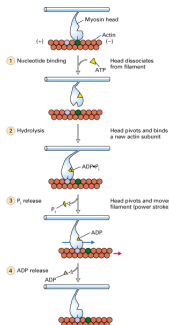
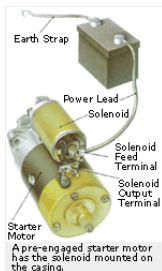


Termodinámica: Trabajo y Entalpía

Milton de la Fuente

27 de marzo de 2007

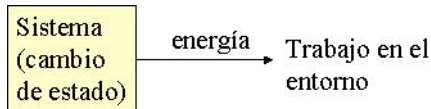
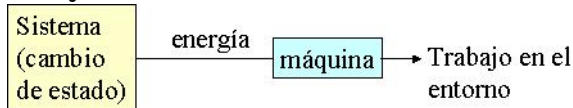


- ▶ ¿Qué proceso ocurre en cada caso?
- ▶ ¿Cual es el sistema?
- ▶ ¿Cuáles son los límites del sistema?

En ambos casos una máquina ajena al sistema produce un trabajo útil sobre los alrededores

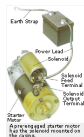


En ambos casos una máquina ajena al sistema produce un trabajo útil

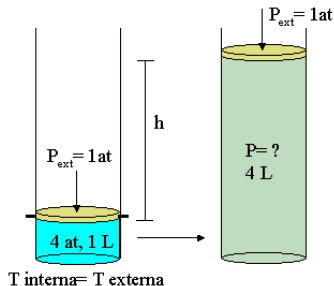


Trabajo

Trabajo: es un flujo de energía a través de los límites de un sistema y que resulta en un cambio macroscópico en los alrededores

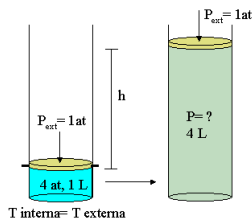


Trabajo de expansion



- ¿Se produce trabajo en la expansión? ¿Cuánto?
- ¿De dónde viene la energía que se usa en la expansión?
- ¿Cual es la condición del sistema luego de la expansión?

Trabajo de expansion



$$W = F * h = -P_{ext} * A * h$$
$$= -P_{ext} * (V_f - V_i)$$

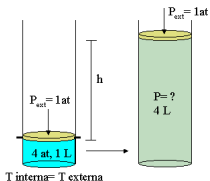
Trabajo de expansion

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

¿Cuánto trabajo se produce en la expansión?

$$W_{exp} = -P_{ext} * \Delta V = -1at * 3L = 3atL =$$
$$-3atL * 101,4J/atL = -304,2joule$$

Trabajo de expansión



$$W_{\text{exp}} = 304.2 \text{ joule}$$

¿De dónde viene la energía que se usa en la expansión?

Del mismo gas. ¿Cuanta es la energía inicial del gas?

La energía inicial del gas es ($n = \frac{PV}{RT}$)

$$E = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}0.164 \text{ moles} \cdot 8.31 \text{ J/K mol} \cdot 298 \text{ K} = 609.2 \text{ joule}$$

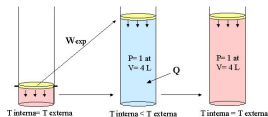
¿Qué le ocurre al gas luego de la expansión?

Se enfría

Enfriamiento en la expansión

- ▶ Inicialmente $T_i = T_e = 298 \text{ K}$
- ▶ La temperatura (y energía) del gas baja con la expansión ($< 298 \text{ K}$)
- ▶ Por lo tanto fluye calor hacia el gas enfriado por la expansión
- ▶ En el equilibrio final el gas retorna a los 298 K , y la temperatura y presión del sistema son iguales a las del entorno

Equilibrio en la expansión



Estado inicial $\longrightarrow$ Estado intermedio $\longrightarrow$ Estado final

$$\Delta E_{\text{sistema}} = ?$$

¿Qué relación hay entre el trabajo y el calor producidos en la expansión de un gas?

$$\Delta E = 0; \Delta E = Q + W; Q = -W$$

Proceso isotérmico

Proceso isotérmico: es un proceso en el que la temperatura de los estados inicial y final del sistema es la misma

- ▶ ¿Es la temperatura necesariamente invariable durante un proceso isotérmico?

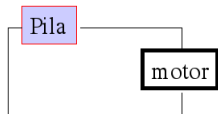
Ejemplos:

- ▶ ebullición de un líquido
- ▶ expansión de un gas
- ▶ expansión adiabática de un gas

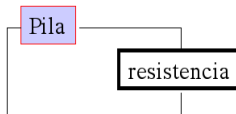
Primera Ley: $\Delta E = Q + W$

- ▶ W puede ser trabajo útil evitable (realizado por una máquina) o trabajo de cambio de volumen inevitable (realizado directamente por el sistema)
- ▶ el trabajo de expansión es $-P_{ext}\Delta V$
- ▶ el trabajo de expansión se hace a expensas de la energía del sistema

Funciones del camino



$$\Delta E = W$$



$$\Delta E = Q$$

Cada camino se caracteriza por una cantidad **única** de W y Q

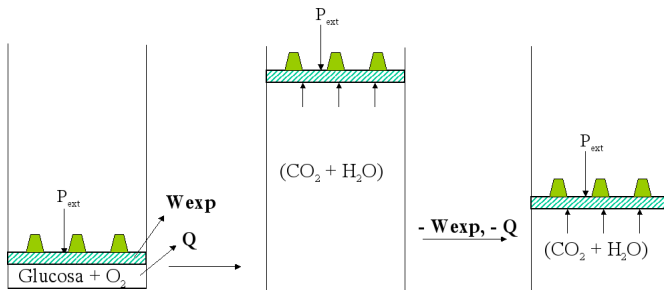
Calor y trabajo son funciones del camino, esto es, la cantidad de ambos depende del camino seguido por el sistema durante el cambio en estado

Camino reversible y camino irreversible

Estado inicial $\xrightarrow[-Q, -W]{Q, W}$ Estado final

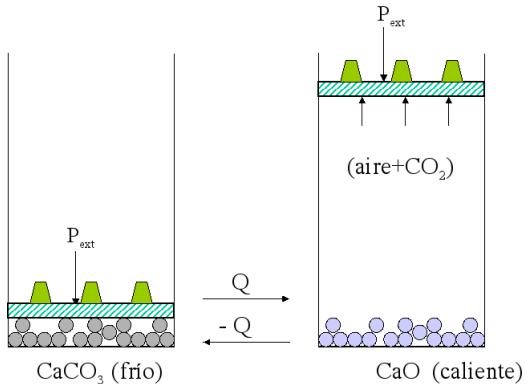
Camino reversible: $Q = -Q$; $W = -W$

Camino irreversible: $Q \neq -Q$; $W \neq -W$



Proceso irreversible: Desequilibrio $\longrightarrow$ Equilibrio

Camino reversible y camino irreversible



Proceso reversible: Equilibrio $\longrightarrow$ Equilibrio

- ▶ Q y W son cantidades que fluyen a través de los límites de un sistema durante un cambio de estado
- ▶ Las cantidades de Q y W producidas dependen del camino pero no la suma $Q + W$
- ▶ Todo proceso que parte de un desequilibrio es irreversible
- ▶ Un sistema en equilibrio cambia reversiblemente
- ▶ Los caminos reales son irreversibles debido a la deriva del universo

Estimación de los cambios de energía en los procesos reales

¿Cual es el cambio de energía en el proceso de disolución de NaCl en agua?

¿Cómo podemos medirlo? En general, $\Delta E = Q + W = Q + W_{util} + W_{\Delta V}$

Sin una máquina adosada al sistema: $W_{util} = 0$

Si la presión del sistema es constante e igual a la presión externa: $W_{\Delta V} = - P \Delta V$

O sea $\Delta E = Q - P \Delta V$

$$\Delta E = Q - P \Delta V$$

Si se juntan las propiedades del sistema:

$$\Delta E + P \Delta V = Q$$

Esta ecuación nos dice que si se mide el calor producido por un sistema a presión constante y sin una máquina acoplada a él, esa cantidad de calor equivale al cambio en una propiedad de estado

Entalpía

$$H = E + PV$$

Cambio de entalpía

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = Q$$

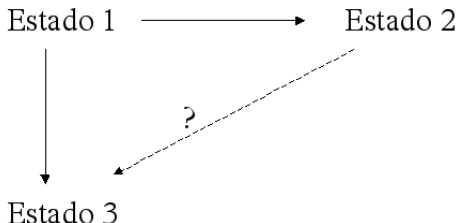
Los procesos en solución en general experimentan sólo pequeños cambios de volumen

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \simeq \Delta E$$

O sea los cambios de entalpía reflejan aproximadamente los cambios de energía interna en los sistemas líquidos

Cálculos de cambios de entalpía

Como la entalpía es matemáticamente una función de estado, sus valores no dependen del camino seguido para alcanzar un estado.



El cambio de entalpía en la transición se puede calcular si se conoce los cambios para las transiciones 1 a 2 y 1 a 3.

Procesos exotérmicos y endotérmicos

- ▶ Los procesos cuyo ΔH es positivo se llaman endotérmicos
- ▶ Los procesos cuyo ΔH es negativo se llaman exotérmicos

Las combustiones son

La fusión del hielo es

- ▶ Apuntes de Termodinámica (en Oficina de Apoyo Docente)
- ▶ Referencias detalladas en U-cursos