

Estimación del cambio de energía

Trabajo y Entalpía

Rosa Devés, 2007

“Primera Ley de la Termodinámica”

La energía de universo es constante

La energía no se puede crear ni destruir

Un sistema puede variar su energía sólo por intercambio con los alrededores

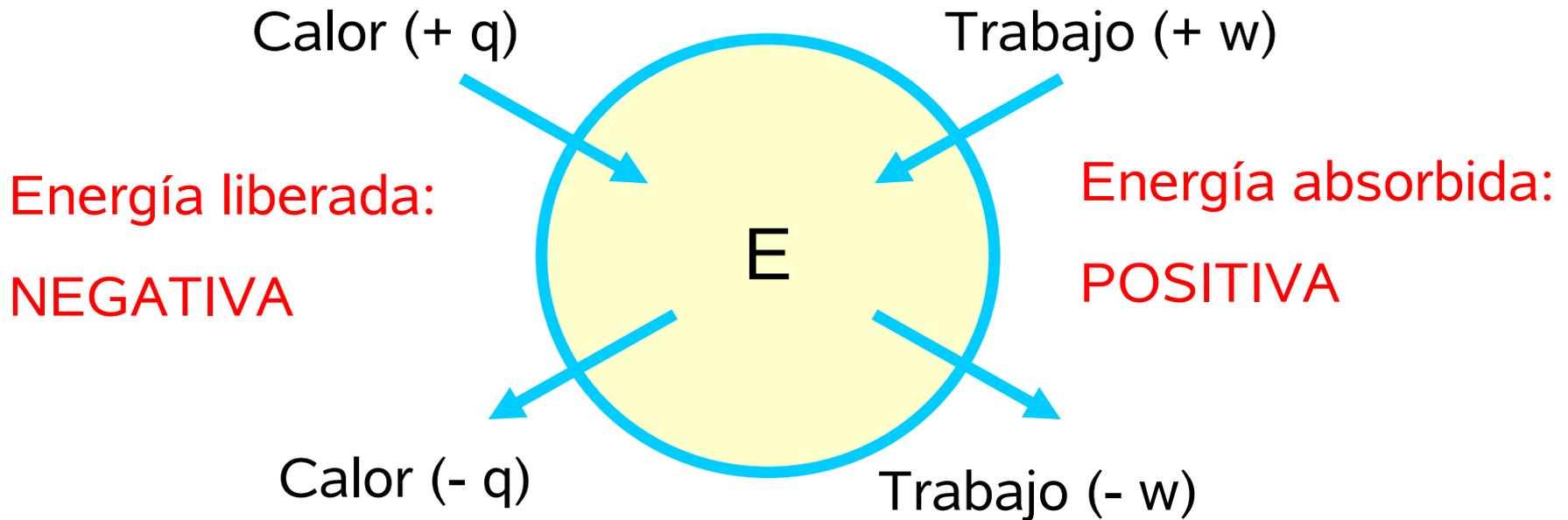
“Primera Ley de la Termodinámica”

Un sistema puede variar su energía sólo por intercambio con los alrededores: **CALOR Y TRABAJO.**

El **CAMBIO DE ENERGIA** para un mismo proceso es siempre el mismo.

$$\Delta E = q + w$$

Un sistema puede absorber o perder energía en la forma de calor o de trabajo.



CALOR

El calor es transmisión de energía cinética molecular

El calor es una cantidad que aparece en los límites de un sistema durante un cambio de estado y en virtud de una diferencia de temperatura

¿Qué entendemos por
trabajo?

TRABAJO

El trabajo implica una modificación de los alrededores

El trabajo es una cantidad que aparece en los límites de un sistema durante un cambio de estado y que se traduce en una modificación de los alrededores

La termodinámica distingue dos formas de trabajo

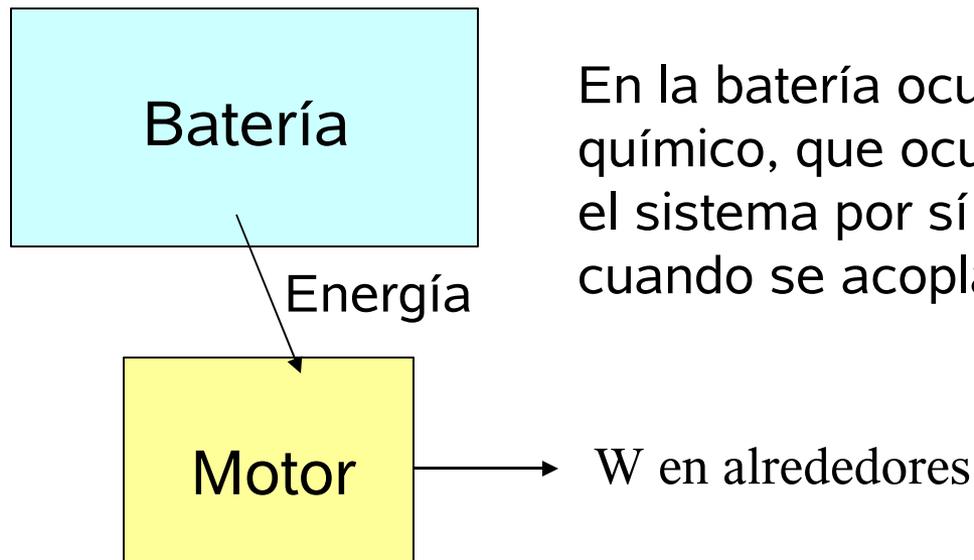
- Trabajo útil (evitable)
- Trabajo expansivo (inevitable)

$$W_{\text{total}} = W_{\text{expansivo}} + W_{\text{útil}}$$

Trabajo útil

Trabajo asociado a una máquina

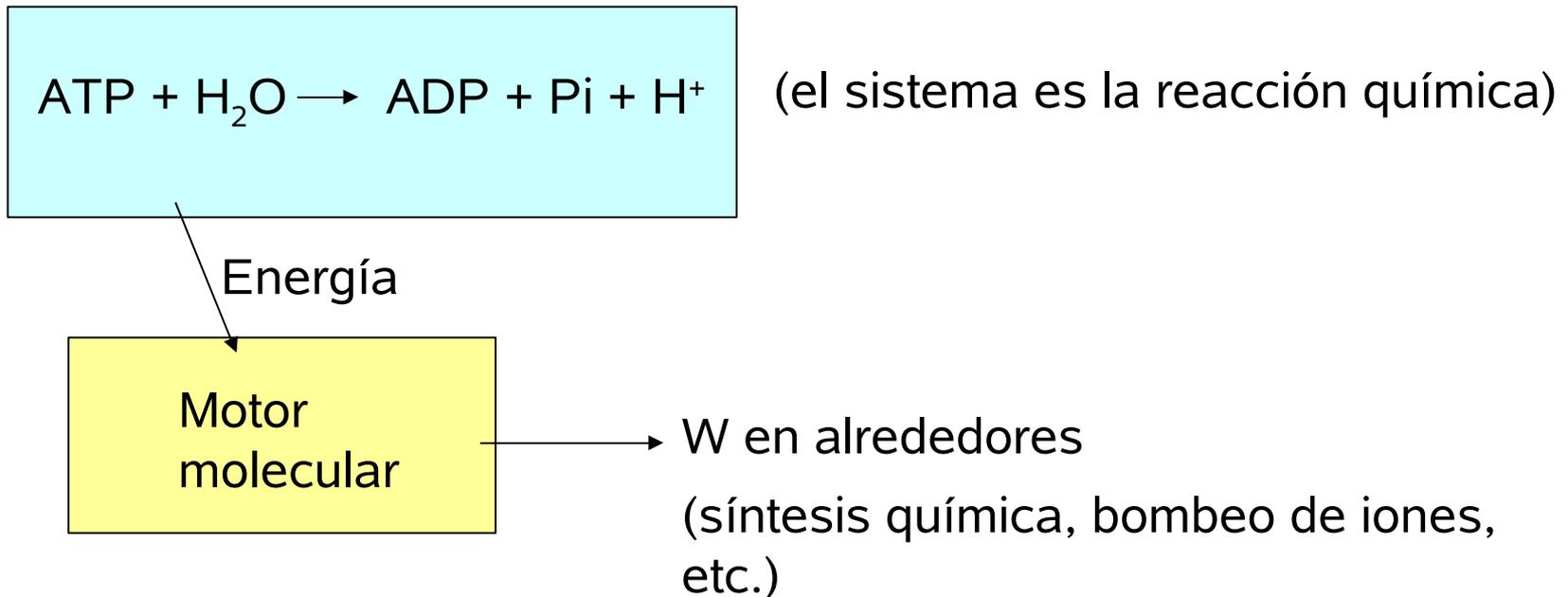
Una máquina es un dispositivo ajeno al sistema. Cuando la máquina **se acopla** al sistema puede usar el cambio que se produce en él para realizar un trabajo en los alrededores.



En la batería ocurre un proceso químico, que ocurre muy lentamente en el sistema por sí solo, pero rápidamente cuando se acopla al motor eléctrico

Trabajo útil

Trabajo asociado a una máquina



Trabajo expansivo

Cambio de volumen contra una presión

Trabajo expansivo

Cambio de volumen contra una presión

¿De qué depende su magnitud?

Su magnitud depende de las magnitudes del cambio de volumen y de la presión que se opone

Trabajo expansivo

Cambio de volumen contra una presión

Para la expansión de un gas a presión externa constante:

$$w = - p_{\text{ext}} \Delta V$$

Problema 1

Se tiene un globo que contiene 2 moles de gas ideal a 30°C y un volumen de 24,8 L .

¿Qué ocurre con el globo si la presión externa es 1 atm?

¿Cuánto trabajo realiza el gas en el proceso?

ESTIMACION DEL CAMBIO DE ENERGIA

¿Cómo puede estimarse el cambio de energía en un proceso?

Estimación del cambio de energía en gases

Cambio de energía en gases ideales

En gases ideales puede estimarse la energía cinética molecular (traslación, rotación, vibración) a partir de la temperatura

Energía cinética (molecular promedio) de traslación:

En gases : $\bar{E}_c = (3/2) k T$

k : constante de Boltzmann
 $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/ } ^\circ\text{K}$

¿Cómo puede obtenerse la E_c total a partir de la energía cinética promedio?

Cambio de energía en gases

Para obtener la energía **cinética molecular total** se debe multiplicar la energía promedio por el número de moléculas.

Para un mol, se multiplica por el Número de Avogadro (N_0).

$$N_0 \bar{E}_c = E_c = \frac{3}{2} k N_0 T$$

k = Constante de Boltzmann
 $k N_0 = R$ = Constante
Universal de los Gases
8,31 joule/ °K mol

$$E_c = \frac{3}{2} n R T$$

$n = N^\circ$ de moles

ESTIMACION DEL CAMBIO DE ENERGIA EN GASES

$$E_c = \frac{3}{2} n R T \quad R = 8,31 \text{ joule/ } ^\circ\text{K mol}$$

$$\Delta E = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

En gases se puede estimar el cambio de energía directamente del cambio de temperatura.

Problema 2

Calcular la **energía cinética promedio** y la **energía cinética total** de 1 mol de gas monoatómico que se encuentra a 100 °C.

¿Cómo puede estimarse el
cambio de energía en líquidos
y sólidos?

¿Cómo puede estimarse el cambio de energía del proceso de fusión del agua?



$$\Delta E = q + w$$

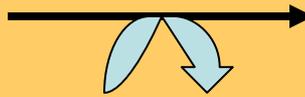
q = calor de fusión

w = trabajo de cambio de volumen

Hidrólisis del ATP

$$\Delta E = q + w$$

Estado inicial
ATP + H₂O



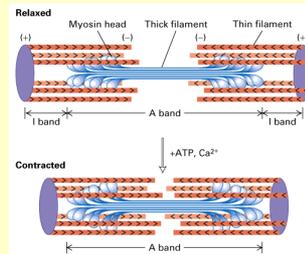
Estado final
ADP + H⁺ + P

ATP en solución



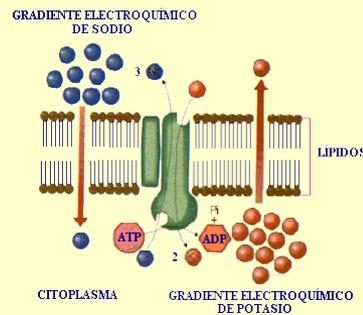
Calor

ATP + proteínas
musculares



Calor
Trabajo
de contracción

ATP + transportador



Calor
Trabajo osmótico

Estimación del cambio de energía (ΔE)

$$\Delta E = q + w$$

Para el camino “sin trabajo” $w = 0$

$$\Delta E = q$$

Imaginar un cambio de estado (solidificación del agua)

El trabajo expansivo es **inevitable**.

$$w_{\text{exp}} = -p_{\text{ext}} \Delta V$$

Por lo tanto

$$\Delta E = q - p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$q = \Delta E + p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$p_{\text{ext}} = p_{\text{sist}}$$

Diferencia de
entalpía

$$\Delta H = \Delta E + p_{\text{sist}} \Delta V$$

$$q = \Delta H$$

Estimación del cambio de energía (ΔE)

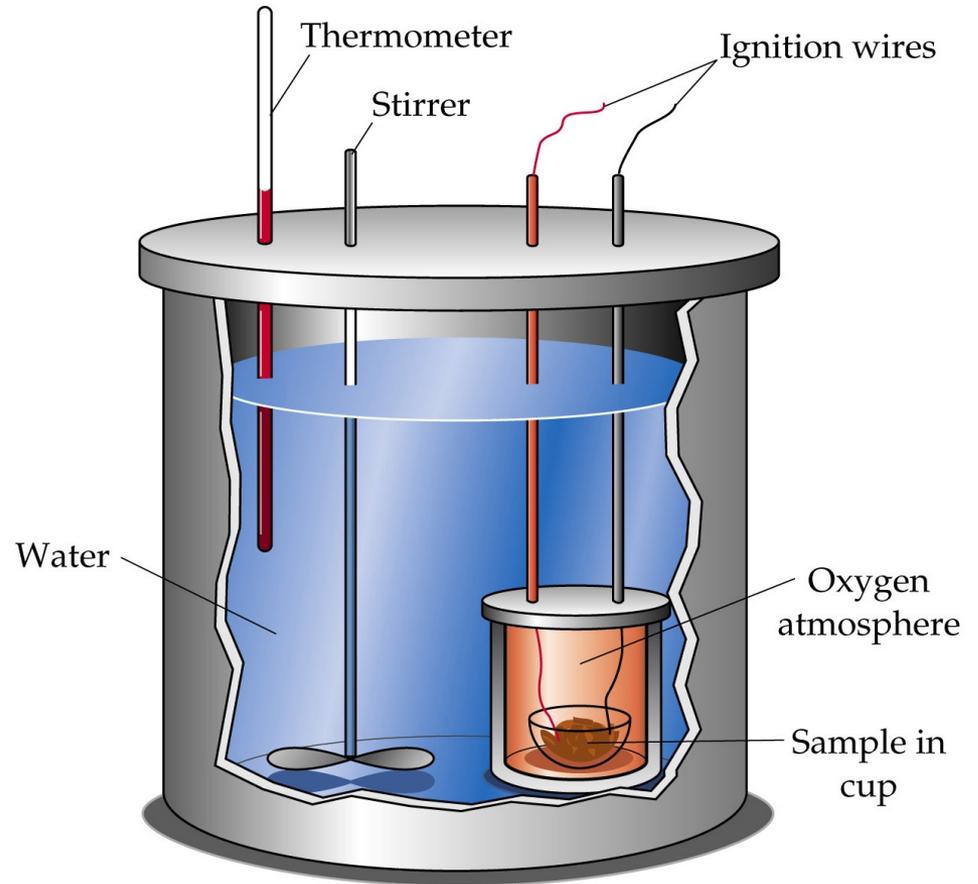
$$\Delta H = \Delta E + p \Delta V$$

Cuando el cambio de volumen es muy pequeño

$$\Delta H \approx \Delta E$$

El calor absorbido o liberado en un proceso que ocurre a presión constante y sin trabajo útil corresponde al cambio de entalpía o ΔH .

El calor intercambiado puede medirse con un calorímetro:



El calor absorbido o liberado en un proceso que ocurre a presión constante y sin trabajo útil corresponde al cambio de entalpía o ΔH .



$$\Delta H = - 802,4 \text{ kJ/mol}$$



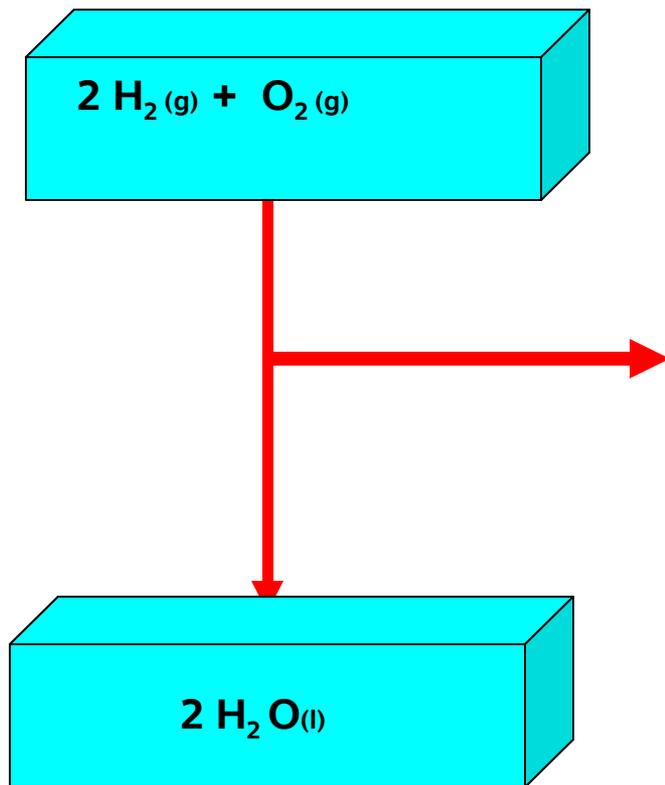
$$\Delta H = 6,01 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = 40,79 \text{ kJ/ mol}$$



$$\Delta H = - 285,6 \text{ kJ/ mol}$$



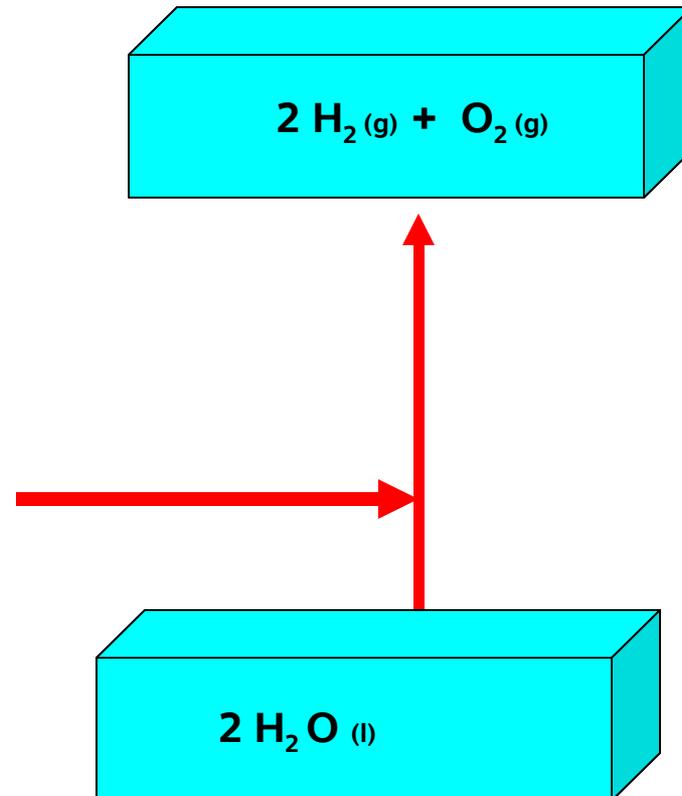
**PROCESO
EXOTERMICO**

**Calor liberado por el
sistema hacia los
alrededores**

**Como la entalpía
es una función de
estado, entonces
su cambio
depende
solamente de los
estados inicial y
final**

**PROCESO
ENDOTERMICO**

**Calor absorbido por el
sistema desde los
alrededores**



Problema 3:

Calcule cuanto calor se libera o absorbe en la reacción:



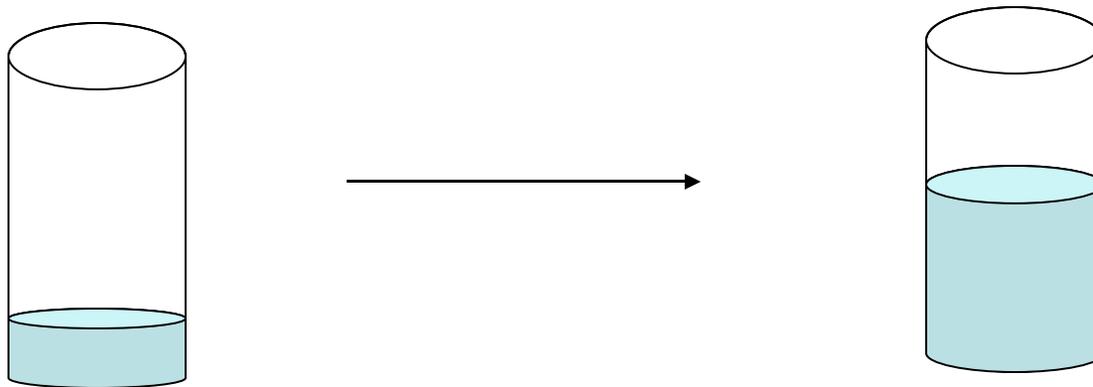
Sabiendo que:



PROBLEMA FINAL

Suponga que un gas encerrado en un cilindro metálico con una pared móvil se expande espontáneamente contra la presión atmosférica.

- ¿Qué espera que ocurra con la presión del gas?
- ¿Qué espera que ocurra con la temperatura del gas?



La presión del gas disminuye hasta hacerse igual a la presión atmosférica. Cuando las presiones se igualan el proceso se detiene.

La temperatura no cambia, pues en el estado final, el gas estará en equilibrio térmico con los alrededores

Expansión espontánea a temperatura constante (isotérmica).

- Presión disminuye
- Volumen aumenta
- Temperatura no cambia

- ¿Qué ocurre con la energía del gas?

$$\Delta E = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

La temperatura es un reflejo de la energía cinética molecular promedio y por lo tanto en una expansión isotérmica **la energía del sistema se mantiene constante.**

$$\Delta E = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

Expansión espontánea a temperatura constante (isotérmica).

- Presión disminuye
- Volumen aumenta
- Temperatura no cambia
- Energía no cambia

¿Fluye calor a través de los límites del sistema?

$$\Delta E = q + w$$

- Energía no cambia
- Se realiza trabajo

$$\Delta E = 0$$

$$q = -w$$

En la expansión isotérmica se realiza trabajo y se absorbe calor

Suponga ahora que el cilindro está hecho de un material que no deja pasar el calor.

¿Que ocurre con la presión y el volumen?

¿Qué ocurre con la energía?

¿Qué ocurre con la temperatura?

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