

TERMODINÁMICA

¿Qué es?

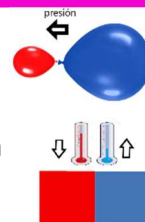
Es una ciencia que estudia la transferencia de energía entre los sistemas físicos y su entorno.

Es decir, el mundo está repleto de **objetos complejos** como los gases, sólidos o imanes. Y, son complejos porque están **formados por muchas diminutas partículas**. Es evidente que analizar las reacciones de todos sería casi imposible, por lo que se toman como un único **SISTEMA**. Creando para su análisis **4 LEYES o PRINCIPIOS** básicas.

Explicación larga

Conceptos básicos

- Equilibrio mecánico:** Cuando dos objetos que tienen gases a diferente presión se equilibran para tener la misma.
- Equilibrio térmico:** Cuando dos objetos que tienen temperatura diferente se equilibran para tener la misma.



¿Cómo conseguimos ese equilibrio? Hay que generar cierta energía mecánica (la transferencia o movimiento de energía que hay) para que se equilibren tanto las temperaturas como presiones. Esa energía usada se llamará **energía interna (U)** que se encuentra dentro del objeto. En el caso de los gases es el **trabajo (W)** y en el caso de las **temperaturas o calor (Q)**.

¿Hay consecuencias? Como ya sabemos, la energía no desaparece solo se transforma, por lo que, esa energía interna para que se dé, genera algún tipo de cambio. En el caso de las presiones el cambio es el volumen del objeto, sin embargo, en el caso de la temperatura “no se sabe” cuál es ese cambio, y le llamaremos **ENTROPIA (T)**

FORMULAS

CALOR (Q)	temperatura	$Q = C \cdot T$	$Q = m \cdot c \cdot T$	C=capacidad calorífica	medidos en:
TRABAJO (W)	gases	$W = -P \cdot v$		c= calor específico	1cal=4184J
				M=Masa	1kj=1000J

LEYES DE LA TERMODINAMICA

incipio

Si un cuerpo A esta en equilibrio con otro, B. Y, B esta en equilibrio con C. Entonces A esta en equilibrio con C. Es decir , todas tendrán la misma temperatura

incipio

La energía se conserva, es decir no desaparece ni aparece de la nada, por lo que siempre sale de algún lugar. En el caso del energía térmica puede ser de la energía interna o de una fuente de calor.



2 principio

Cualquier proceso térmico (subida o bajada de calor) aumenta (lo que más se da) o deja igual la entropía del universo. Es decir, se nivela.

3 principio

No se puede enfriar al cero absoluto. Podemos acercarnos a él pero no obtenerlo

Una vez entendido que es la termodinámica en términos generales, pasaremos a especifica más términos necesarios para la termodinámica

Conceptos básicos

- 🧪 **Sistema.** - Región en el espacio elegido para el análisis. (explicación extensa al principio)
- 🧪 **Alrededor.** - Lo que esta fuera del sistema
- 🧪 **Frontera.** - lo que separa el sistema del alrededor. Esta puede ser fija o movil
- 🧪 **Tipos de sistemas**

Cerrada o masa de control

Masa constante (no cambia)

Energía (calor se cede o se adquiere)

Abierta o volumen de control

La masa puede salir o entrar del sistema

La energía puede salir o entrar del sistema

Fronteras son reales \equiv o imaginarias

Propiedades de un sistema

- **EXTENSIVA.** – depende del tamaño del sistema como masa , volumen o volumen específico
- **INTENSIVA.** - independientes de la masa del sistema como presión y temperatura

🧪 **Estado.** – Un instante en las que se conocen las propiedades de un sistema. Por ejemplo, la $m=7\text{kg}$, $T_1=50^\circ\text{C}$, $V_1=3.4\text{ m}^3$. Si estas propiedades cambian a otras, es un **cambio de estado**. Y a ese cambio se le llama **proceso**.

- Proceso isobárico = presión constante ,
- proceso isotérmico = temperatura constante,
- Proceso politropico= todo cambia
- Proceso isométrico, isocórico, isovolumétrico = volumen constante

🧪 **Equilibrio.** - Si una propiedad se mantiene igual diremos que está en equilibrio. Por ejemplo, si es la temperatura la que se mantiene igual, se mantiene el equilibrio térmico.

🧪 **Ciclo cerrado.** - Cuando hay diferentes procesos, pero al terminar, vuelve al estado inicial

1 PRINCIPIO

Como ya hemos dicho es el principio de la conservación de energía. Es decir, **la energía ni se crea ni se destruye**. Es por eso que, podemos decir que todo sistema posee una energía, que cuando varia su energía **interna** **(u)** **cambia**. Por ejemplo, si un objeto **recibe energía su energía interna aumenta**. Sin embargo, **si cede calor su energía interna disminuye**. A estos procesos de adquisición o desprendimiento de calor les llamaremos **ENTALPIA (H)**

$$U = Q + W$$

La energía interna es = a la suma de energía intercambiada y trabajo con el entorno. Teniendo en cuenta que $W = -p \cdot v$ también $U = Q + (-p \cdot v)$

$$\Delta U = Q + W \begin{cases} Q \begin{cases} \text{Será positivo si el sistema absorbe calor} \\ \text{Será negativo si el sistema cede calor.} \end{cases} \\ W \begin{cases} \text{Será positivo si se realiza sobre el sistema} \\ \text{Será negativo si lo realiza el sistema.} \end{cases} \end{cases}$$

Q = U + p.v Si despejamos también descubriremos que la energía intercambiada es igual a la energía interna más trabajo con el entorno. O lo que es lo mismo, presión por volumen

Sepamos un poquito más sobre la ENTALPIA

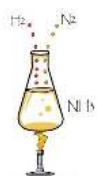
Cantidad de energía (CALOR) que un sistema intercambia (absorbe o cede) con su entorno a presión constante **H = U + p.v**

DEDUCCION = En un proceso a presión constante. La variación de entalpia del sistema es igual a la energía intercambiada mediante calor

$$H = U + p.v = Q + W + PV = Q - PV + PV = Q$$

Consideremos también que **PV = nRT** por lo que **H = U + p.v → H = U + nRT** donde n = variación de moles y R = 0.00831kj

SABER QUE = Se dan dos tipos de reacciones.



ENDOTERMICA. - Si el calor (kcal o KJ) aparece en el reactivo (antes de la flecha). O sea, hay que conseguir energía (calor) para que la reacción se de, por lo que su valor es positivo en H



EXOTERMICA. - Si el calor (kcal o KJ) aparece en el producto (después de la flecha). O sea, hay que desprender energía (calor) para que la reacción se de, por lo que su valor es negativo en H

EJEMPLO 1

Calcula la cantidad de energía desprendida en la oxidación **400°C** de **60,2 g de SO₂** para formar **SO₃** **2 SO₂ (g) + O₂ (g) → 2 SO₃ (g) ΔH = -198,2 kJ** según: S=32 O=16

PRESION CONSTANTE

$$60,2g SO_2 \cdot \frac{1 mol SO_2}{64g SO_2} \cdot \frac{2 mol de SO_2}{1 mol SO_2} \cdot \frac{-198,2J}{2 mol SO_2} = -93.21Kj$$

VOLUMEN CONSTANTE

Si pregunta por el volumen y no por energía interna

$$H=U + nRT \rightarrow U= H-nRt$$

$$u = -93.21Kj - (-1mol (0.00831Kj) * -k^{-1} * mol^{-1} . 673Kj) = -87.61Kj$$

Si pregunta por cantidad del producto en 200Kj H = -890,4Kj

$$2000kj \cdot \frac{1 mol SO_2}{-890,4Kj} \cdot \frac{64g SO_2}{1 mol SO_2} = -143.75Kj$$

Como calcular la entalpia

Hay tres posibles métodos:

1.- Energías de enlace 2.- A partir de energías de formación 3.- Ley de Hess

1.- ENERGIAS DE ENLACE.

Calcula la entalpia de $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ mediante las energías de enlace

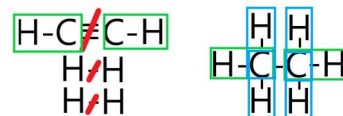
- Ajustamos la ecuación $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ $C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$
- Significa que 1 mol de C_2H_2 reacciona con 2 moles H_2 para conseguir 1 mol de C_2H_6
- Dibujamos las figuras desarrolladas $H-C \equiv C-H + \begin{array}{c} H-H \\ | \\ H-H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H & H \\ | & | \\ H-C & -C-H \\ | & | \\ H & H \end{array}$
- Vemos que reacciones han cambiado

REACCIONES ROTAS

- $H-C \equiv C-H$ el triple enlace se ha roto pq en $\begin{array}{c} H & H \\ | & | \\ H-C & -C-H \\ | & | \\ H & H \end{array}$ no hay ningún $C \equiv C$
- $H-H$ los enlaces de los dos H_2 se han roto pq en $\begin{array}{c} H & H \\ | & | \\ H-C & -C-H \\ | & | \\ H & H \end{array}$ no hay

REACCIONES CONSTITUIDAS

- En la molécula final cuales son los nuevos enlaces que antes no estaban (azul)
- Hacemos los cálculos $H = (\text{energía de enlaces rotos}) - (\text{energía de enlaces formados})$



$$\text{Reacciones rotas} = 820 + 2 \cdot 436 = 1692$$

$$\text{Reacciones constituidas} = 4 \cdot 414 + 347 \text{ (C-C)} = 2003$$

$$H = (1692) - (2003) = -311 \text{ KJ/mol libera (exotérmica)}$$

C-C 347 KJ/mol
C-H 414 KJ/mol
H-H 436 KJ/mol
 $C \equiv C$ 820 KJ/mol

2.- A PARTIR DE LAS ENERGIAS DE FORMACION

Calcula la entalpia de combustión ΔH_c de C_2H_6 a partir de las siguientes entalpias de formación

$$\Delta H_f C_2H_6 = -84.6$$

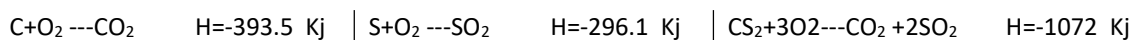
$$\Delta H_f CO_2 = -393.5$$

$$\Delta H_f H_2O = -285.8$$

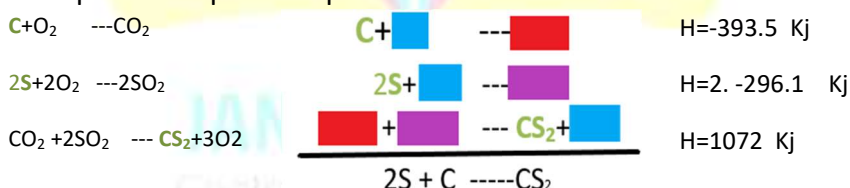
- Dado que es una combustión reacciona con O_2 y da el mismo elemento mas CO_2 por lo que $C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_6 + CO_2$
- Ajustamos $C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_6 + CO_2$ $C_2H_6 + 7/2 O_2 \rightarrow 2 C_2H_6 + 3 CO_2$
- TEORIA: Cuando una reacción se puede expresar con suma algebraica de otras. La entalpia de esa reacción era la suma de las otras
- Hacemos los cálculos $H = (\text{entalpia de producto}) - (\text{entalpia de reactivos})$
 - $H = (2 \cdot -393.5) + (3 \cdot -285.8) - (-84.6) + (\text{si solo tiene un tipo de átomo es } 0) = -1559.7$
KJ se desprenden

3.- LEY DE HESS.

Calcula la entalpia de $S + C \rightarrow CS_2$ mediante HESS teniendo en cuenta los siguientes datos



- Ajustamos la ecuación $2S + C \rightarrow CS_2$
- TEORIA: Cuando una reacción se puede expresar con suma algebraica de otras. La entalpia de esa reacción era la suma de las otras
- Miramos los compuestos que tenemos S y C y miramos en las formulas dadas en cuales se dan, y en qué lugar de la reacción se encuentran
 - S aquí $S + O_2 \rightarrow SO_2$ C aquí $C + O_2 \rightarrow CO_2$ CS_2 en este pero el lado contrario $CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$
 - S En nuestra formula hay 2 S por lo que debemos tb tener 2 en la otra $2S + 2O_2 \rightarrow 2SO_2$ incluimos la entalpia en ello $H = 2 \cdot -296.1 = \text{KJ}$
 - C como hay la misma cantidad se queda igual $C + O_2 \rightarrow CO_2$ quedando la entalpia igual $H = -393.5 \text{ KJ}$
 - CS_2 para que este esté en el mismo lugar a la formula hay que darle media vuelta. Tened en cuenta que siempre que damos media vuelta a una formula cambia el signo $CO_2 + 2SO_2 \rightarrow CS_2 + 3O_2 \quad H = 1072 \text{ KJ}$
- Copiamos como han quedado las reacciones y si hay en la derecha lo mismo que a la izquierda se pueden quitar



- Sumamos las entalpias como están $H = -393.5 - (2 \cdot -296.1) + 1072 = 86.3 \text{ KJ}$ Se absorben

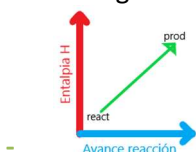
Como hacer un diagrama de entalpia

Representaciones graficas:

- EJE VERTICAL y. – La variación de entalpia a presión contante
 $\Delta H = H_f(\text{entalpia final}) - H_i(\text{entalpia inicial})$
- EJE HORIZONTAL x.- El avance de la reacción

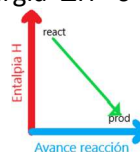
SISTEMA ENDOTERMICO

Cuando el reactivos es menor q el producto
 -Aportamos energía $\Delta H > 0$

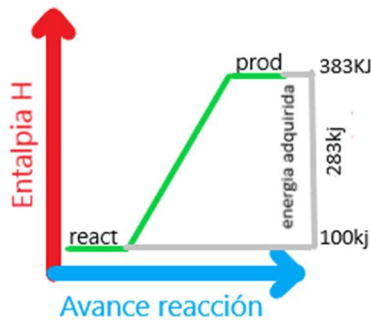
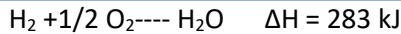


SISTEMA EXOTERMICO

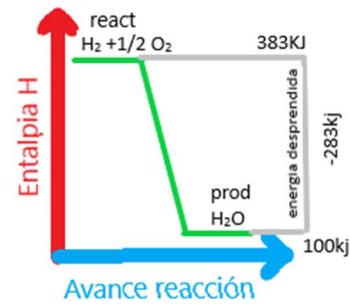
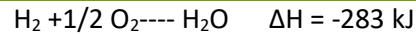
Cuando el reactivo es mayor que el producto
 -Desprende energía $\Delta H < 0$



EJEMPLO ENDOTERMICO



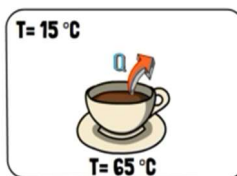
EJEMPLO EXOTERMICO



2 PRINCIPIO

¿Qué es la entropía? Cualquier proceso térmico (subida o bajada de calor) aumenta (lo que más se da) o deja igual la entropía del universo. Es decir, se nivela.

Esto traducido a la realidad podría ser que:

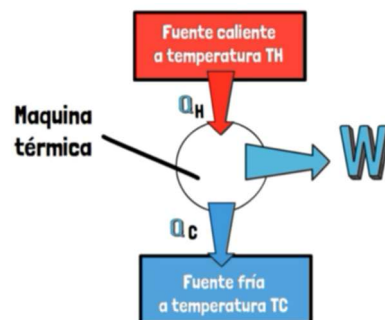


Imaginemos que en una habitación hay 15° grados, y colocamos un café de 65°

-La ley dice que de manera natural el calor siempre fluye del objeto más cálido al más gélido y no al revés. Y son procesos irreversibles. Es decir, el café no puede recuperar su temperatura

Por lo que podemos concluir que la segunda ley nos habla de la dirección en la que van los procesos. Y por ende, nos ayuda a saber los límites teóricos en el sistema de ingeniería (o sea máquinas).

¿Pero cómo conseguimos transformar energía en energía mecánica? La máquina térmica absorbe una gran cantidad de calor (Q_H), tras ello realizan un trabajo mecánico (W) y por eso pierden calor (Q_C), recolectado por una fuente de menor temperatura. Si el sistema fuera perfecto W (trabajo) = Q (calor) pero, no hay sistemas perfectos por lo que **$W = Q_H - Q_C$** . Sin embargo sabemos que hay sistemas más perfectos que otros, y se determina con la eficiencia **$e = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$** .



¿Y cómo afecta eso en la entropía? Para empezar, debemos saber que la entropía también se considera la medida cuantitativa del desorden en las partículas.



Imaginemos que a un sistema le aportamos calor

- Las moléculas q inicialmente estaba acomodadas en una posición, comienzan a moverse en diferentes direcciones. O sea, habrá un desorden
- CONCLUSION: El calor hará que aumente el desorden

¿Para qué sirve la entalpía en la segunda ley? De esta manera descubrimos que la entalpía nos sirve para poder medir ese desorden. Es decir, si la temperatura es constante

$$\Delta S (\text{cambio de entalpía}) = S2 (\text{entalpia 2}) - S1 (\text{entalpia1}) = \frac{Q}{T}$$

Los resultados obtenidos nos darán 3 tipos de respuesta:

REVERSIBLE $X > 0$
IRREVERSIBLE $X = 0$
IMPOSIBLE $X < 0$

3 PRINCIPIO

En este tercer principio, analizaremos el movimiento de las moléculas teniendo en cuenta 3 parámetros muy conocidos

SOLIDO	LIQUIDO	GAS
 	 	 
En este estado las partículas se mueven tan poco que es casi imperceptible. Por eso no se adapta a cualquier espacio No hay casi desorden	En este estado las partículas tienen más libertad de movimiento. Por eso se adapta algo a un espacio Hay algo de desorden	En este estado las partículas tienen total libertad de movimiento. Por eso se adapta a cualquier espacio ocupándolo todo Está totalmente desordenado

¿Cómo afecta la termodinámica a estas situaciones? Como ya sabemos la aportación de calor hace que las moléculas se activen, es decir se muevan más y, por lo tanto, se desorden. Y de aquí podemos deducir que: **La entropía de una estructura cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto.** O sea, que si conseguimos 0 absoluto no tendrá movimiento molecular. $0 \text{ K} = -273.15 \text{ C}^\circ = -459.67 \text{ F}^\circ$

Sin embargo, no hay estructuras cristalinas perfectas. Por lo que el cero absoluto es imposible.

¿Por qué? Porque en el cero absoluto no hay movimiento, o sea energía por lo tanto es imposible (por ahora).

Espontaneidad

Se da cuando una reacción una vez iniciada, no necesita más aporte de energía para seguir su proceso. Por ejemplo, una oxidación.

¿Cómo sabemos si una reacción es espontánea o no? Mediante la energía libre de Gibbs G . Mediante este método centramos nuestra atención en el **cambio de energía** ΔG que ha habido en una reacción. De esta manera encontramos dos tipos de cambios

ESPONTANEO	–	$G < 0$ menor que cero
NO ESPONTANEO	+	$G > 0$ mayor q cero

Para hallarlo usaremos la siguiente formula:

$$\Delta G \text{ (variación de energía)} = \Delta H \text{ (variación de entalpia)} - T \text{ (temperatura)} \Delta S \text{ (variación de entropía)}$$

ΔH .- Entalpia es calor liberado(exotérmica) –o absorbido + (endotérmica)a presión constante

T .- Cuanto calor hay

ΔS .- Grado del desorden de un sistema.

Casos que hay

1 caso	ESPONTANEO	Reacción exotérmica- , desorden mayor +
2 caso	NO ESPONTANEO	Reacción endotérmica+ , desorden menor -
3 caso		Reacción endotérmica+ , desorden mayor+
	ESPONTANEO	Dependerá de si ΔH es mayor que $T \Delta S$ o menor
	NO	$\Delta G = \Delta H$ (menor)- $T \Delta S$ (mayor por altas temperaturas)
	ESPONTANEO	$\Delta G = \Delta H$ (mayor)- $T \Delta S$ (menor)
4 caso		Reacción exotérmica- , desorden menor –
	ESPONTANEO	Dependerá de si ΔH es mayor que $T \Delta S$ o menor
	NO	$\Delta G = \Delta H$ (mayor)- $T \Delta S$ (menor con temperaturas bajas)
	ESPONTANEO	$\Delta G = \Delta H$ (menor)- $T \Delta S$ (menor con temperaturas bajas)

EJEMPLO DE EJERCICIO.- Deduce a) ¿Cuáles nunca serán espontaneas? B)¿Cuáles serán espontaneas a altas temperaturas? c) cual será espontanea a bajas temperaturas?

$I_2(s) \rightarrow I_2(g)$	Solido a liquido ΔS^+ $\Delta H = 32.64^+$	Espontanea a altas temp
$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$	Gas a liquido ΔS^- $\Delta H = -571.6^-$	Espontaneo a bajas temp
$Na(g) + 3Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(l)$	Gas a liquido ΔS^- $\Delta H = 230^+$	Nunca será espontanea