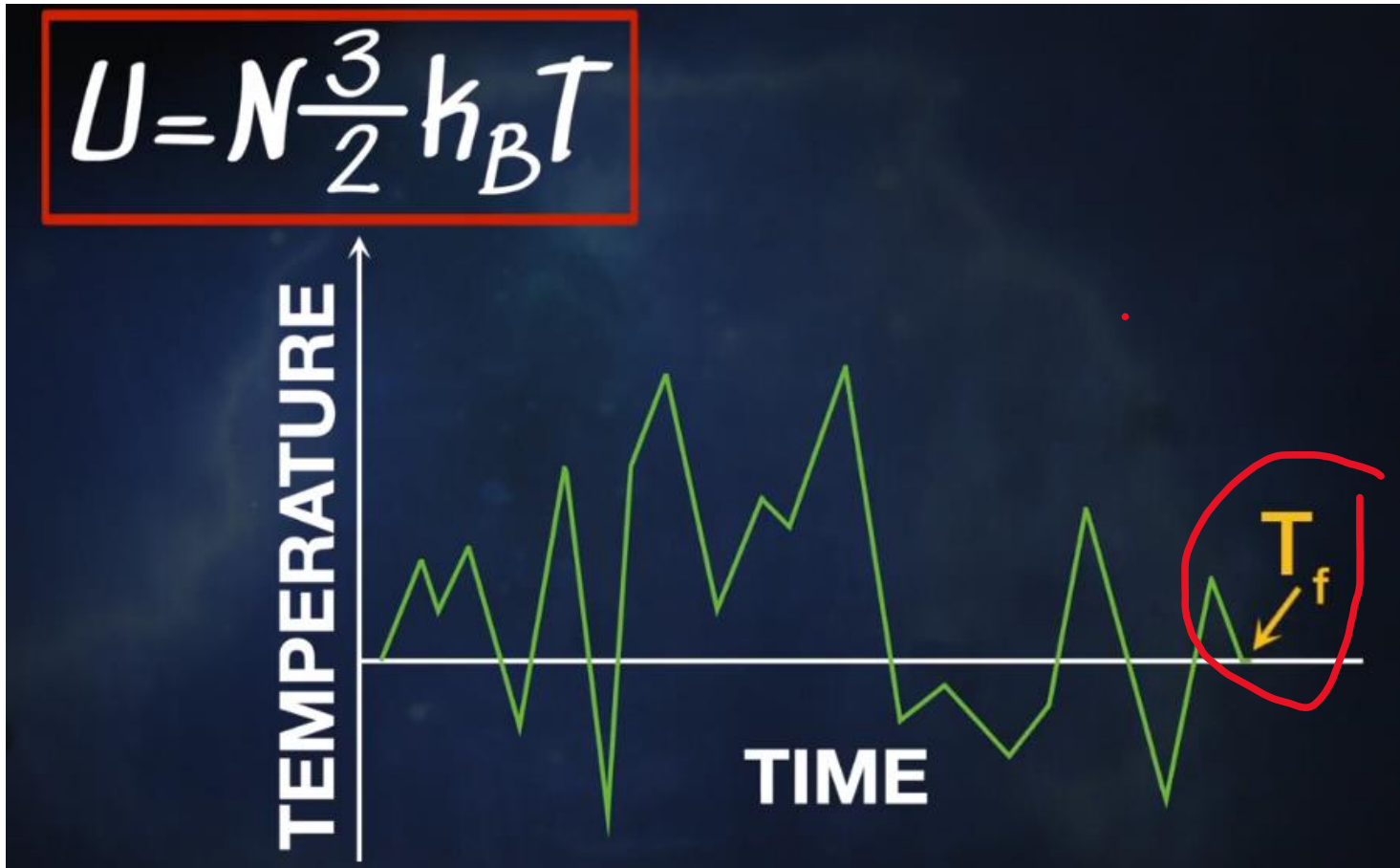
Ejemplos importante:

**T, P, Masa, V, número de moles**

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

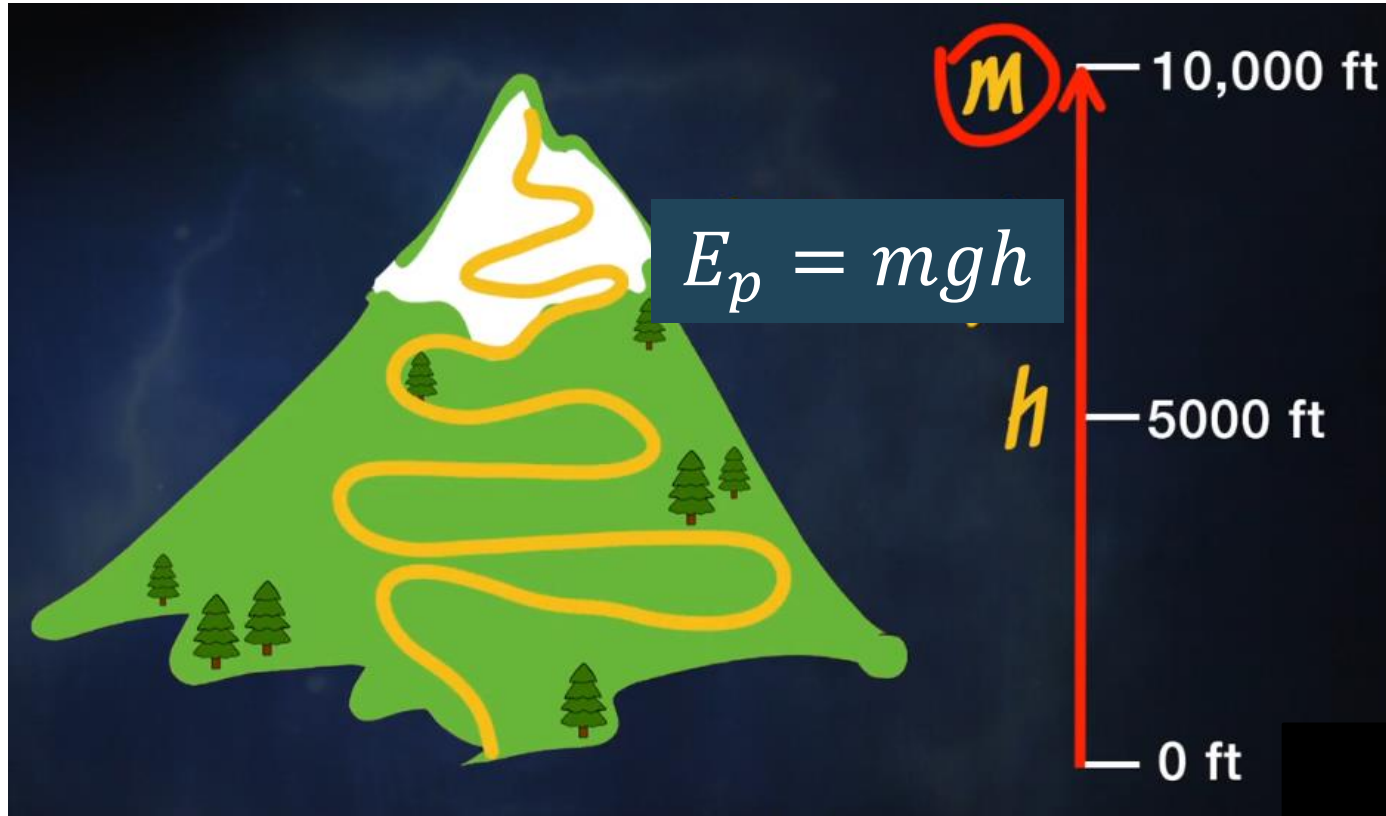
La energía térmica del sistema,  
también es una variable de estado.

Una variable de estado **es independiente** del **camino tomado** para alcanzar ese estado.



Las moléculas no pueden recordar lo que les sucedió.

Si puedo definir esa temperatura, eso define el estado del sistema en ese momento.



Aunque la energía potencial representa una variable de estado, el **trabajo depende del camino.**

El **calor** depende del camino

Distinguir entre variables de estado y variables que dependen del camino es una parte muy importante de la resolución de problemas termodinámicos.

# Ecuación de Estado

- Supongamos un sistema compuesto de un fluido químicamente homogéneo.

Para una cantidad dada de sustancia podemos medir las cantidades como  $T$ ,  $p$  y  $V$ . (permiten definir el estado del sistema)

$T$ ,  $p$  y  $V$ , no son variables independientes

$$f(p, V, T) = 0$$

**Ecuación de Estado**



Su forma depende de las propiedades especiales de la sustancia.

Cualquiera de las variables puede ser expresada como función de las otras.



# Ecuación de Estado

- Sistema formado por una mezcla homogénea de varias especies químicas.

**$T$ ,  $p$  y  $V$ , no suficientes  $\rightarrow$  concentraciones de cada especie**

- Sistema no homogéneo.  $\rightarrow$  Dividir el sistema en un  $n^\circ$  de partes homogéneas ( $n^\circ$  finito o infinito).

**$T$ ,  $p$  y  $V$ ,  $m$  y composición química de cada parte homogénea.**

- Sistema formado por partes móviles  $\rightarrow$  se deben considerar las velocidades de cada parte móvil.

El conocimiento de un **solo** estado **termodinámico** no es suficiente para la determinación del estado **dinámico**

Para un estado  
Termodinámico  
definido por:



$T, p, V$

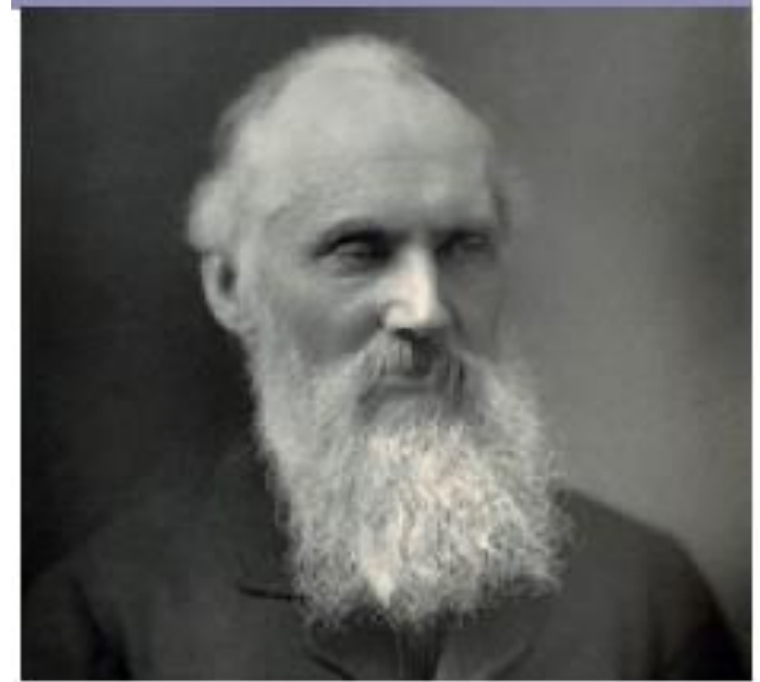


Existen infinitos n° de estados de movimiento molecular que corresponden a este estado termodinámico



Un **estado termodinámico** es un **conjunto o ensamble** de todos los **estados dinámicos** a través del cual, el sistema pasa rápidamente.

"Yo nunca me siento satisfecho hasta que puedo hacer un modelo mecánico de algo. Si puedo hacer un modelo mecánico, puedo entenderlo."  
—Lord Kelvin



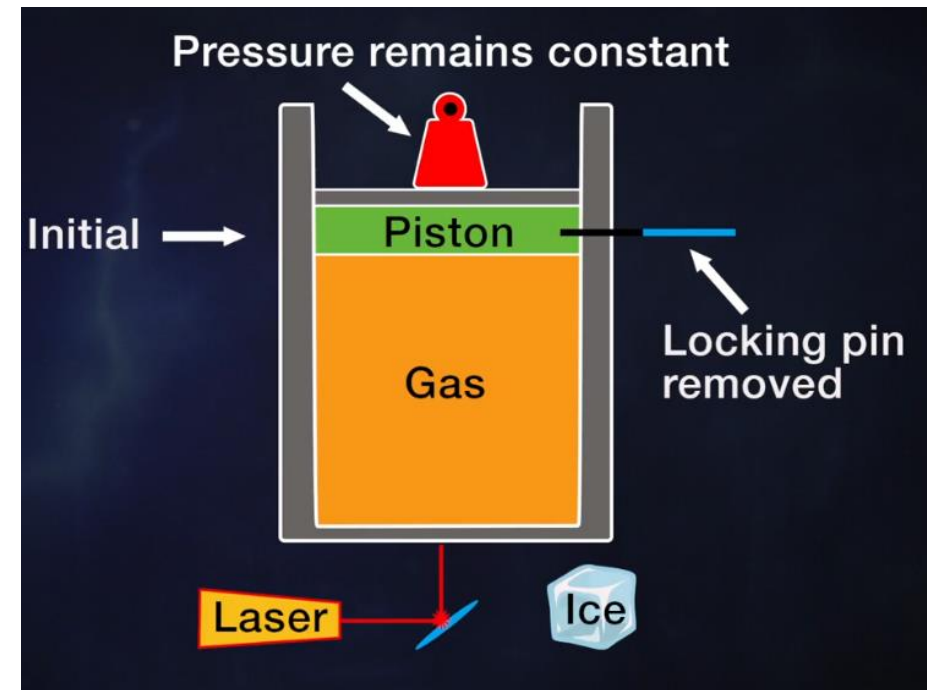
# Cómo es la relación entre calor y trabajo para un sistema que puede hacer trabajo?

1° Construir una máquina.

2° Consideramos la Ley de gases ideales.

$$3^{\circ} \Delta U_{Sist} = q + w = U_f - U_i$$

$$pV = nRT$$

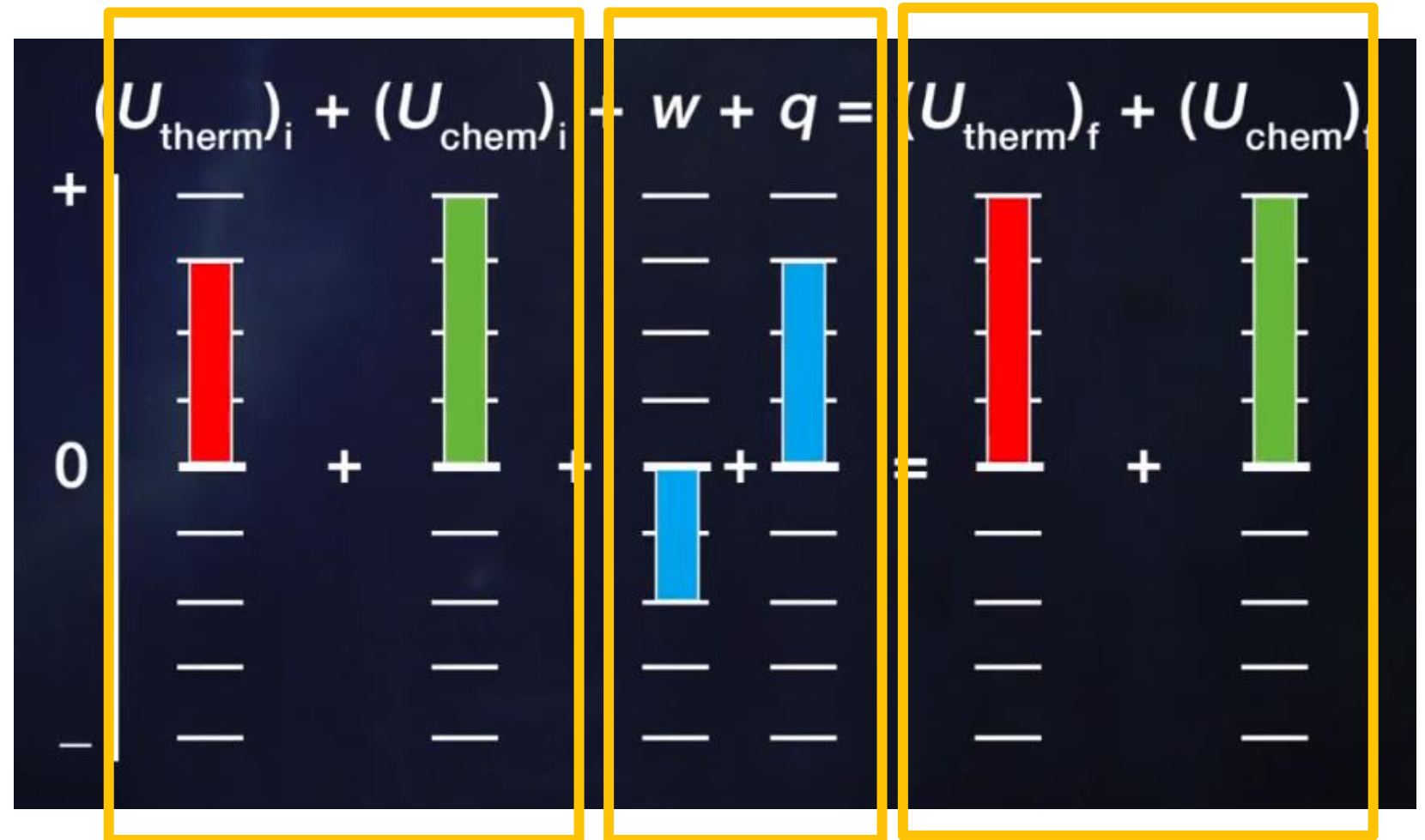
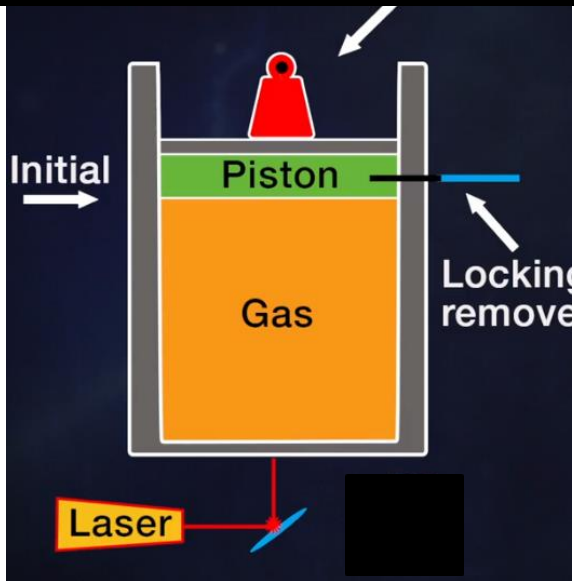


# Trayectoria Isobárica → Presión Constante

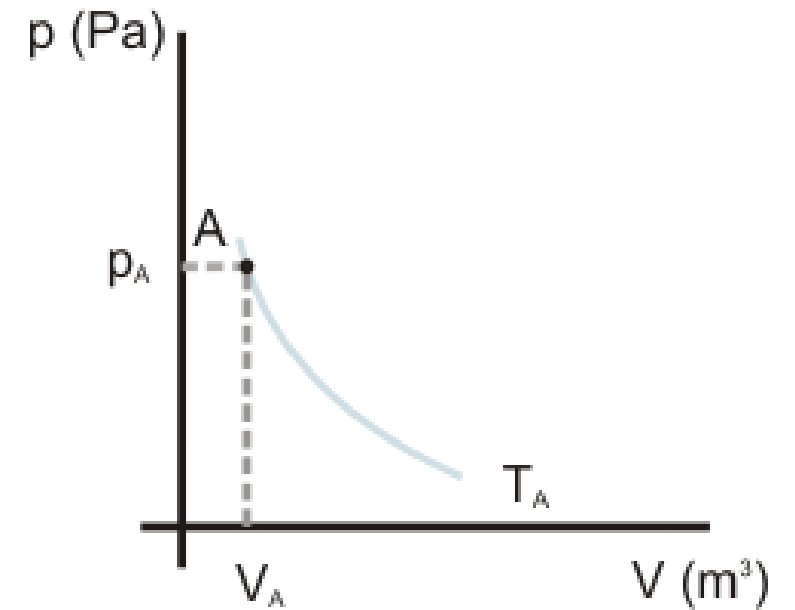
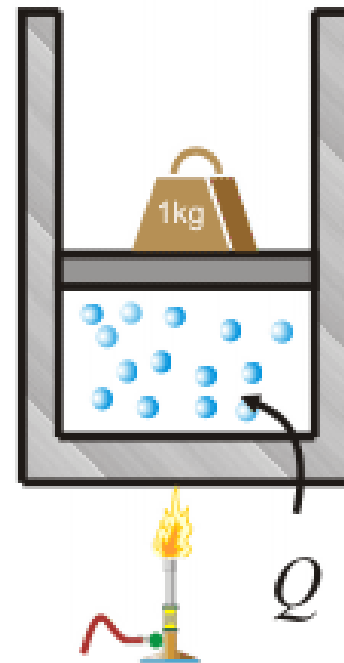
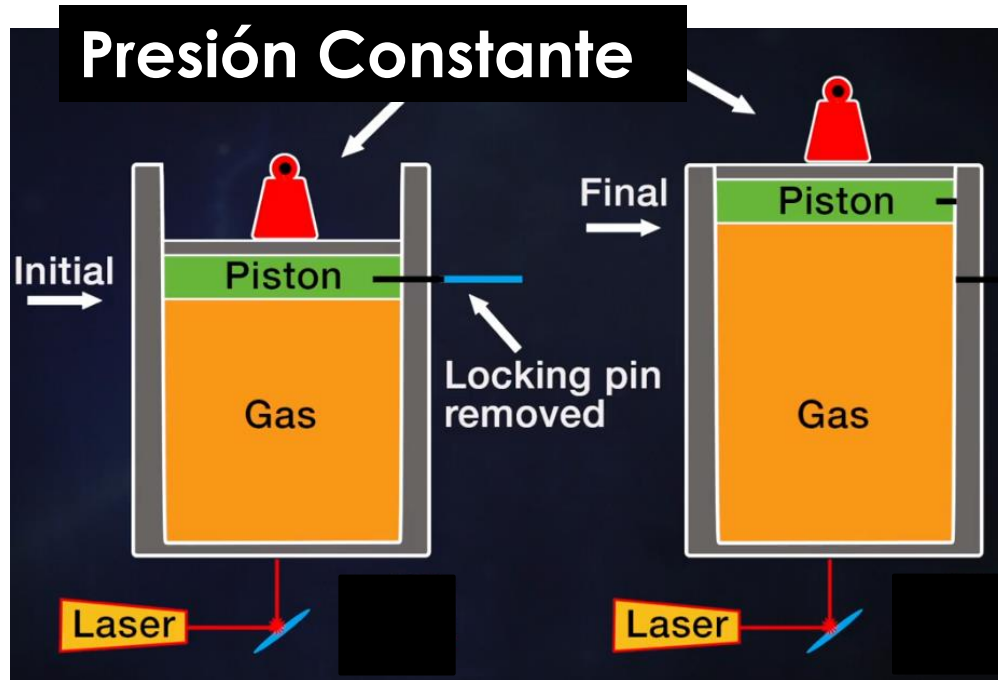
$$\Delta p = 0$$

$$\Delta U_{Sist} = q + w$$

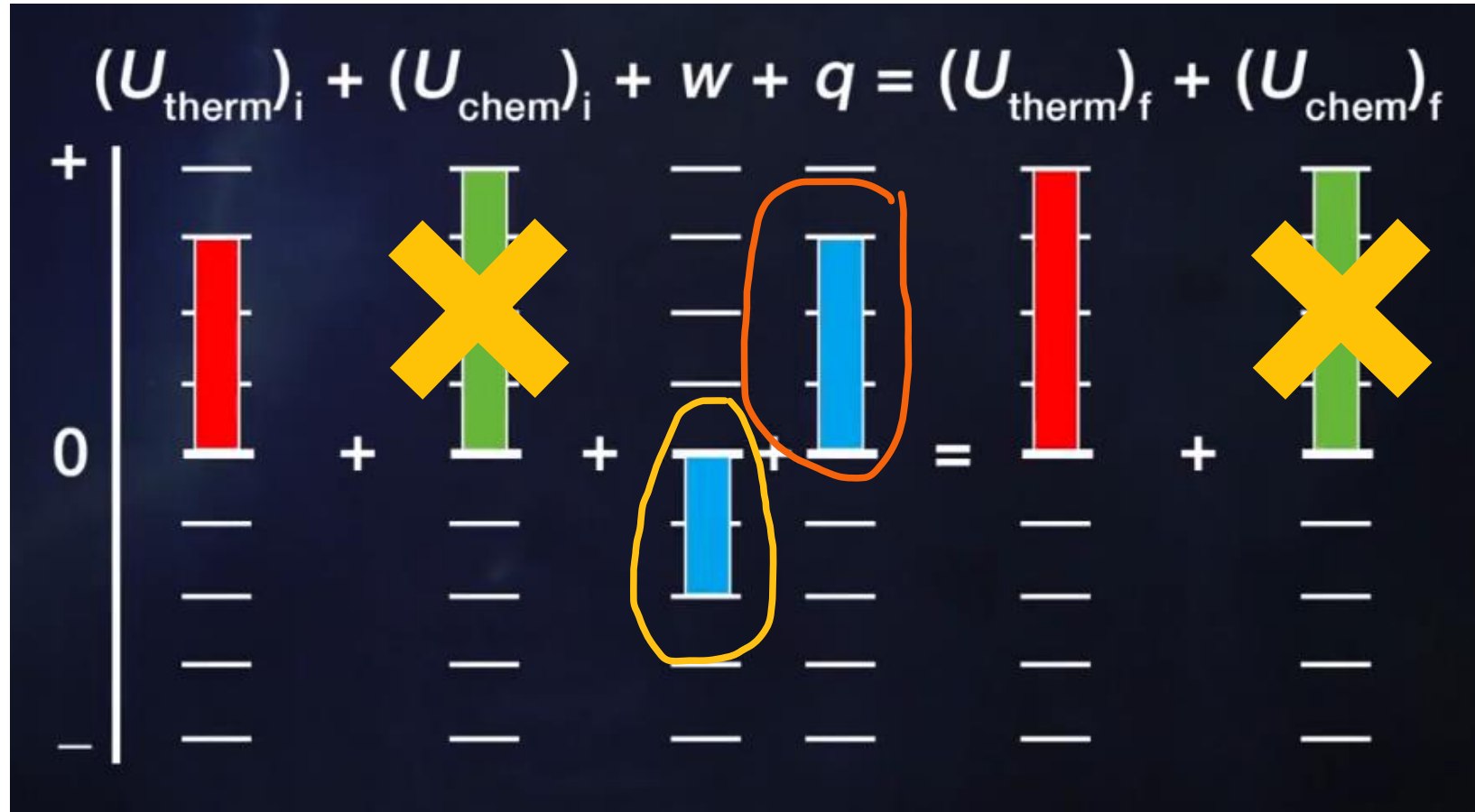
## Presión Constante



# Trayectoria Isobárica

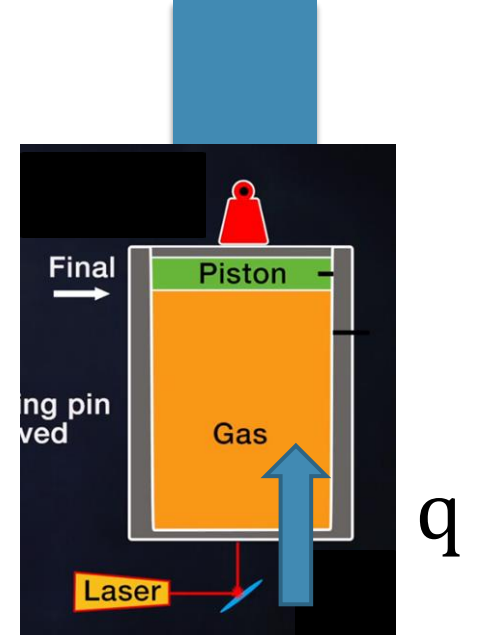


# Trayectoria Isobárica



$$w < 0$$

$$q > 0$$



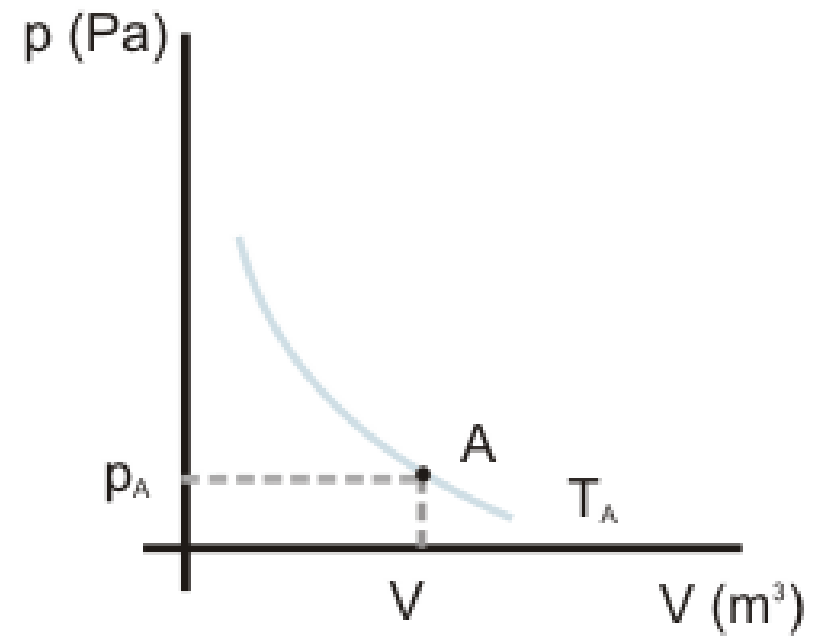
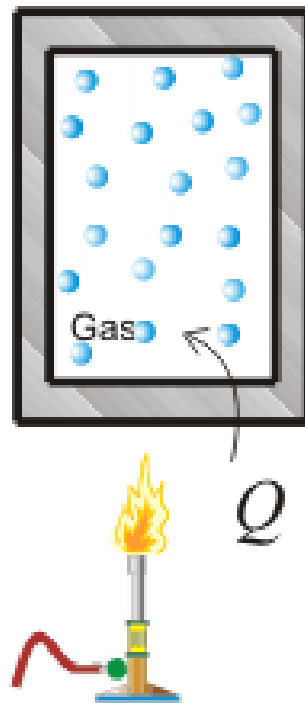
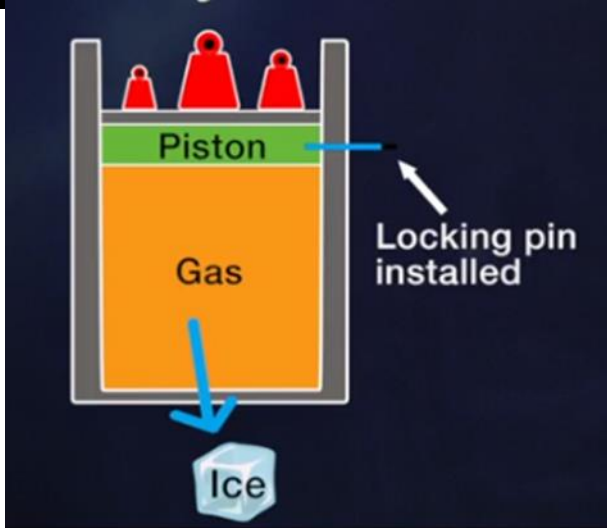
$$\Delta U_{\text{Sist}} = U_f - U_i > 0$$

Trayectoria Isocórica  $\longrightarrow$  Volumen Constante

$$\Delta V = 0 \longrightarrow W = 0$$

$$\Delta U_{Sist} = q$$

Volumen Constante





Trayectoria Isocórica

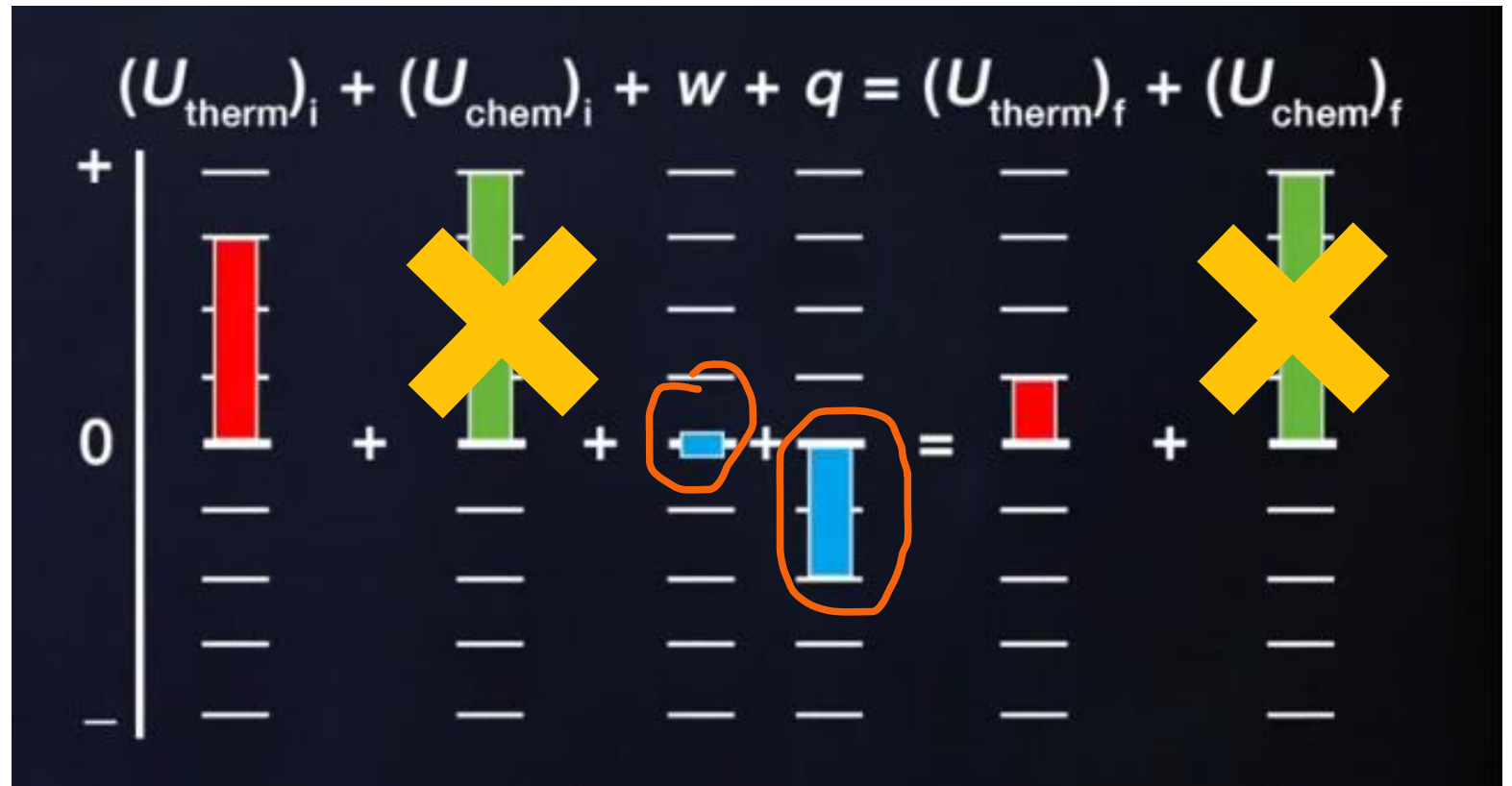
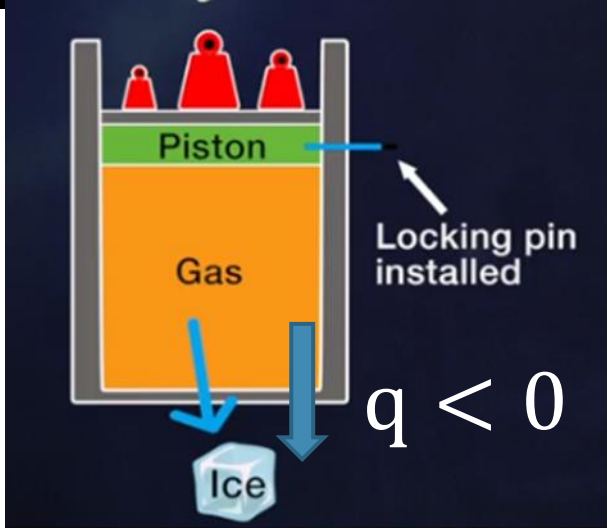


Volumen Constante

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$$

$$\Delta U_{Sist} = q < 0$$

Volumen Constante



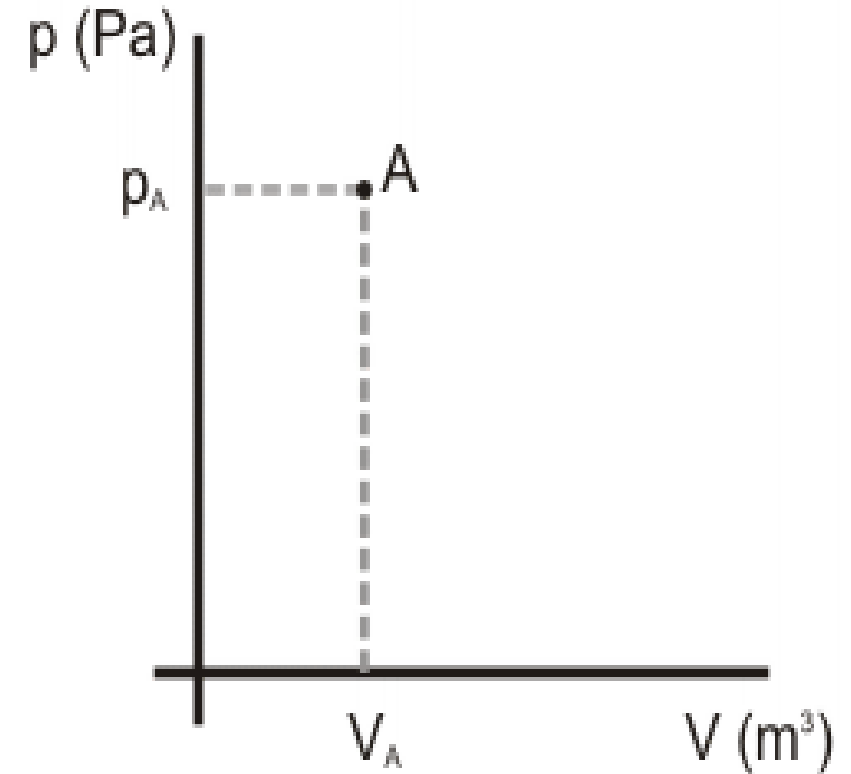
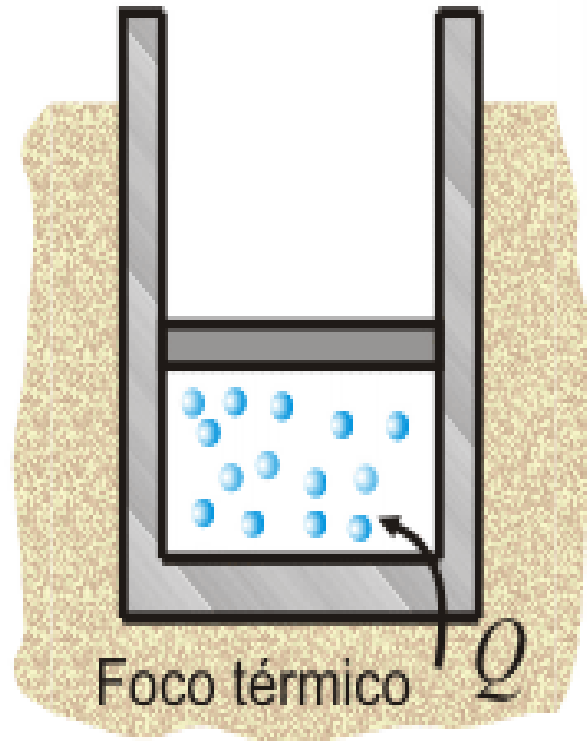
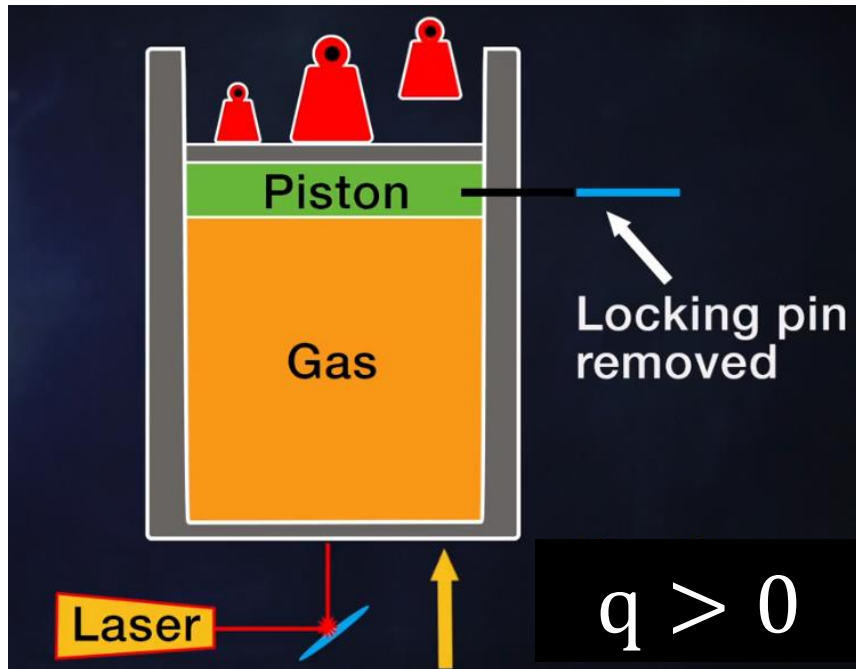
# Trayectoria Isotérmica → Temperatura Constante

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} N k_B \Delta T$$

$$\Delta U = 0$$

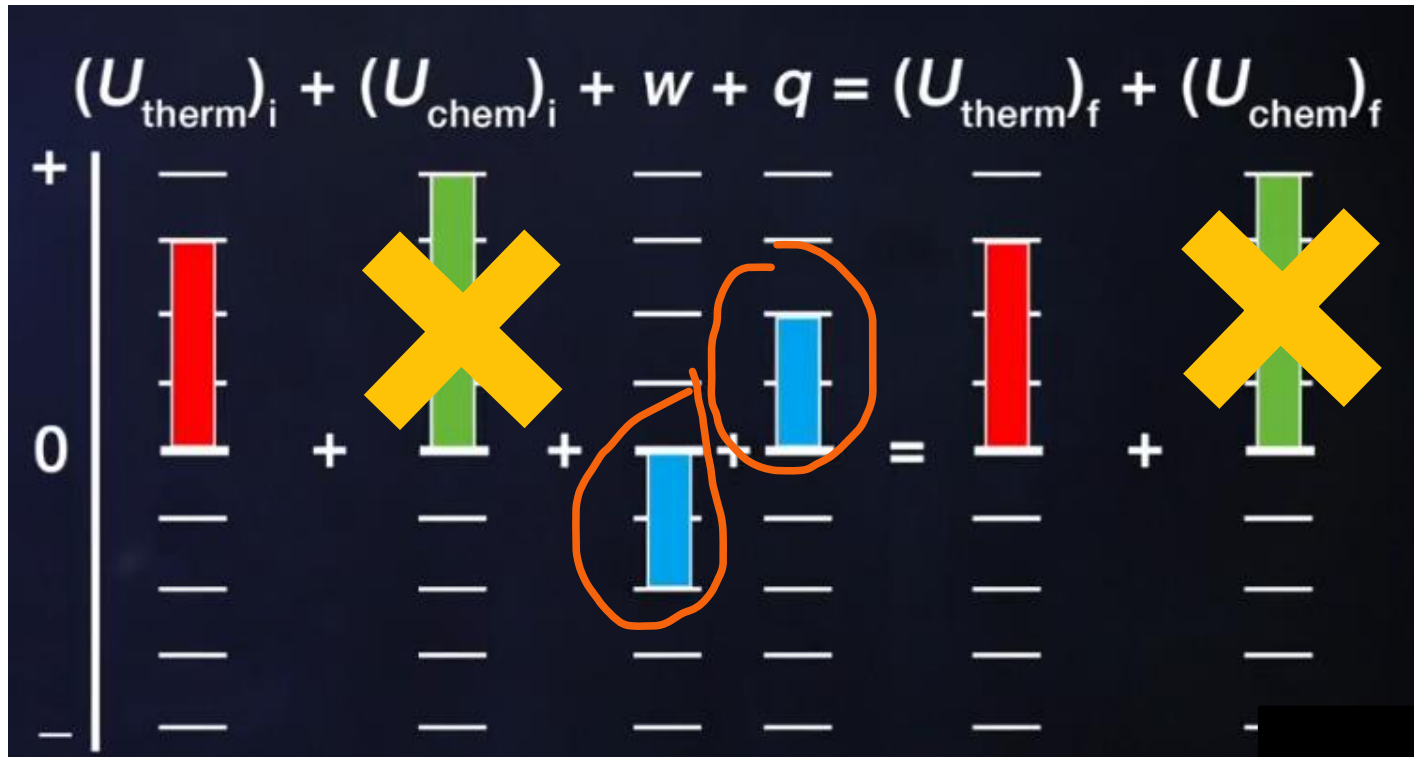
$$U = N \varepsilon = \frac{3}{2} N k_B T$$



# Trayectoria Isotérmica

$$\Delta U = w + q = 0$$

$$q = -w$$



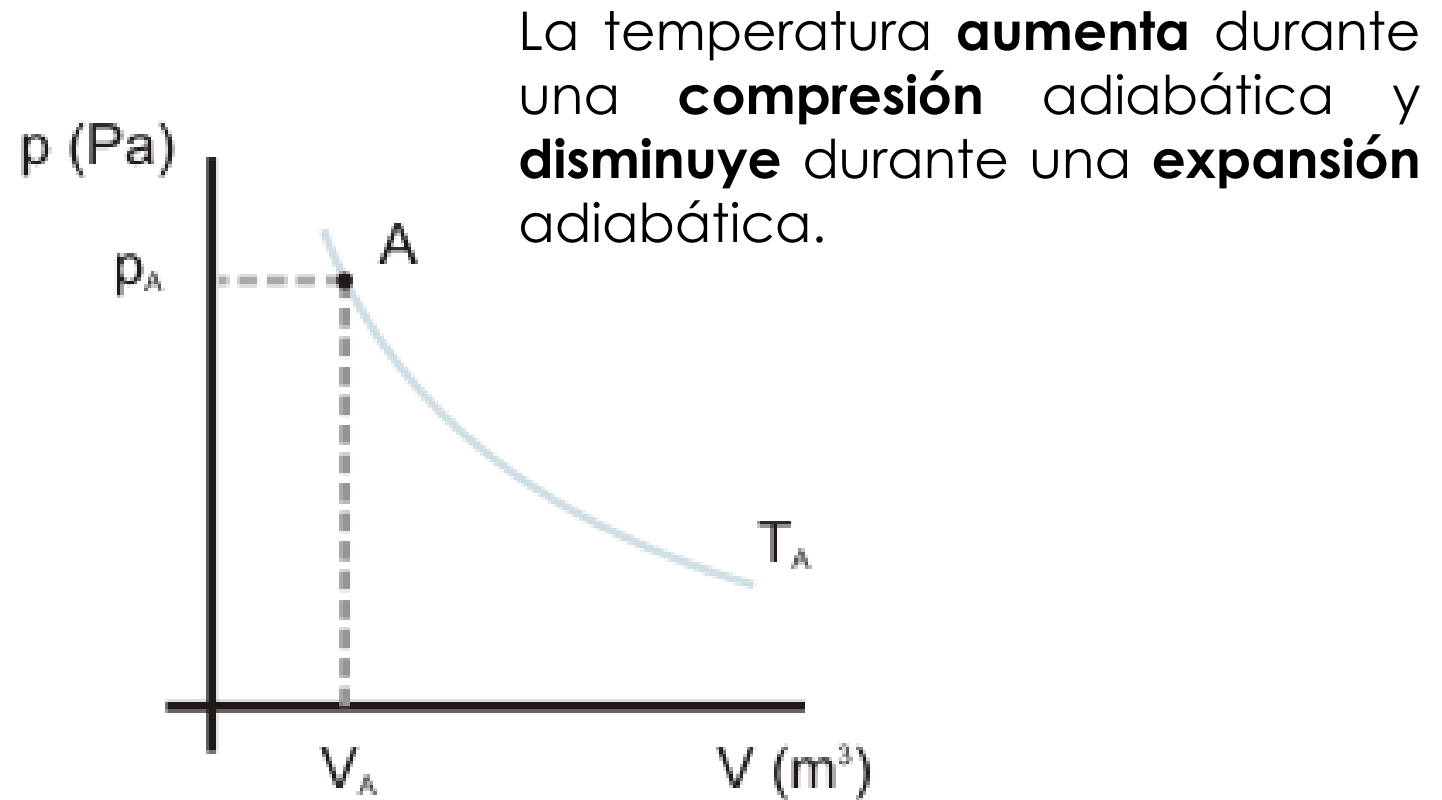
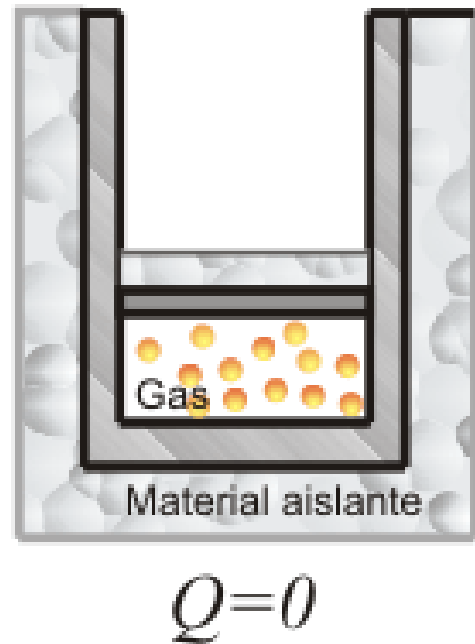
$$w < 0$$

$$q > 0$$

# Trayectoria adiabática $\longrightarrow$ Calor=0

No hay intercambio de calor entre el sistema y el entorno.

$$\Delta U = \cancel{q} + w = w$$



# Ejercicio

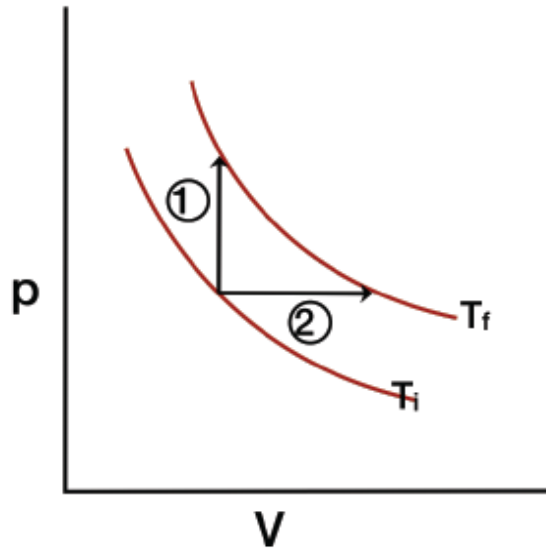
1) Si un gas en un recipiente pasa por un proceso de compresión sin intercambio de calor, la temperatura del gas será:

A) Mayor que si  $q \neq 0$

B) Igual que si  $q \neq 0$

C) Menor que si  $q \neq 0$

2) Analicemos estas dos trayectorias



A) La cantidad de trabajo, es la misma a lo largo de ambos caminos.  
 $W_1 = W_2$

B) El cambio de energía interna, es el mismo a lo largo de ambos caminos.  
 $\Delta U_1 = \Delta U_2$

c) El calor, es el mismo a lo largo de ambos caminos.  $q_1 = q_2$

Gas	$c_p$	$c_v$	$c_p - c_v$
<b>MONATOMIC GASES</b>			
He	20.8	12.5	8.3
Ne	20.8	12.5	8.3
Ar	20.8	12.5	8.3
<b>DIATOMIC GASES</b>			
H <sub>2</sub>	28.7	20.4	8.3
N <sub>2</sub>	29.1	20.8	8.3
O <sub>2</sub>	29.2	20.9	8.3

$$c_p - c_v = R$$

Intercambio  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $w$  y  $q$  a lo largo de cada una de estas trayectorias.

Trayectoria P-V	Isobárico $p=\text{cte}; \Delta p = 0$	Isocórico $V=\text{cte}; \Delta V = 0$	Isotérmico $T=\text{cte}; \Delta T = 0$	Adiabático $q=0$
$\Delta U$	$\Delta U = q + w$ $\Delta U = n c_v \Delta T$	$\Delta U = q + w$ $\Delta U = n c_v \Delta T$	$\Delta U = \frac{3}{2} N k_B \Delta T = 0$ $q = -w$ $w_{rev} = n R T \ln(V_i/V_f)$	$\Delta U = q + w$ $\Delta U = w = q_v$ $\Delta U = n c_v \Delta T$
$\Delta H$	$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ $\Delta H = q_p$ $\Delta H = n c_p \Delta T$	$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ $\Delta H = q_v + \Delta(nRT)$ $\Delta H = n c_p \Delta T$	$\Delta H = \cancel{\Delta U} + \Delta(pV)$ $\Delta H = n R \Delta T$ $\Delta H = 0$	$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ $\Delta U = w$ $\Delta H = n c_p \Delta T$
$w$	$\Delta U = q + w$ $w = -p \Delta V$ $w_{rev} = -n R \Delta T$	$w = 0$	$q = -w$ $w_{rev} = n R T \ln(V_i/V_f)$	$q = 0$ $\Delta U = w = q_v$ $w = n c_v \Delta T$
$q$	$\Delta U = q + w$ $\Delta U = q_p - \Delta(pV)$ $q_p = n c_p \Delta T$	$w = 0$ $\Delta U = q_v$ $q_v = n c_v \Delta T$	$q = -w$ $w_{rev} = n R T \ln(V_f/V_i)$	$q = 0$

Funciones  
de estado



# El ciclo de Carnot

¿ Por qué el 80% de la energía de la gasolina se pierde en calor en lugar de mover un auto?

¿ por qué los motores de vapor eran tan ineficientes. ?



**NICOLAS LÉONARD  
SADI CARNOT**  
1796 -1832

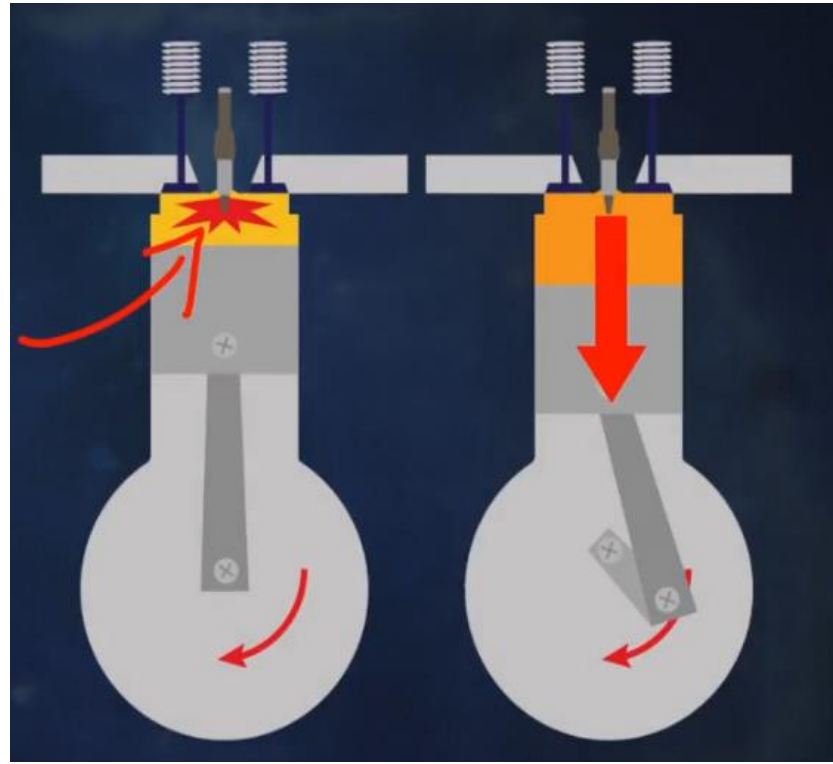
# Motor de gasoline realiza cuatro etapas en un ciclo ("motor de 4 tiempos")

El primer paso es que ese pistón se mueve hacia arriba y comprime esta combinación de gasolina



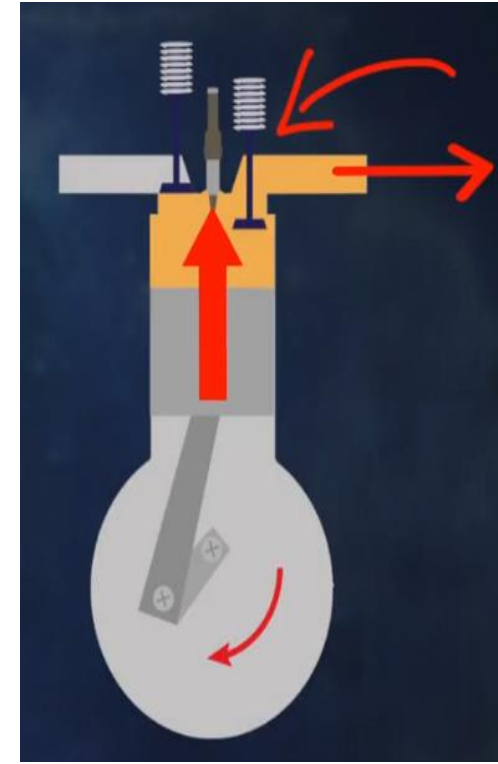
1) Compresión

La temperatura aumenta, y la presión resultante empuja ese pistón hacia abajo contra la biela que hace girar el cigüeñal.



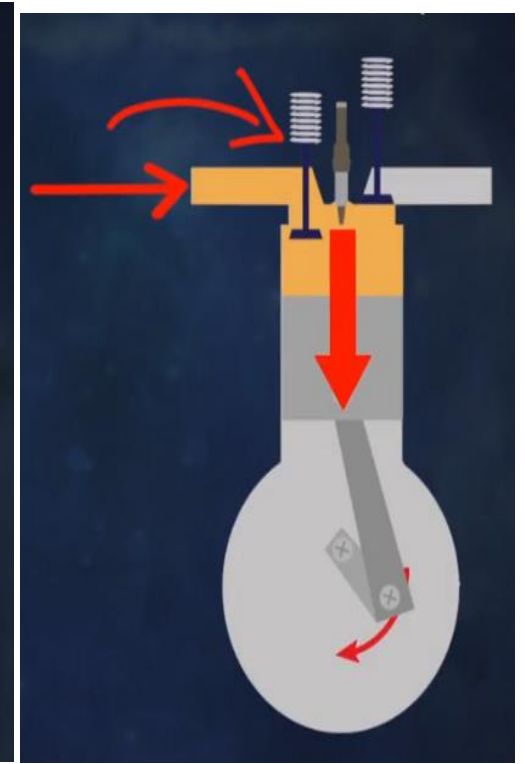
2) Encendido

Limpia el cilindro de los productos de la combustión.



3) Escape

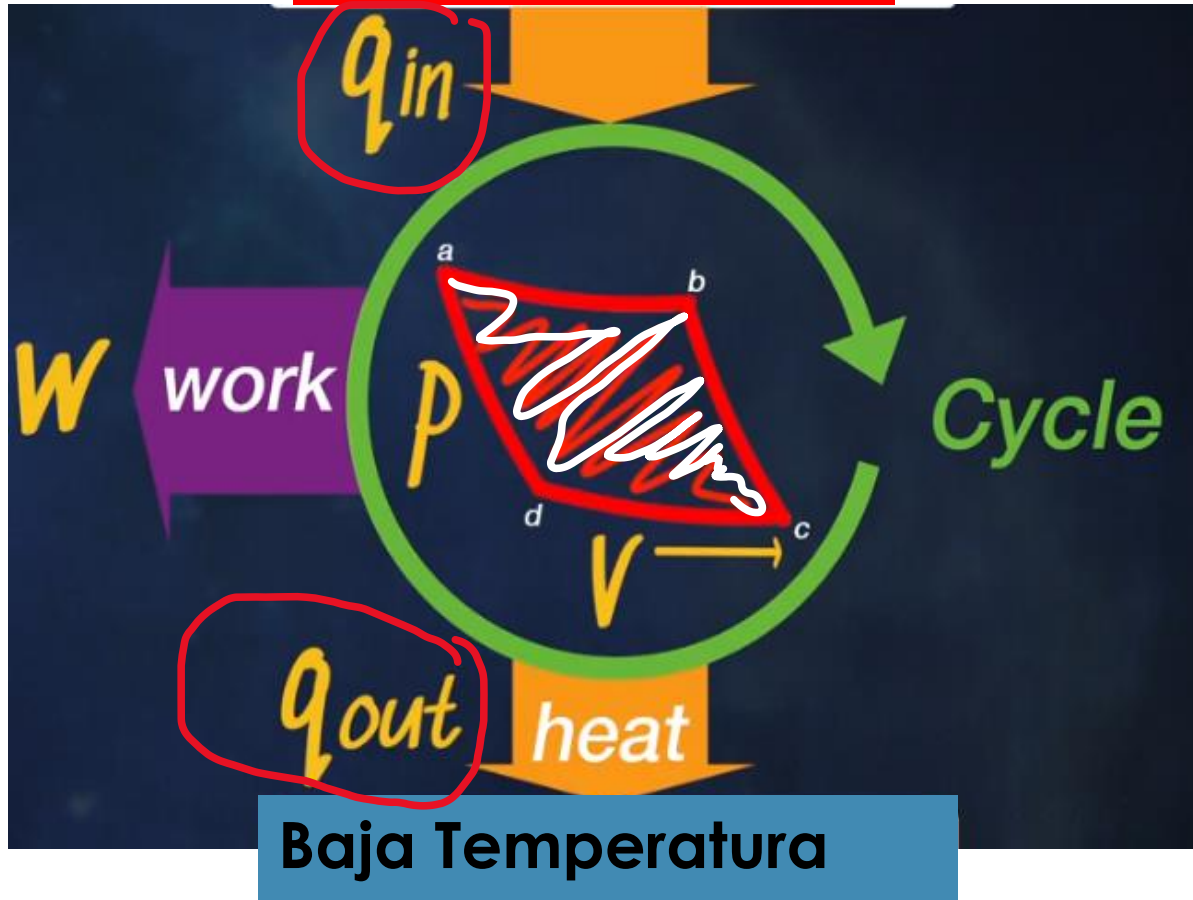
Se introduce una nueva carga de mezcla de combustible y aire en el cilindro.



4) Admisión

# El ciclo de Carnot

Alta Temperatura



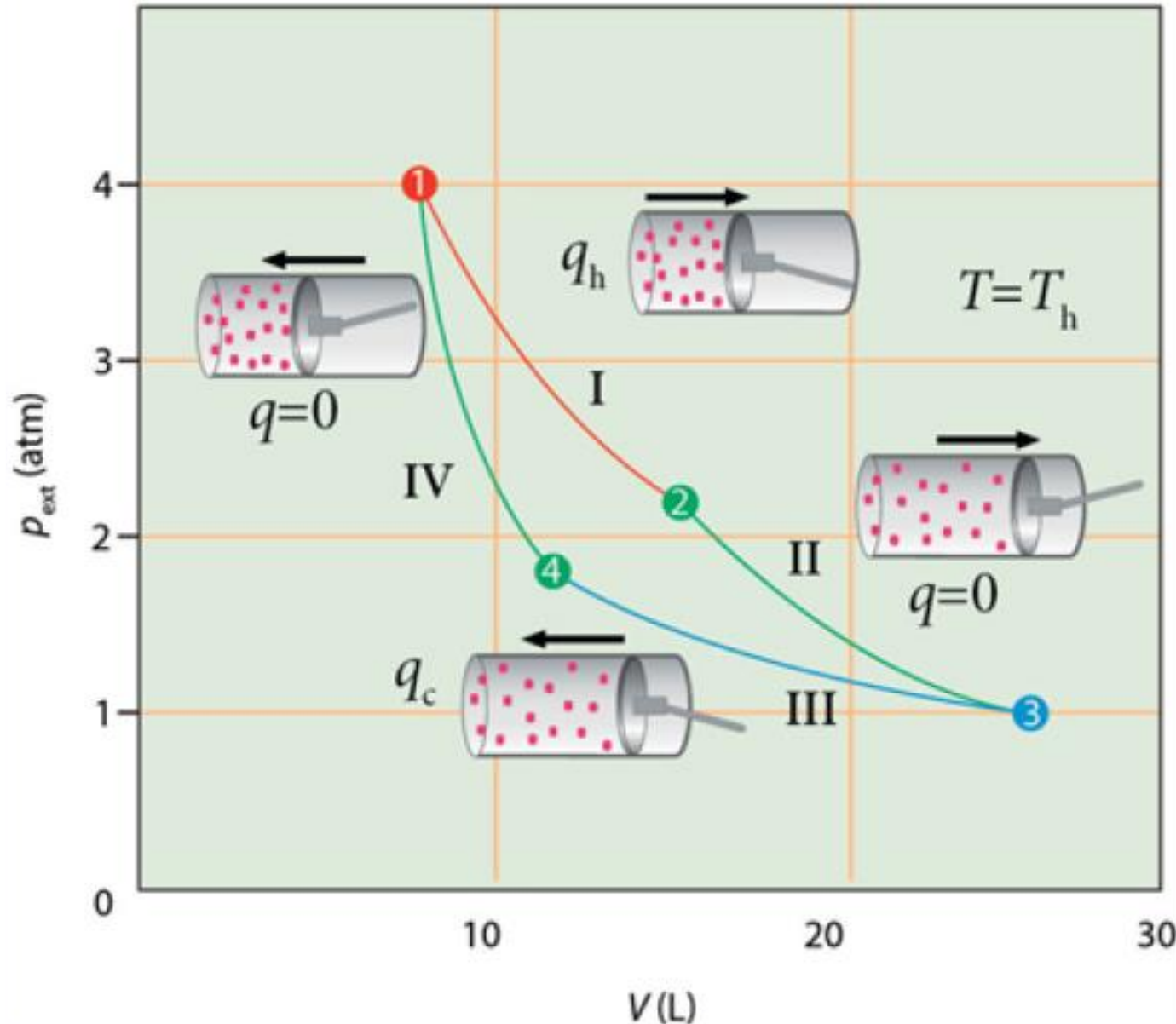
Baja Temperatura

Un ciclo para una "máquina térmica" que se representa en un diagrama pV proporciona:

- la relación entre el calor añadido al sistema desde el reservorio de alta temperatura,
- el trabajo realizado en cada ciclo completo
- el calor depositado en el reservorio de baja temperatura.

Esto constituye **la base** para calcular la eficiencia de la máquina térmica o de cualquier otro sistema que opere cíclicamente en un diagrama pV.

# El ciclo de Carnot



Cada una de esas etapas se realiza de manera reversible

I) Isotérmico  $T=T_h$

II) Adiabático  $q=0$

III) Isotérmico  $T=T_c$

IV) Adiabático  $q=0$

$$\varepsilon = \frac{\text{Trabajo obtenido}}{\text{Calor entregado}}$$

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

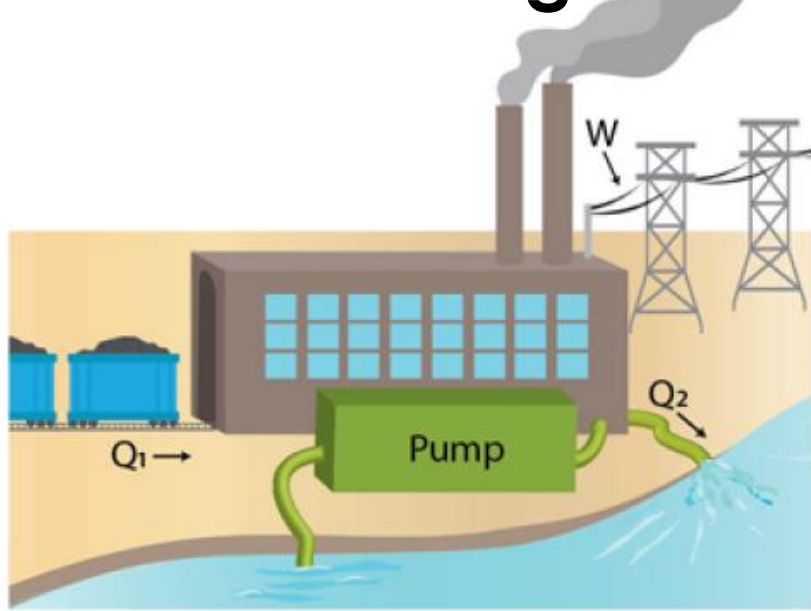
La máxima eficiencia teórica

# El ciclo de Carnot: Conclusiones

- No todo el calor extraído de un reservorio caliente se puede convertir en trabajo.
- La máxima eficiencia de un sistema que convierte calor en trabajo está dada por:

$$\varepsilon_{max} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$
- La eficiencia solo depende de T y no de los detalles del motor.
- Se basa en trayectorias reversible, para obtener la eficiencia máxima. No se puede alcanzar el 100% mientras  $T_c$  y  $T_h$  sean finitos

# Planta de energía eléctrica



$$\frac{w}{q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Para distinguir entre el **calor entrante**,  $q_1$ , y el **calor saliente**,  $q_2$ , podemos 'modelar' nuestra planta de energía eléctrica, en la cual el calor,  $q_1$ , es suministrado por el **carbón** y el trabajo,  $w$ , es la **energía eléctrica** entregada a la red eléctrica.

- Las plantas modernas de energía eléctrica alimentadas con carbón están limitadas a  $T_1 \approx 900 \text{ K}$
- El depósito de baja temperatura es típicamente  $T_2 \approx 350 \text{ K}$ .

$$\frac{w}{q_1} = 1 - \frac{350K}{900K} \approx 0.6$$

En la práctica, esta eficiencia máxima posible se reduce a aproximadamente un **38%**.



**62%** del contenido energético del carbón se desperdicia.

# Cambio espontáneo. ¿qué lo controla?



¿Por qué el calor fluye de regiones de alta temperatura a regiones de baja temperatura?

¿Por qué las formas organizadas de energía, por ejemplo, la energía contenida en las estructuras de enlace de los hidrocarburos, se transforman espontáneamente en formas de energía altamente desorganizadas, como el calor?





## Corrosión:

El hierro se convierte en óxido de hierro.

$$\Delta H < 0$$

La reacción es exotérmica.

Es espontánea porque libera energía al entorno?



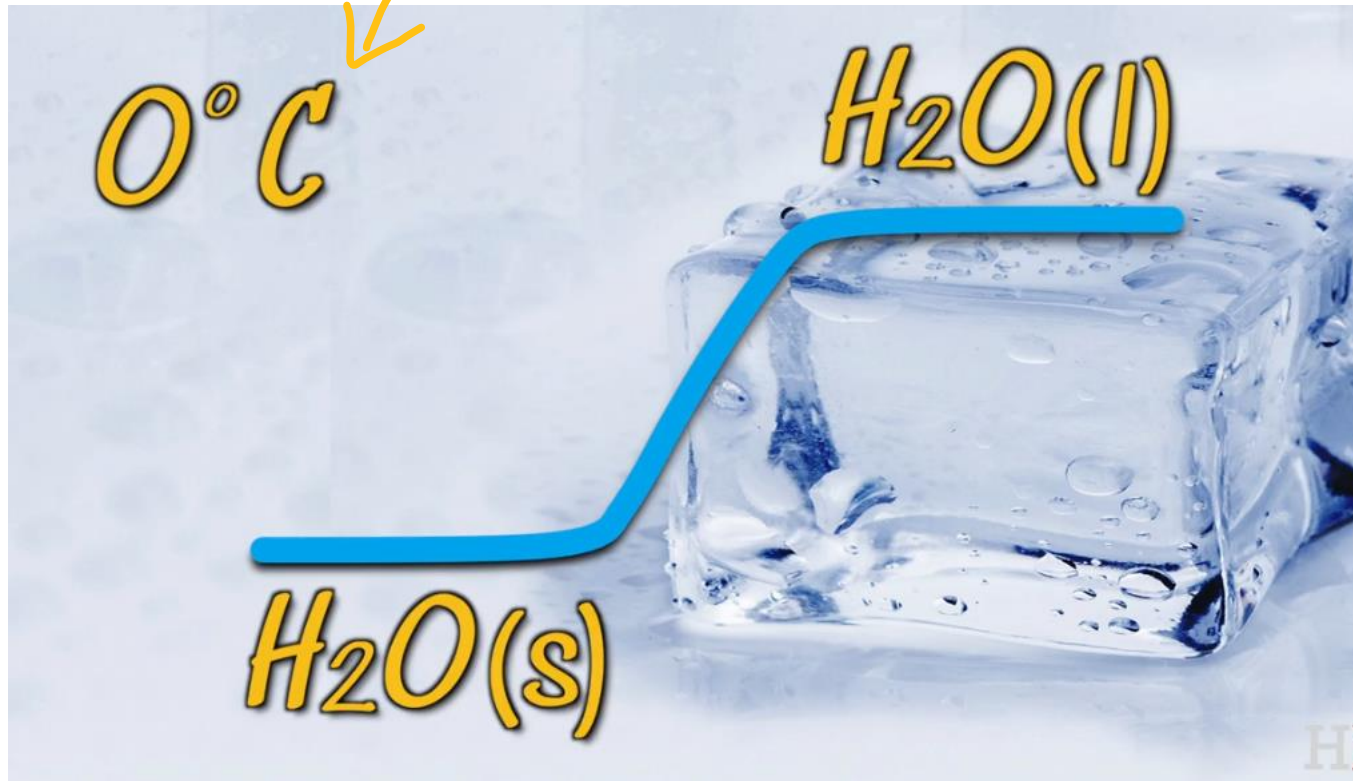


si inflamamos gasolina, tenemos una liberación de energía química,

$$\Delta H < 0$$

Se libera una enorme cantidad de energía.  
**Proceso no espontáneo!**

Lo mantenemos



El proceso de fusión es un proceso endotérmico

$$\Delta H > 0$$

Es espontáneo!.

- Surge un patrón de procesos a nivel molecular que exhiben la característica de que los sistemas tienden a moverse hacia un estado de **mayor probabilidad**, incluso si deben "subir" en energía.
- Debemos considerar cómo los **procesos microscópicos** (moleculares) están vinculados cuantitativamente a los **sistemas macroscópicos** que cambian debido a esta tendencia de los sistemas moleculares a buscar **estados de mayor probabilidad**.



# Entropía