

Había otra filminta pero no la descargué

CB041 Química y Electroquímica

Departamento de Química

Termodinámica II



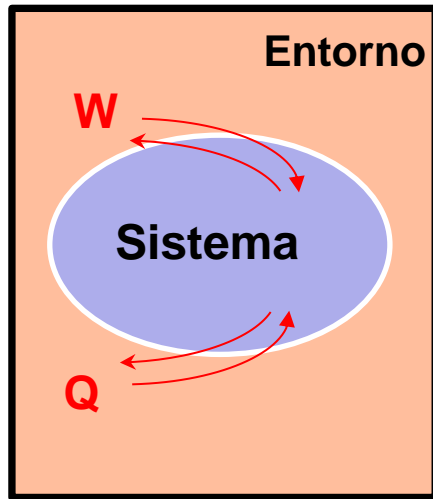
Autora: María Andrea Ureña

Contenido de esta presentación:

- Descripción de un gas ideal
- Tipos de trabajos
- Cálculos de trabajos de expansión y compresión
- El calor
- La capacidad calorífica y el calor específico
- La entalpía
- Relación entre c_p y c_v en un gas ideal



TERMODINÁMICA: es la ciencia que estudia la **ENERGÍA** y sus transformaciones en los **SISTEMAS**



Universo

Capacidad para realizar **trabajo** (W) o de transferir **calor** (Q).

Energía interna (U) : toda la energía almacenada en el sistema
(E_c y E_p)

Primer Principio de la Termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

Sistema cerrado

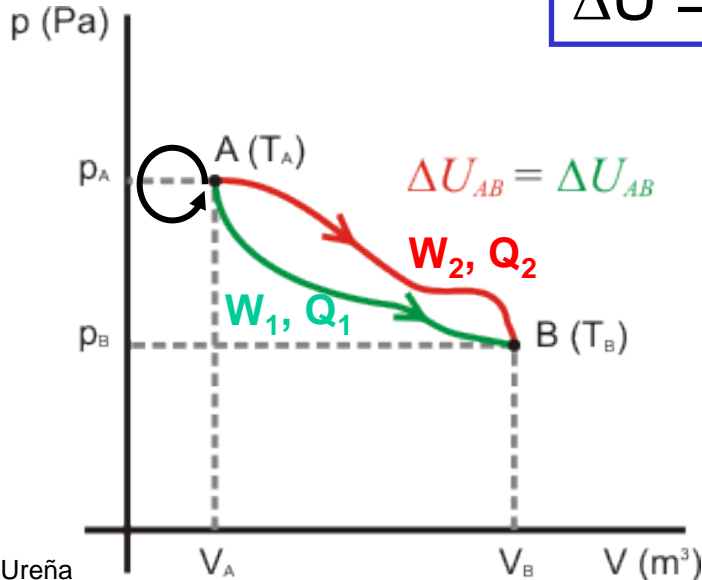
U es función de estado

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

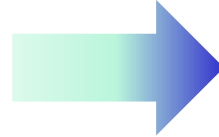
$$\Delta U_{AB} = (U_B - U_A) = -(U_B - U_A) = -\Delta U_{BA}$$

~~**Q y W funciones de estado**~~

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

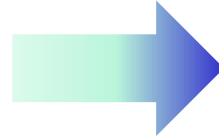


Trabajo y Calor



$$\Delta U = Q + W$$

Sistema



GAS IDEAL

TEORIA CINÉTICA DE LOS GASES (1848-1898, Bernuolli, Boltzmann, Maxwell, Clausius)

1. Los gases están compuestos por partículas (átomos o moléculas) que están en continuo movimiento aleatorio y siguen las leyes de la mecánica clásica
2. Las colisiones entre las partículas y las paredes del recipiente son perfectamente elásticas, es decir, no se pierde energía durante las colisiones.
3. El volumen ocupado por las partículas es insignificante en comparación con el volumen total del recipiente.
4. No existen fuerzas de atracción o repulsión entre las partículas. NO HAY FUERZAS INTERMOLECULARES
5. La energía cinética promedio de las partículas es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas.

La energía total de un gas ideal está determinada por su energía cinética (no existen fuerzas intermoleculares) y esta sólo depende de la temperatura.

Energía Cinética

$$Ec = n \frac{3}{2} RT$$

Gas monoatómico

$$Ec = n \frac{5}{2} RT$$

Gas diatómico

Ecuación de estado:

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

Energía interna (U)

$$U = U(T)$$



Gas Ideal

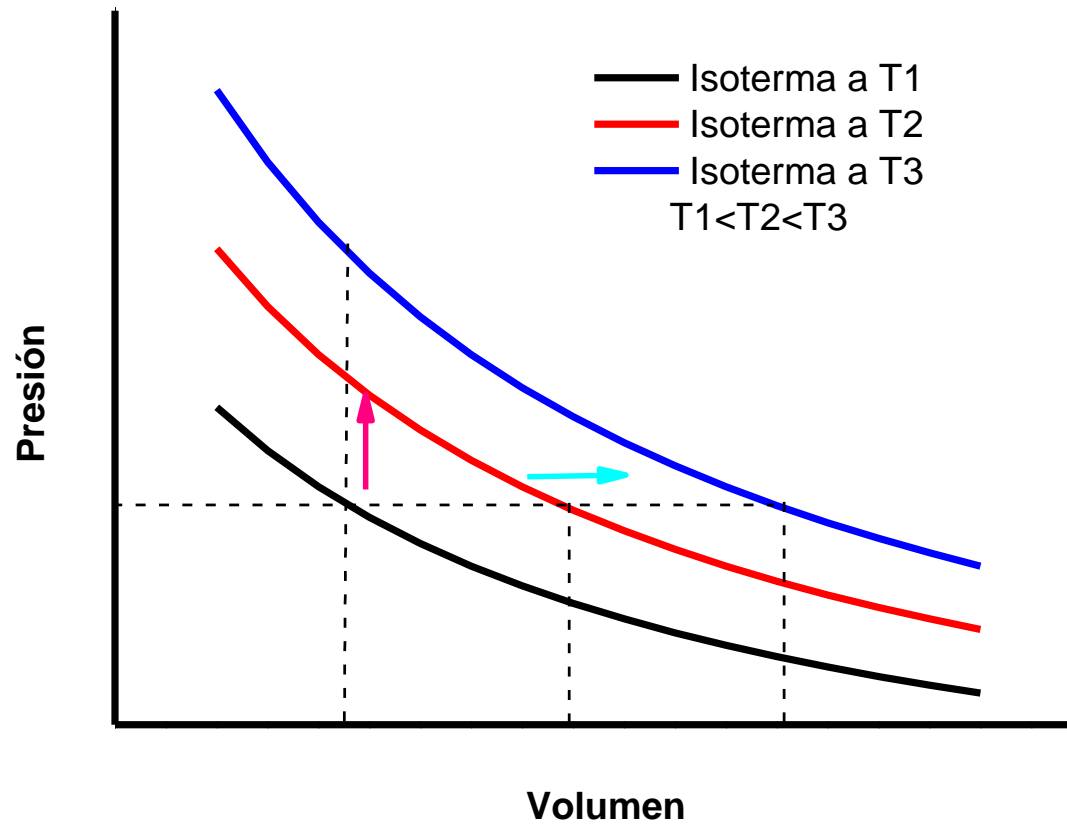
Ecuación de estado:

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

Energía interna (U)

$$U=U(T)$$

DIAGRAMA PV



Trabajo (W)

Un sistema puede realizar dos clases de trabajos:

- 1) **Trabajo de expansión**: es el realizado contra una fuerza externa.
Ej: gas que se expande en un cilindro con un pistón y varía su volumen.
- 2) **Trabajo de no expansión**: todo trabajo distinto al debido a la expansión contra una presión opuesta.
Ej: el trabajo eléctrico (empujar a los electrones a través de un circuito eléctrico) es la base de la generación química de la energía eléctrica (electroquímica).

TRABAJO DE EXPANSIÓN

Tenemos un gas contenido en este cilindro con un émbolo de área A , móvil, sin rozamiento. Vamos a calcular el trabajo de expansión, el trabajo realizado por el gas para mover un objeto una distancia dz contra una fuerza que se le opone F

$$\delta W = -F \cdot dz$$

$$F = P_{\text{ext}} \cdot A$$

$$\Delta U = Q + W$$

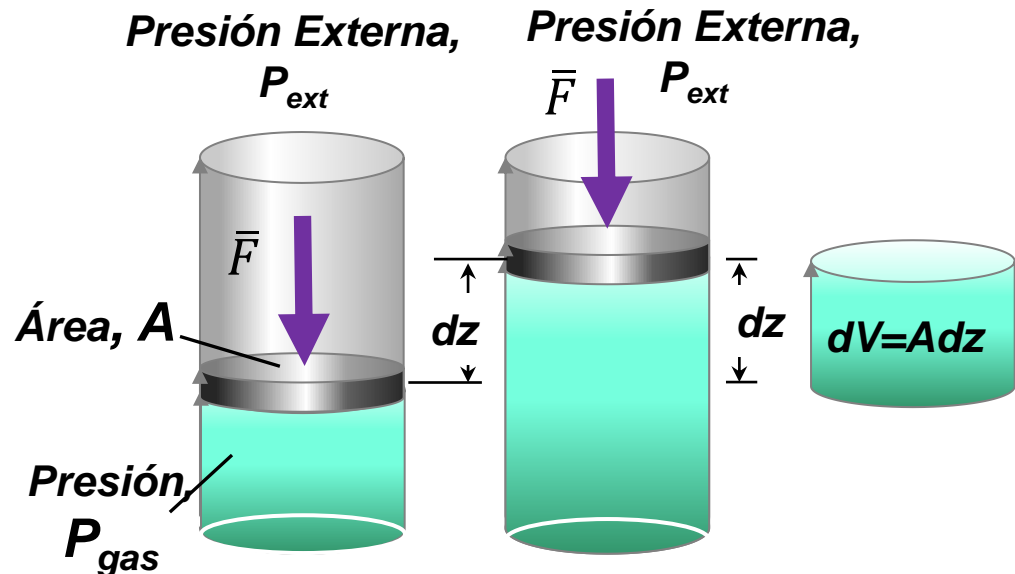
El **signo negativo** indica que cuando el sistema mueve un objeto contra una fuerza que se le opone, la energía interna del sistema decrecerá.

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot A \cdot dz$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

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

De ahí que $P \cdot V = \text{Energía}$



TRABAJO DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

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

$$\Delta U = Q + W$$

Expansión • $V_f > V_i \Rightarrow W < 0$

• el sistema realiza trabajo sobre el entorno. **Pierde energía. $W(-)$**

Compresión • $V_f < V_i \Rightarrow W > 0$

• el sistema recibe trabajo del entorno. **Gana energía. $W(+)$**

Si hubiéramos dicho que $\Delta U = Q - W$, nuestra expresión para el trabajo hubiera sido $W = \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$, y los trabajos tendrían signos opuestos, es decir que la compresión sería $W(-)$, pero el sistema ganaría energía y la expansión sería $W(+)$ pero el sistema perdería energía.



¿Cómo resuelvo esta integral?

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

- Para poder resolver esta integral, tengo que saber de que manera evolucionó el gas. Tengo que ver la dependencia de la presión exterior (P_{ext}) con el volumen del gas (V).
- Vamos a poder calcular el trabajo sólo para determinadas situaciones.

PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Proceso reversible:

- El sistema se encuentra siempre en equilibrio con su entorno.
- El proceso se realiza de manera infinitamente lenta.
- Los procesos directo e inverso siguen el mismo camino.



$$P_{sist} = P_{ext} \pm dP$$

$$T_{sist} = T_{ext} \pm dT$$

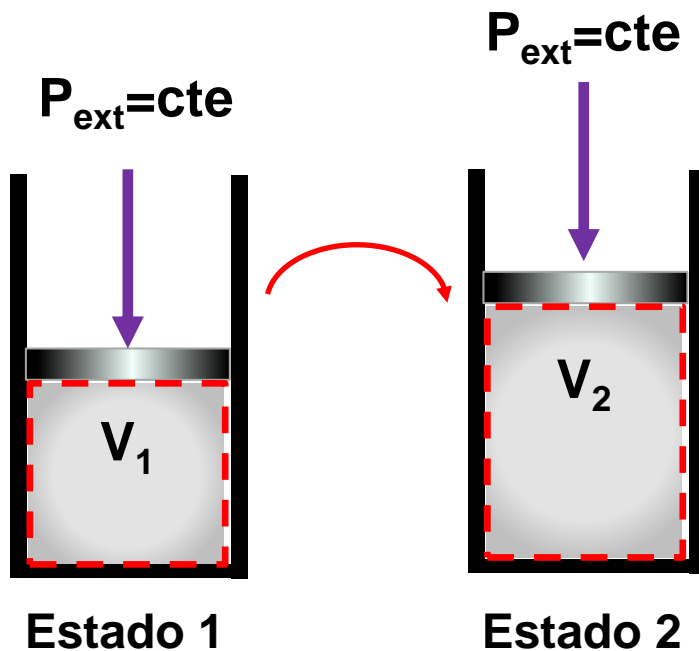
Proceso irreversible:

- El sistema no está en equilibrio con el entorno.
- Se realiza a una velocidad finita.
- No puede invertirse en forma espontánea.



✓ TRABAJO DE EXPANSIÓN FRENTE A $P_{\text{EXT}} = \text{CTE}$

Calculemos el trabajo si tenemos un gas que se expande frente a una presión de oposición constante podemos sacar la P_{ext} de la integral:



$$W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - P_{\text{ext}} \int_1^2 dV$$

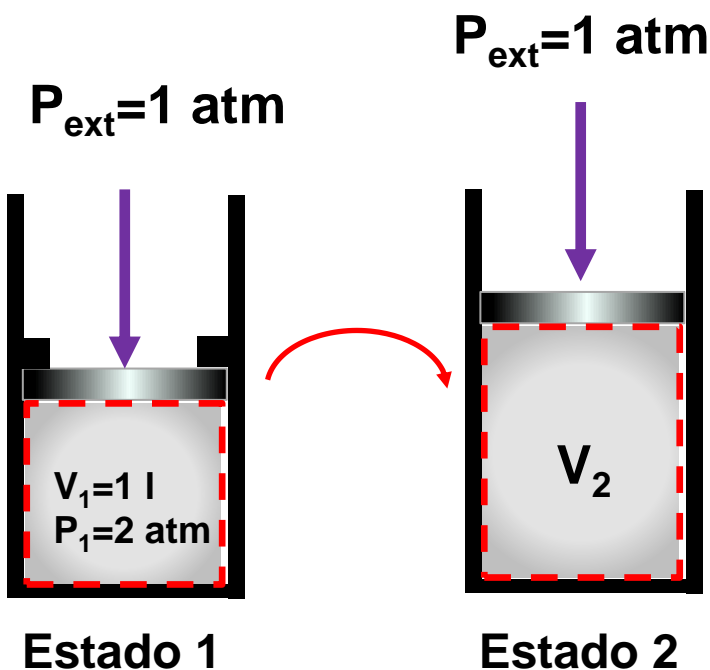
$$W = - P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = - P_{\text{ext}} \Delta V$$

$$W = - P_{\text{ext}} \Delta V$$

Casos especiales:

- Expansión libre: cuando la P_{ext} es nula, entonces el $W=0$

Ejemplo 1: Tenemos un gas ideal en un cilindro con émbolo móvil (sin rozamiento). El gas se encuentra inicialmente a una $P=2 \text{ atm}$ y ocupa un volumen de 1 litro. El émbolo tiene unas trabas que impide que se desplace. La presión exterior constante de $P_{\text{ext}}=1 \text{ atm}$. La temperatura del gas se mantuvo constante. Se retiran las trabas. Calcular el trabajo cuando el sistema alcanza el equilibrio mecánico. ¿El sistema ganó o perdió energía?



$$W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - P_{\text{ext}} \int_1^2 dV =$$

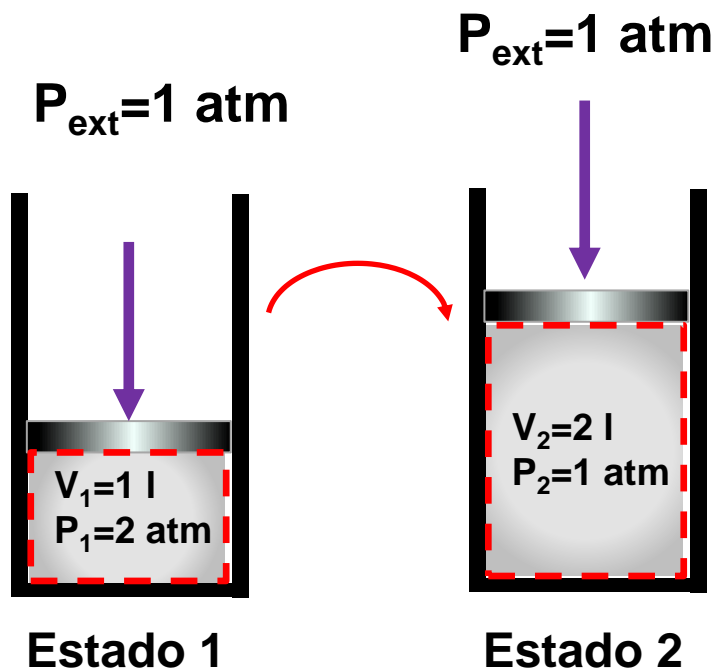
$$W = - P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

Tenemos que calcular el V_2 . En estado 2 el gas alcanzó el equilibrio mecánico, osea que su presión será igual a la exterior. Además nos dicen que la temperatura del gas se mantuvo constante.

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 1 \text{ litro}}{1 \text{ atm}} = 2 \text{ litros}$$

$$W = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = -1\text{atm} \cdot (2\text{l} - 1\text{l}) = -1\text{l} \cdot \text{atm}$$

El gas se expandió, realizó un trabajo, perdió energía.



Proceso Irreversible

Diagrama $P V$

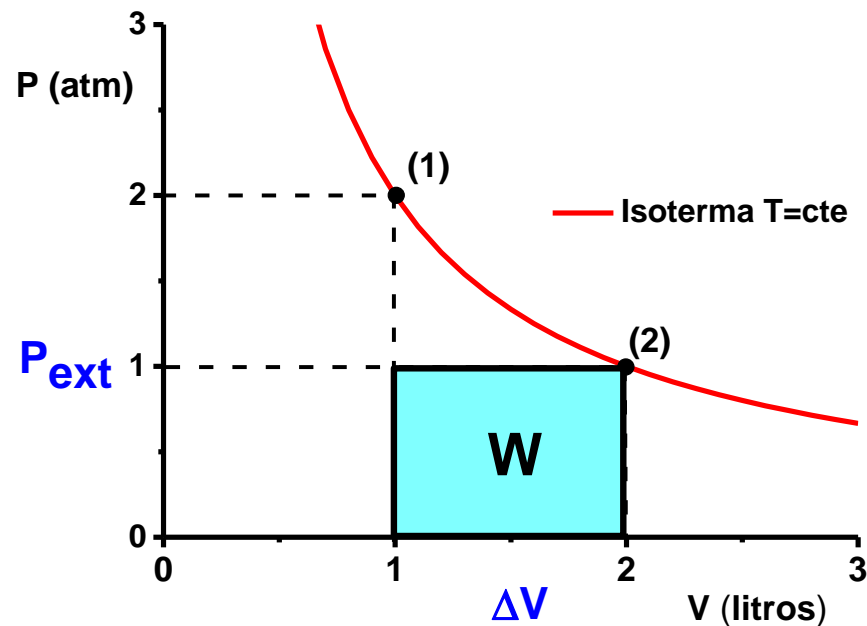


Diagrama Indicador

TRABAJO DE EXPANSIÓN REVERSIBLE

Supongamos el caso de un gas en un pistón, donde la presión del gas (P) se establece igual a la exterior (P_{ext}). Este sistema se halla en equilibrio mecánico con el entorno. Si la presión externa se incrementa infinitesimalmente, el gas se comprimirá infinitesimalmente, y si la presión externa disminuye infinitesimalmente, el gas se expandirá levemente.

$$W = - \int_1^2 P_{ext} dV$$

$$W = - \int_1^2 (P \pm dP) dV$$

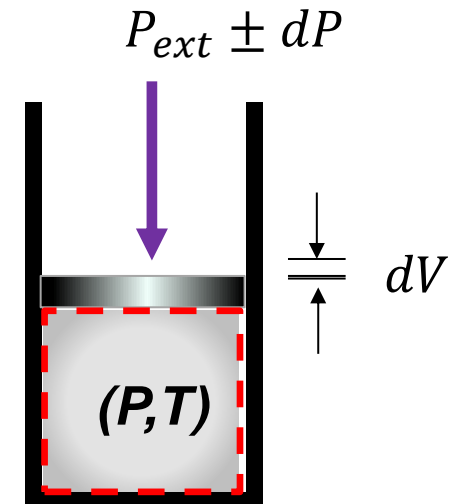
$$W = - \int_1^2 (PdV \pm dPdV)$$

$$W \cong - \int_1^2 PdV$$

$$W_{rev} \cong - \int_1^2 PdV$$

$$P = P_{ext} \pm dP$$

*presión
del gas*



Para que el proceso sea reversible, además la temperatura del sistema gas (T) debe ser igual a la del entorno (T_{ext})

$$T = T_{ext} \pm dT$$

✓ EXPANSIÓN ISOTÉRMICA REVERSIBLE DE UN GAS IDEAL

$$P = P_{ext} \pm dP$$

$$T = T_{ext} \pm dT$$

$$T = \text{cte}$$

Por ser un proceso reversible, la presión exterior puede ser reemplazada por la presión del gas. Pero para poder integrar, debemos conocer la dependencia de la presión con el volumen.

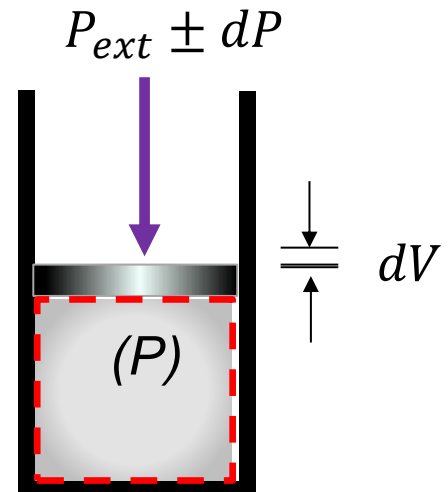
$$W_{rev} = - \int_1^2 P dV$$

Por ser un gas ideal, $P = \frac{nRT}{V}$

hay q' asumir q' el proceso es isotérmico

$$W_{rev} \cong - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_1^2 \frac{1}{V} dV$$

Gas ideal
isotérmico



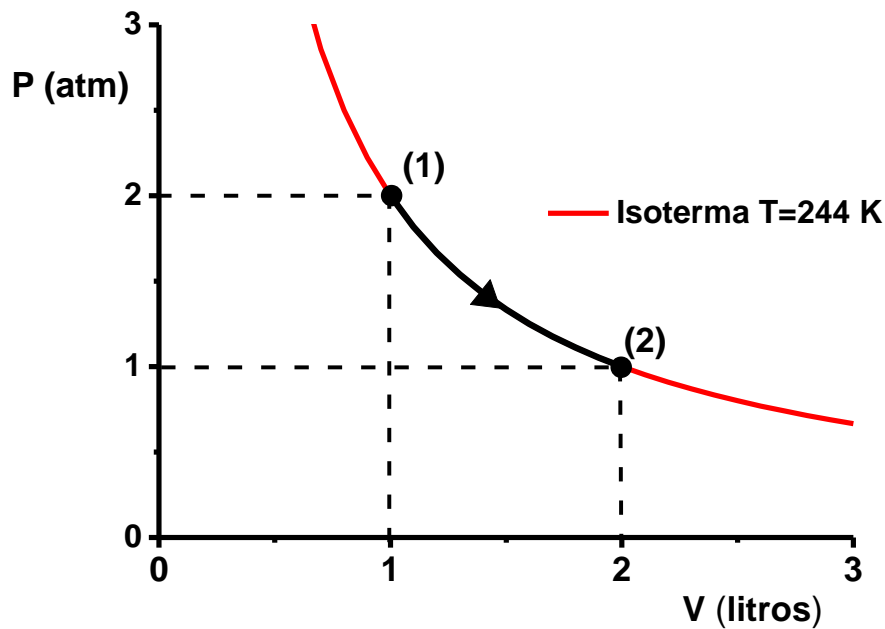
$$W_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

- expansión/compresión **reversible**
- isotérmica**
- gas ideal**

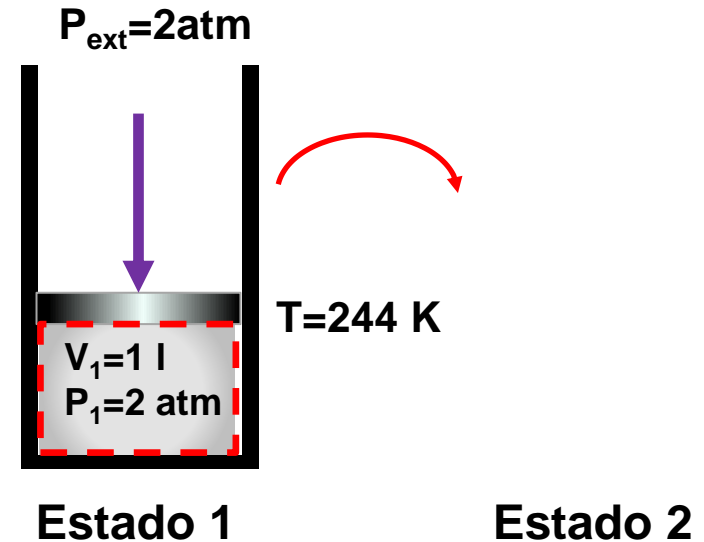
Proceso reversible

Ejemplo 2: Tenemos un gas ideal en un cilindro con émbolo móvil (sin rozamiento). El gas se encuentra inicialmente a una $P=2$ atm, $T=244$ K y ocupa un volumen de 1 litro. El gas evoluciona isotérmicamente y reversiblemente hasta duplicar su volumen. Calcular el trabajo. ¿El sistema ganó o perdió energía?

$$P = P_{ext} \pm dP \quad T = T_{ext} \pm dT \quad T = cte$$

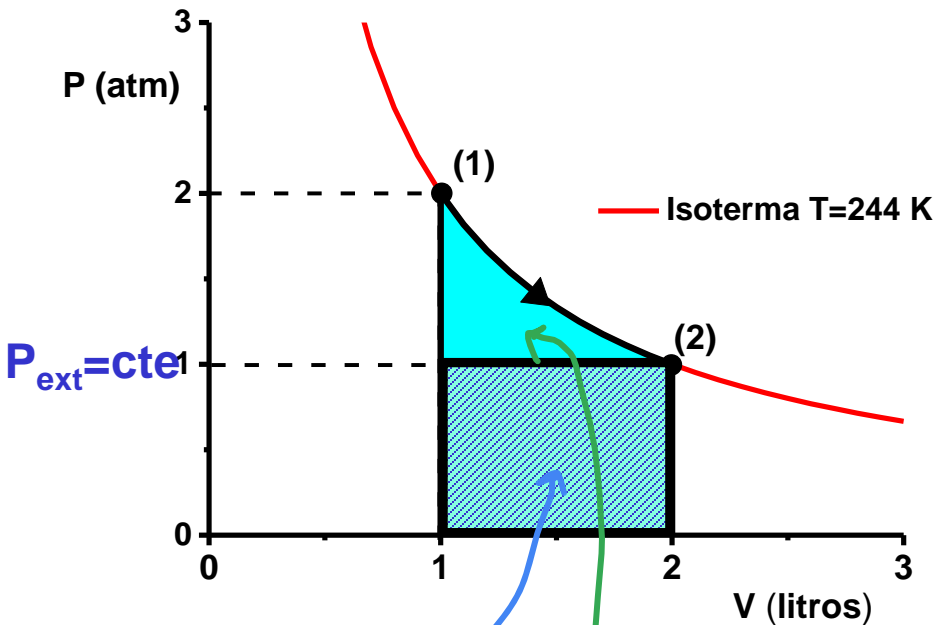


Proceso reversible



$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 1 \text{ litro}}{2 \text{ litros}} = 1 \text{ atm}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ litro}}{0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 244 \text{ K}} = 0,1 \text{ mol}$$



más q' esto me va a laborar
alergia a la pala

Calculemos el trabajo:

$$W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV$$

$$P = P_{\text{ext}} \pm dP$$

$$W_{\text{rev}} = - \int_1^2 P dV$$

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

$$W_{\text{rev}} \cong - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_1^2 \frac{1}{V} dV$$

↓
Gas ideal
↓
T=cte

$$\begin{aligned}
 W_{\text{rev}} &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= -0,1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{latm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 244 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{2 \text{ l}}{1 \text{ l}} \right) \\
 &= -1,386 \text{ l.atm}
 \end{aligned}$$

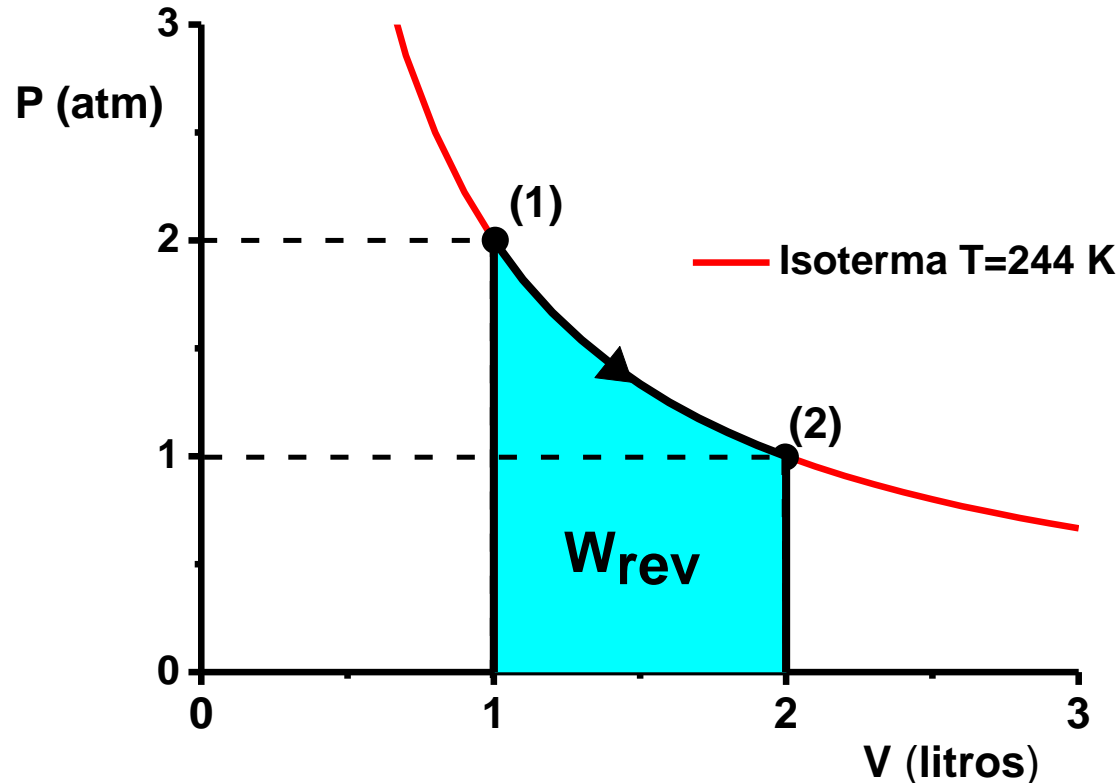
Proceso reversible



Trabajo no es función de estado

El trabajo depende de qué manera se realizó. Aunque el sistema evolucionó del estado mismo estado inicial (1) al final (2), el trabajo realizado no es el mismo.

El trabajo no es función de estado.

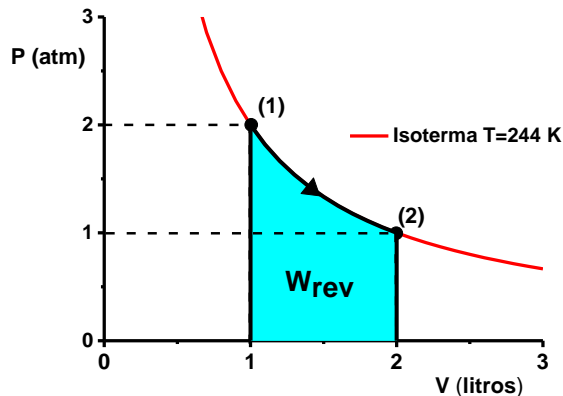
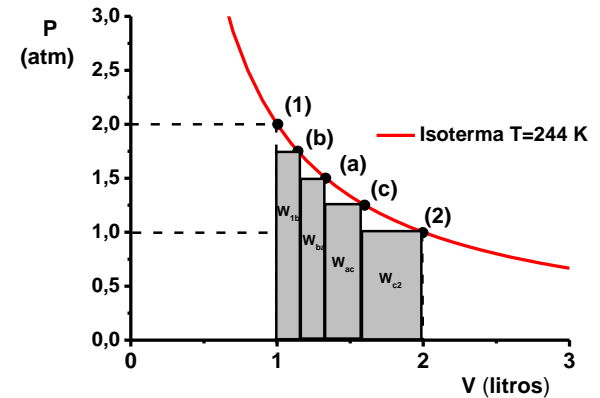
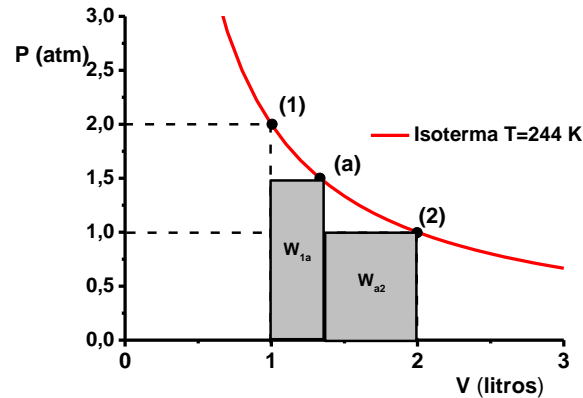
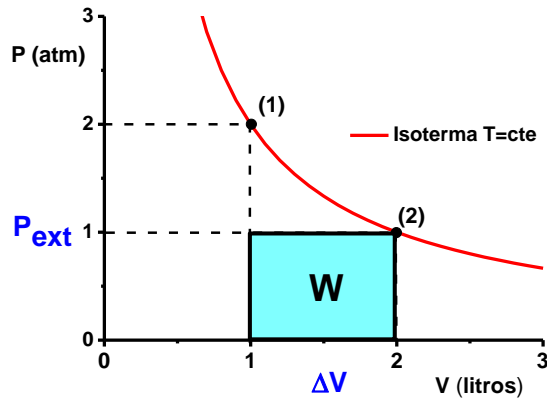


El trabajo máximo que puede realizar el sistema será el W reversible

Trabajo no es función de estado

El trabajo depende de qué manera se realizó. Aunque el sistema evolucionó del estado mismo estado inicial (1) al final (2), el trabajo realizado no es el mismo.

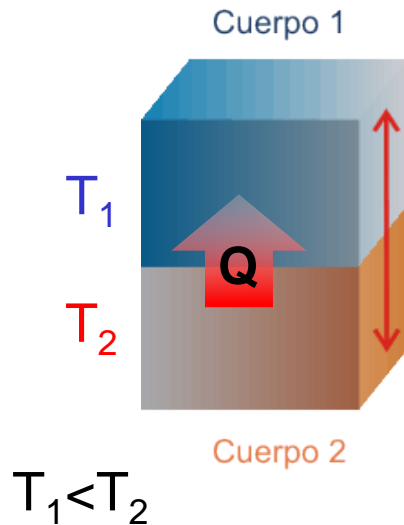
El trabajo no es función de estado.



- El trabajo depende de cómo se hizo ese trabajo. El trabajo **W no es función de estado**,
- El trabajo máximo que puede realizar el sistema será el **W reversible**
- La energía interna **U es función de estado** y en todos los casos como el estado inicial y final fue el mismo, siempre es $\Delta U = U_2 - U_1$.
- En este caso en particular, como el proceso fue isotérmico y $U = U(T)$, entonces $\Delta U = 0$

Calor (Q)

El calor es la energía transferida de un sistema a otro (o de un sistema a sus alrededores) debido en general a una diferencia de temperatura entre ellos.



PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Dos o más cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el equilibrio térmico (misma temperatura).

El calor que absorbe o cede un sistema termodinámico depende normalmente del tipo de transformación que ha experimentado dicho sistema. El calor no es una función de estado.

CALOR A VOLUMEN CONSTANTE

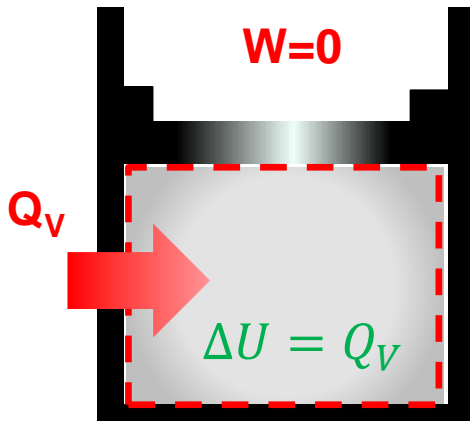
$$\Delta U = Q + W$$

Si un sistema cerrado se mantiene a volumen constante y no puede realizar trabajo de expansión y no hay otros trabajos, entonces $W=0$

$$\Delta U = Q_V$$

La variación de energía interna del sistema cuando el sistema cambia a volumen constante es Q_V .

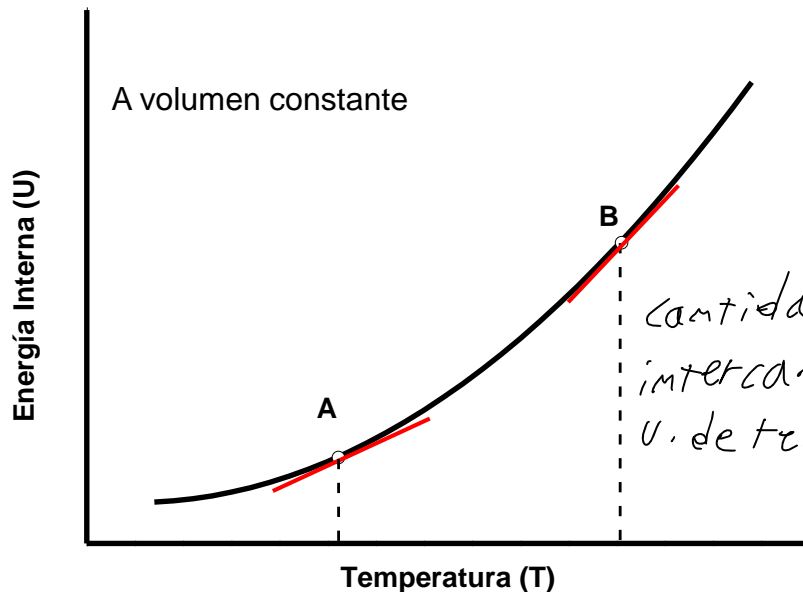
El subíndice indica un cambio a volumen cte.



La energía interna de las sustancias aumenta con la temperatura

CAPACIDAD CALORIFICA A VOLUMEN CTE

La energía interna de las sustancias aumenta con la temperatura. Pero ese aumento va a depender de en que condiciones se realizó el calentamiento. Si el calentamiento fue a $V = cte$, la variación de energía interna será el calor a volumen cte Q_V .



La pendiente de la tangente a la curva para una temperatura dada se llama **capacidad calorífica a volumen constante C_V** y formalmente se define como:

cantidad de calor intercambiada por U. de temperatura

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

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad a \quad V = cte$$

Las capacidades caloríficas de las sustancias dependen de la temperatura y disminuyen al bajar la temperatura. Sin embargo, en pequeños intervalos de temperatura o cercanos a temperatura ambiente, la variación es muy pequeña y para cálculos aproximados podemos tomar la capacidad calorífica independientes de la temperatura.

$$\Delta U = Q_V = C_V(T_2 - T_1)$$

CAPACIDAD CALORIFICA A V=CTE PARA UN GAS IDEAL

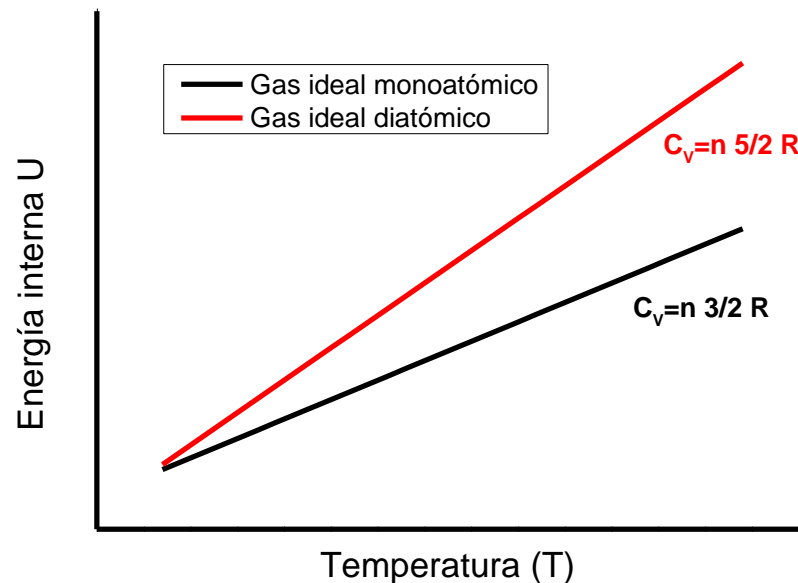
Para un gas ideal, su energía interna, era solo debido a la energía cinética y esta es solo función de la temperatura

$$Ec = n \frac{3}{2} RT = U \quad \text{Gas monoatómico}$$

$$Ec = n \frac{5}{2} RT = U \quad \text{Gas diatómico}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_{Vmono} = n \frac{3}{2} R$$

$$C_{Vdiatom.} = n \frac{5}{2} R$$



- ❖ En los gases ideales C_V es independiente de T .
Son constantes.

$$\Delta U = Q_V = C_V(T_2 - T_1)$$

- ❖ La capacidad calorífica de un sistema es una propiedad extensiva, depende de la cantidad de materia (como lo es la energía interna)

Capacidad calorífica molar-Calor específico

- ❖ Las capacidades caloríficas son propiedades extensivas, dependen de la cantidad de materia, al igual que al energía interna

$$\Delta U = Q_V = C_V(T_2 - T_1)$$

Una gran capacidad calorífica implica que la energía transferida como calor producirá pequeños incrementos de la temperatura

CAPACIDAD CALORÍFICA (C): cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un sistema en un grado. ($C=Q/\Delta T$)

- Las unidades de la capacidad calorífica son J/K o cal/K
- Es una propiedad extensiva.

$$Q = C.\Delta T$$

CALOR ESPECÍFICO o CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA (c): cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de 1g de sustancia.

- Las unidades del calor específico son J/(g.K) o cal/(g.K)
- Es una propiedad específica. $c = C/m$

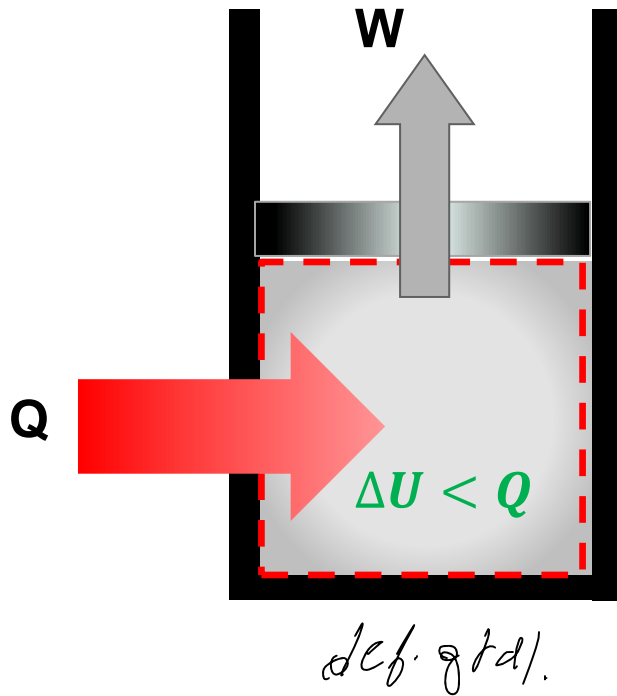
$$Q = m.c.\Delta T$$

CAPACIDAD CALORÍFICA MOLAR (C_m): cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un mol de una sustancia en un grado.

- Las unidades de la capacidad molar son J/K.mol o cal/K.mol
- Es una propiedad específica. $c_m = C / n$

$$Q = n.c_m\Delta T$$

ENTALPÍA (H)



Si el sistema puede cambiar su volumen, el cambio de energía interna del sistema no es igual a la energía transferida en forma de calor. Parte de la energía transferida en forma de calor vuelve al entorno en forma de trabajo de expansión

Vamos a ver que en el caso que **el calor sea suministrado a presión constante**, este será igual a otra propiedad termodinámica del sistema que es la **entalpía**.

$$\leftarrow H = U + PV$$

U, P y V son la energía interna, la presión y el volumen del sistema

Dado a que U, P y V son funciones de estado del sistema, **la entalpía también será función de estado.**

ENTALPÍA, CALOR A PRESIÓN CONSTANTE

Para un cambio infinitesimal general en el estado del sistema, U cambia $U+dU$, p cambia $p+dP$ y el volumen cambia $V+dV$, entonces a partir de la definición de entalpía

$$H + dH = (U + dU) + (P + dP)(V + dV) \quad H = U + PV$$

$$= U + dU + PV + PdV + VdP + \cancel{dPdV}$$

$$H + dH = \underbrace{U + PV}_{H} + dU + PdV + VdP \quad H = U + PV$$

$$\cancel{H} + dH = \cancel{H} + dU + PdV + VdP$$

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

$$dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$$

Si el sistema está en **equilibrio mecánico** con el entorno a presión P y solo realiza trabajo de expansión: $\delta W = -PdV$

$$dH = \delta Q + (-PdV) + PdV + \cancel{VdP}$$

VdP es nulo porque dijimos que el cambio era a presión cte.

$$dH = \delta Q$$

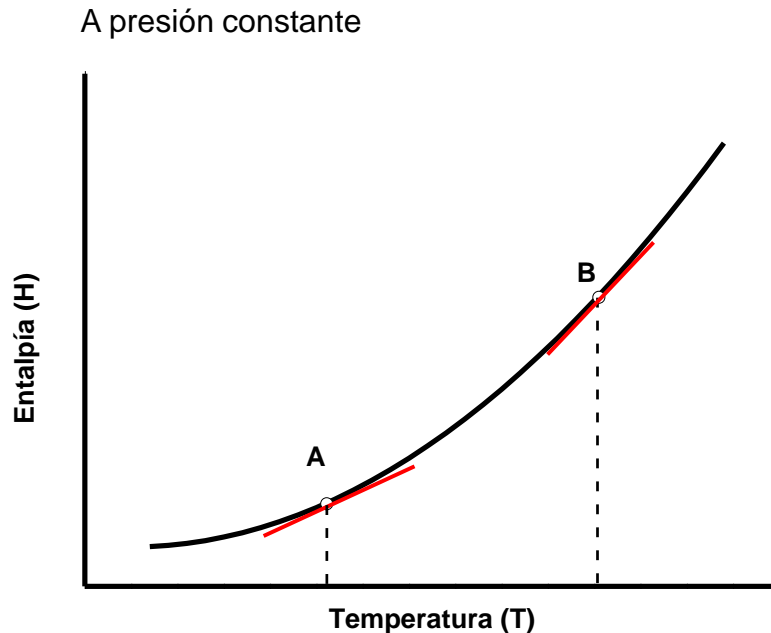
$$\Delta H = Q_P$$

Si además la
presión es cte
Hequivale al

El cambio de entalpía es igual al calor liberado o absorbido a presión constante

CAPACIDAD CALORIFICA A PRESION CTE

La entalpía de una sustancia aumenta con la temperatura. La relación entre los incrementos de la entalpía y de la temperatura depende de las condiciones (si es a volumen constante o a presión constante)



A Presión constante, la pendiente de la tangente a la curva de entalpía para una temperatura dada se llama **capacidad calorífica a presión constante C_p** y formalmente se define como:

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

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad a P = cte$$

Las capacidades caloríficas de las sustancias dependen de la temperatura. Pero para intervalos de temperatura cercanos, la variación es muy pequeña y para cálculos aproximados podemos tomar la capacidad calorífica independientes de la temperatura.

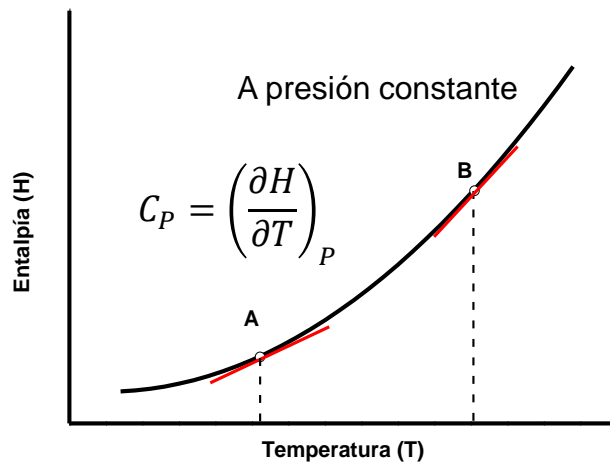
$$\Delta H = Q_P = C_P(T_2 - T_1) \quad a P = cte$$

CAPACIDAD CALORIFICA A PRESION CTE

La variación de la capacidad calorífica a presión constante puede ser ignorada para un intervalo pequeño de temperaturas, sin embargo, cuando esto no es posible, se puede utilizar la siguiente expresión empírica aproximada:

$$a P = cte$$

$$c_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$



a , b y c son parámetros empíricos independientes de la temperatura y dependen de la sustancia

$$\Delta H = \int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

CAPACIDAD CALORIFICA A P=CTE PARA UN GAS IDEAL

$$H = U + PV$$

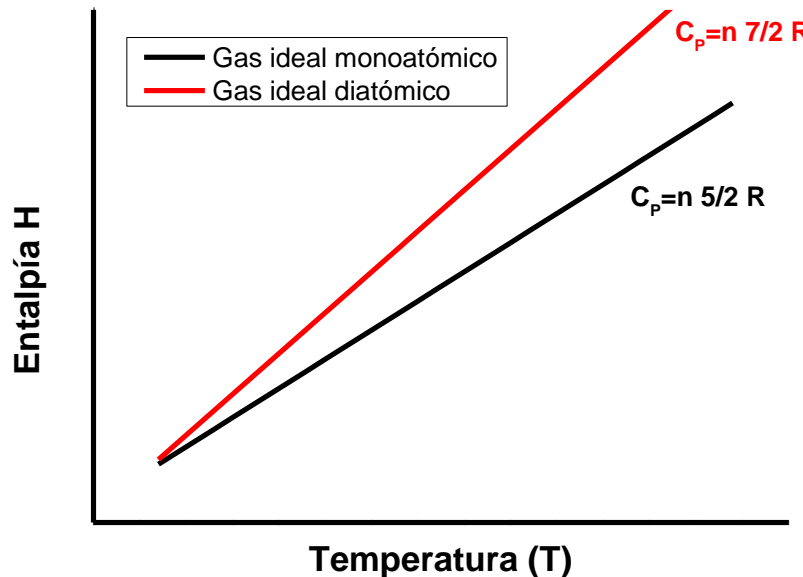
Para un gas ideal, su energía interna, era solo debido a la energía cinética y ella era solo función de la temperatura

$$H = n \frac{3}{2} RT + nRT = n \frac{5}{2} RT \quad \text{Gas monoatómico}$$

$$H = n \frac{5}{2} RT + nRT = n \frac{7}{2} RT \quad \text{Gas diatómico}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad C_{p \text{ mono}} = n \frac{5}{2} R$$

$$C_{p \text{ diat.}} = n \frac{7}{2} R$$



- ❖ En los gases ideales C_P es independiente de T .
Son constantes.

$$\Delta H = Q_P = C_P(T_2 - T_1)$$

- ❖ Las capacidad calorífica de un sistema es una propiedad extensiva, depende de la cantidad de materia (como la entalpía y la energía interna)

RELACIÓN ENTRE C_p Y C_v PARA UN GAS IDEAL

$$H = U + PV$$

Para un gas ideal, podemos reemplazar $PV=nRT$:

$$H = U + nRT$$

Cuando el gas ideal se calienta, la entalpía, la energía interna y la temperatura cambian

$$dH = dU + nRdT$$

$$dH = nc_{pm}dT$$

$$nc_{pm}dT = nc_{vm}dT + nRdT$$

$$dU = nc_vdT$$

Capacidades caloríficas molares

Dividiendo por $n \cdot dT$

$$c_{pm} = c_{vm} + R$$

- La **capacidad calorífica depende del estado de agregación** de la sustancia (sol, líq, gas) ($c(s)$, $c(l)$, $c(g)$).
- Depende de la temperatura

Para el agua: $c_p(g)=2,01 \text{ J}/(^{\circ}\text{C gr})$, $c_p(l)=4,18 \text{ J}/(^{\circ}\text{C gr})$, $c_p(s)=2,03 \text{ J}/(^{\circ}\text{C gr})$

La capacidad calorífica de una sustancia es una medida de la elevación de la temperatura cuando la sustancia se calienta. La elevación de la temperatura y por ende la capacidad calorífica dependen de **las condiciones en las cuales tiene lugar el calentamiento** porque a presión constante, parte del calor se utiliza para realizar trabajo de expansión (en los gases) y no para elevar la temperatura del sistema.

A VOLUMEN CTE

$$Q_v = m c_v \Delta T$$

A PRESIÓN CTE

$$Q_p = m c_p \Delta T$$

Calor sensible

- Las capacidades caloríficas de una sustancia en estado sólido o líquido son similares a volumen o a presión constante (c_v y c_p) (no hay trabajo de expansión).
- Por el contrario, en un gas son diferentes debido al trabajo de expansión que este puede realizar.

Bibliografía:

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

Links:

Universidad Politécnica de Madrid (UPM) - España.

https://www2.montes.upm.es/dptos/digfa/cfisica/termo1p/termo1p_portada.html



