

TERMODINAMICA

ENERGIA: Capacidad para realizar un trabajo.

'La ENERGIA del universo se conserva'

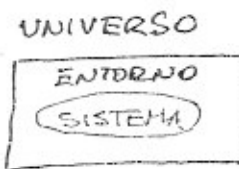
TEMPERATURA:

K	°C	°F	R
373	100	212	672
273,15	0	32	492
0	-273	-460	0

$$[K] = [^{\circ}C] \quad [^{\circ}F] = \frac{9}{5} [^{\circ}C] \quad [^{\circ}F] = [R]$$

$$T [^{\circ}F] = \frac{9}{5} T [^{\circ}C] + 32$$

SISTEMA: Objeto de nuestro estudio



Abierto: Intercambia masa y energía.

Cerrado: Intercambia energía.

Aislado: No intercambia.

Una magnitud q que puede variar y q se utiliza para definir el estado de un sistema, se denomina variable de estado (n, P, V, T). Por ejemplo, para gases, dichas variables se relacionan mediante una ecuación de estado:

$$PV = nRT$$

La termodinámica analiza estados de equilibrio, en donde las variables de estado asumen valores uniformes en todo el sistema. Estudiaremos 2 formas de energía mutuamente interconvertibles:

CALOR (Q) \longleftrightarrow TRABAJO (W)

FORMAS de TRANSFERENCIA de ENERGIA (2)

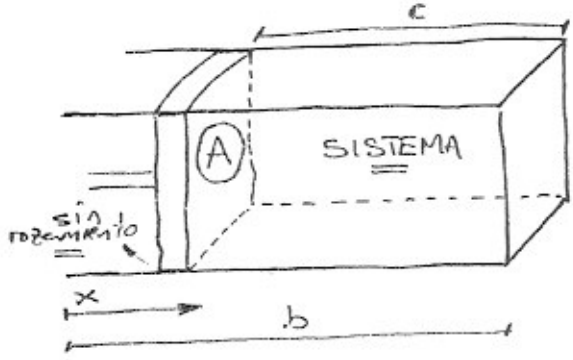
a) TRABAJO (w)

Cuando el entorno realiza una fuerza sobre un sistema, q' le provoca un desplazamiento dx, se dice q' el medio ha realizado un trabajo sobre el mismo, cuya magnitud es:

$$\delta W = F \cdot dx = F_x dx$$

producto escalar

La forma más común de realizar un trabajo sobre un sistema termodinámico, es mediante un cambio en su volumen.



- + SISTEMA CERRADO.
- + PROCESO INFINITESIMAL (REVERSIBLE)

$$\delta W = F_x dx = P \cdot A dx$$

$$V_{sist.} = A \cdot c = A b - A x \Rightarrow dV = - A dx$$

$$\therefore \boxed{\delta W = - P dV}$$

integrando:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

En una CONTRACCIÓN el trabajo es positivo (se realiza sobre el sistema).

b) CALOR (Q)

Cuando 2 cuerpos q' están a diferente T se ponen en contacto, se verifica experimentalmente q' luego de un tiempo, alcanzan el equilibrio

ces q' se ha transferido calor desde el cuerpo más caliente al más frío. (3)

$$\therefore dQ = m c dT$$

calor específico = $f(T, P, \text{naturaleza del cuerpo})$

por definición: $C_{H_2O} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$, a 15°C y 1atm .

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$PM \times c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \times PM$$

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

A una presión dada y para una sustancia determinada es:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

en Química 63.01 consideraremos $c \neq f(T)$.

$$\Rightarrow Q = \int m c dT = m c \Delta T$$

PRIMERA LEY

$$\Delta U = Q + W$$

Variación de ENERGÍA INTERNA

• para un sistema cerrado, en reposo y en ausencia de campos externos

incluye:

- energía molecular traslacional, vibracional, rotacional y electrónica.
- energía relativista de e^- y núcleo.
- energía de interacción molecular.

es q' se ha transferido calor desde el cuerpo más caliente al más frío. (3)

$$dQ = m c dT$$

calor específico = $f(T, P, \text{naturaleza del cuerpo})$

por definición: $C_{H_2O} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$, a 15°C y 1atm .

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$PM \times c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \times PM$$

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

A una presión dada y para una sustancia determinada es:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

en Química 63.01 consideraremos $c \neq f(T)$.

$$\Rightarrow Q = \int m c dT = m c \Delta T$$

PRIMERA LEY

$$\Delta U = Q + W$$

Variación de ENERGÍA INTERNA

• para un sistema cerrado, en reposo y en ausencia de campos externos

incluye:

- energía molecular traslacional, vibracional, rotacional y electrónica.
- energía relativista de e^- y núcleo.
- energía de interacción molecular.

(4)

CONVENCION

- El entorno cede calor al sistema:
 $\Rightarrow Q > 0$
- El entorno cede trabajo al sistema:
 $\Rightarrow W > 0$ (compresión)

$\therefore \Delta U > 0$ el sistema debe incrementar su energía interna.

U es una función de estado q' , para gases ideales y en ausencia de reacción química, depende exclusivamente de la T.

para un proceso cíclico $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \underline{Q = -W}$

Pongamos por caso q' tomamos un gramo de H_2O a $25^\circ C$ y 1 atm. y q' elevamos su T hasta $30^\circ C$. ¿Cuánto vale el calor transferido al sistema?

ENTALPÍA

función de estado $\leftarrow H = U + P.V$

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

- para un sistema a $P = \text{cte.}$

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

$\Delta U = Q_p + (-P\Delta V)$

$\Rightarrow \underline{\Delta H = Q_p}$

$\Rightarrow Q_p = \Delta U + P\Delta V$

• para un sistema a $V = \text{cte}$:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_V + W \\ &= Q_V - \int_{\substack{P \\ =0}} P dV \Rightarrow \Delta U = Q_V \end{aligned}$$

Relación entre calores específicos

$$dQ = n \bar{c} dT$$

a $P = \text{cte}$:

$$\bar{c} = \bar{c}_p = \frac{1}{n} \frac{dQ_p}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT} \Rightarrow \boxed{dH = n c_p dT}$$

a $V = \text{cte}$:

$$\bar{c} = \bar{c}_v = \frac{1}{n} \frac{dQ_v}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow \boxed{dU = n c_v dT}$$

partiendo de la definición de entalpía:

$$H = U + PV$$

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

$$dH = dU + nR dT$$

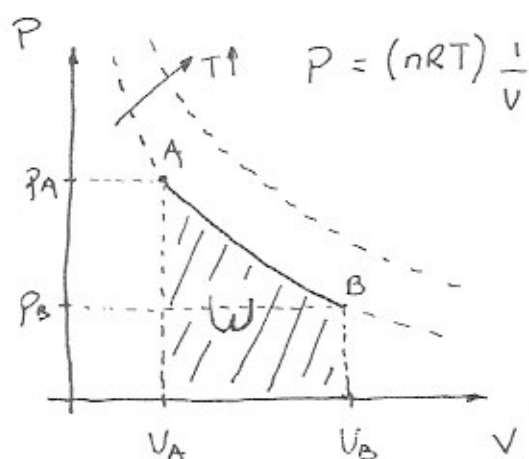
$$\frac{1}{n} \frac{dH}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} + R$$

$$c_p = c_v + R \Rightarrow \underline{\underline{c_p - c_v = R}}$$

Evoluciones de gases ideales

$$\boxed{PV = nRT} \rightarrow \text{ecuación general}$$

1) ISOTERMICA ($T = \text{cte}$)

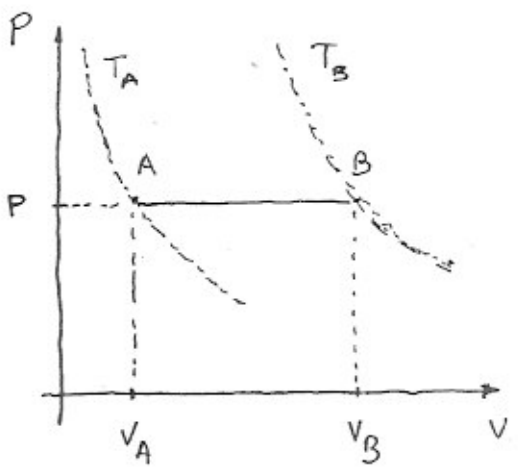


$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} nRT \frac{dV}{V} = \\ &= -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$Q = -W$$

2) ISOBARICA (P = cte)



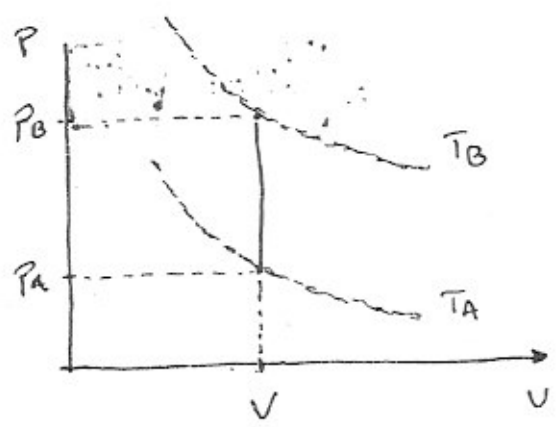
$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = -P(V_B - V_A)$$

$$Q = n \bar{c}_p (T_B - T_A) = Q_p$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta H = Q_p$$

3) ISOCORICA (V = cte)



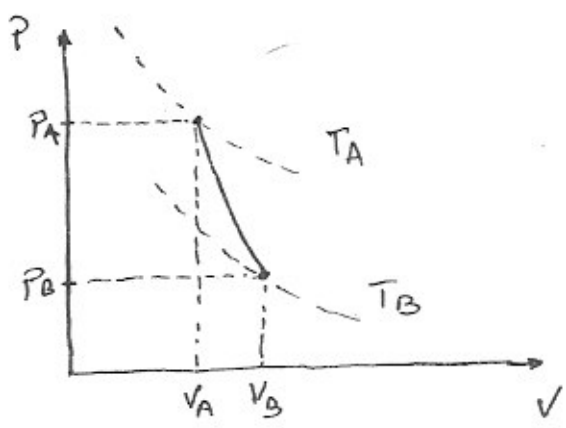
$$W = 0 \quad (dV = 0)$$

$$Q = n \bar{c}_v (T_B - T_A) = Q_v$$

$$\Delta U = Q_v$$

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

4) ADIABATICA (Q = 0)



$$P V^{\frac{C_p}{C_v}} = \text{constante} = C$$

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = -C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^{\alpha+1}} \quad , \quad \alpha = \frac{C_p}{C_v}$$

$$W = -C \frac{V_B^{-\alpha} - V_A^{-\alpha}}{-\alpha}$$

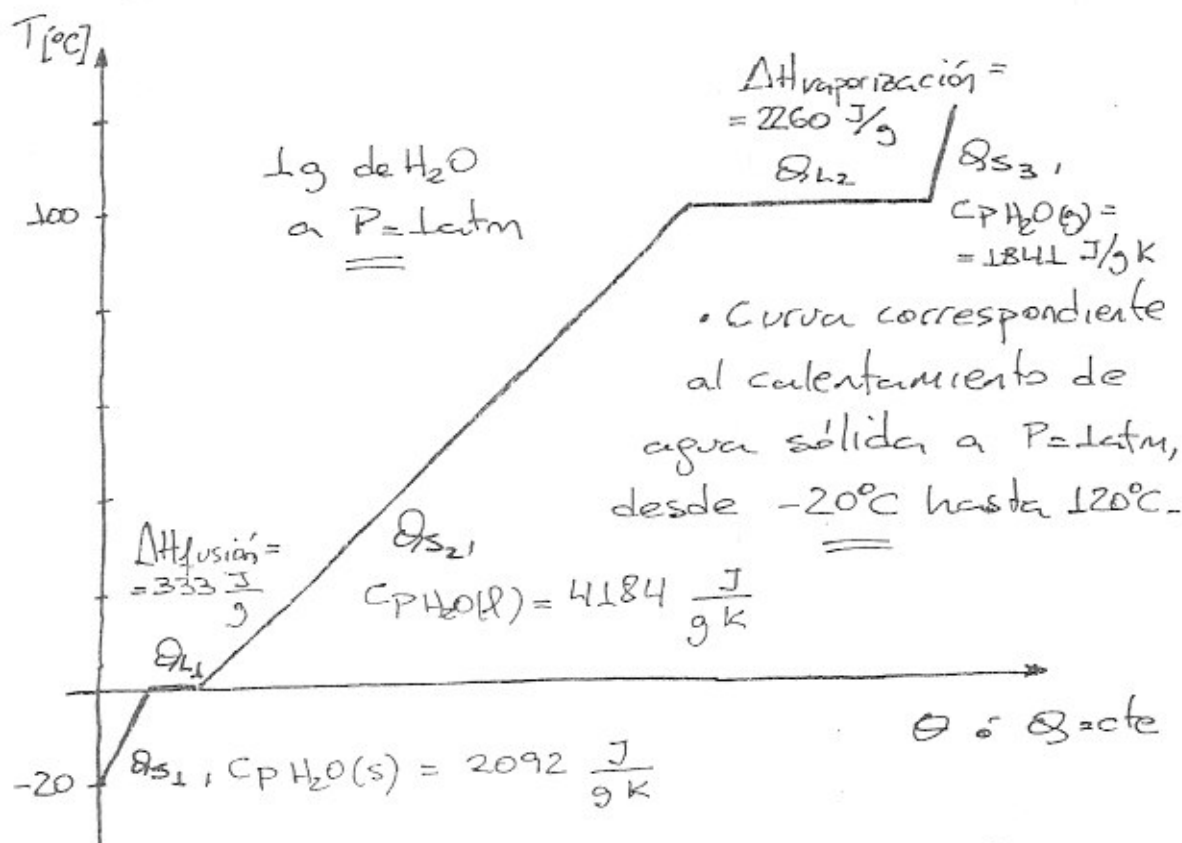
$$Q = 0$$

$$\Delta U = W$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

En todos los casos se trata de gases puros o mezclas ideales q' evolucionan SIN reacciones químicamente.

CURVA de CALENTAMIENTO



$$Q_{S1} = m c_p(s) \Delta T$$

$$Q_{L1} = m \Delta H_{\text{fusión}}$$

$$Q_{S2} = m c_p(l) \Delta T$$

$$Q_{L2} = m \Delta H_{\text{vaporización}}$$

$$Q_{S3} = m c_p(g) \Delta T$$

$$Q_{\text{TOTAL}} = \sum Q_i$$

TERMOQUIMICA

ENTALPIA NORMAL de FORMACION (ΔH_f°)

Se dice q' un elemento está en su estado normal, cuando se encuentra a $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 298 \text{ K}$, en su forma física más estable. En ese caso, su $\Delta H_f^{\circ} = 0$.

Dada una reacción química cualquiera:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum \alpha_i \Delta H_f^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{\text{productos}} - \Delta H^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

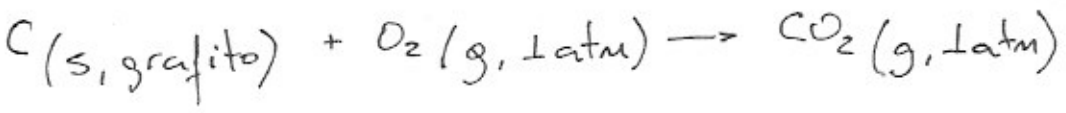
\downarrow
 coeficientes estequiométricos

(8)

$\Rightarrow \Delta H_R > 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{prod.}} > \Delta H_{\text{reac.}} \Rightarrow$ reacción endotérmica

$\Delta H_R < 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{prod.}} < \Delta H_{\text{reac.}} \Rightarrow$ reacción exotérmica

Las ΔH_f pueden calcularse en forma directa midiendo el calor involucrado en la reacción de formación a $P = \text{cte}$.

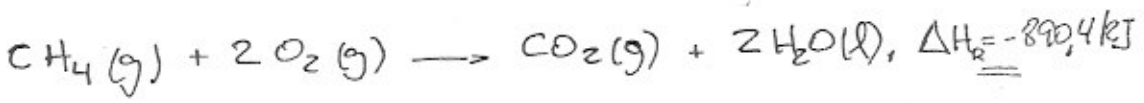


$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ = \\ &= \Delta H_{f,CO_2(g)}^\circ - \underbrace{\Delta H_{f,O_2(g)}^\circ}_{=0} - \underbrace{\Delta H_{f,C(s)}^\circ}_{=0} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = \Delta H_{f,CO_2(g)}^\circ$$

Cuando la experiencia es difícil de llevar a cabo se utiliza la LEY de HESS, q' permite tratar las entalpías y reacciones químicas como ecuaciones algebraicas.

ECUACION TERMOQUIMICA



La ecuación debe estar correctamente balanceada y cada integrante debe consignar su estado de agregación. También debe informar el ΔH_R .

Si la reacción involucra solo líquidas y sólidos, es $(PV)_{\text{prod.}} \cong (PV)_{\text{reactivo}}$.

$$\Rightarrow \Delta H_R \cong \Delta U_R$$