

Selectividad

## The 3 laws of thermodynamics

1. **Energy can never be created or destroyed.**

$$\Delta U = q + w$$

2. **The total entropy of the UNIVERSE (= system plus surroundings) MUST INCREASE in every spontaneous process.**

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} > 0$$

3. **The entropy (S) of a pure, perfectly crystalline compound at T = 0 K is ZERO. (no disorder)**

$$S_{T=0} = 0 \text{ (perfect xll)}$$

**State functions** - Such as V, T, H, S and G are specific values for a defined system. Any change in a functions of state is independent of the route taken.

Any change in a state function is independent of the route taken to get there.

Thermodynamic systems are ones in which we consider energy changes in physical or chemical systems. The function of thermodynamic state are:

- U = Internal energy
- H = Enthalpy
- S = Entropy
- G = Gibbs Energy

Processes in a thermodynamic system can take place in different conditions:

- Isothermic (isotérmicos) - no change in temperature ( $\Delta T = 0$ )
- Adiabatic (adiabáticos) - no interchange of heat energy ( $Q = 0$ )
- Isochoric (isocoros) - no change in volume ( $\Delta V = 0$ )
- Isobaric (isobáricos) - no change in pressure ( $\Delta p = 0$ )

~~Endothermic (endotérmicos)~~  
~~Exothermic (exotérmicos)~~

Internal energy, U, is the total kinetic and potential energy in a system. As energy cannot be created or destroyed we express  $\Delta U$  as:

$$\Delta U = Q + W \leftarrow \text{work}$$

The change is equal to the sum of heat interchange and work done on (or by) the system on the surrounding.

Heat, Q - The 2 ways we can calculate heat experimentally:

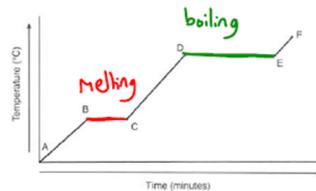
$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

or if there is a change of state (when T is not changing)

$$Q = m \cdot \lambda$$

latent heat

$\lambda$  is the "latent heat change of state" (J/kg) and gives the energy required/released to change the state of a kg of a substance from a specific state to another at the same temperature.



Energy absorbed by a system (endothermic) -->  $Q = +$

Energy released by a system (exothermic) -->  $Q = -$

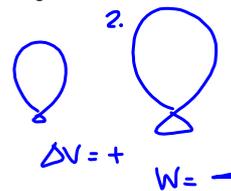
Work, W, in thermodynamics is considered in terms of gas production.

Work done on the environment --> expansion or creation of a gas

Work done by the environment --> compression of a gas

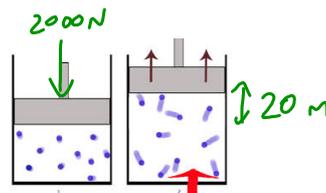
$$W = -p \cdot \Delta V$$

p = exterior pressure (Pa)



Internal energy will increase when W is a + value caused by a - volume change (the environment is doing work on the system)

SI units of work = Pa m<sup>3</sup> but 1 Pa m<sup>3</sup> is said to = 1 J



Selectividad - Some selectividad questions give work examples using pistons where the downwards force and displacement of the piston is given.

$$W = -F_{\text{ext}} \cdot \Delta x$$

x = displacement of piston

Applying the First Law of Thermodynamics in different conditions



$$\Delta U = Q + W$$

**Isothermic** (isotérmicos)  $\Delta T = 0$  so  $\Delta U = 0$   
 (With an ideal gas) therefore  $0 = Q + W$   
 \* Conclusion  $Q = -W$

As there are no IMF's in an ideal gases, if there is no change in T then there will be no change in U.

**Adiabatic** (adiabáticos)  $Q = 0$  so  $\Delta U = 0 + W$   
 \* Conclusion  $\Delta U = W$

**Isochoric** (isocoros)  $\Delta V = 0$  so  $W = 0$   
 Conclusion  $\Delta U = Q_v$  (constant volume)

$$W = -p \cdot \Delta V$$

**Isobaric** (isobáricos)  $\Delta p = 0$  so  $W = -p \cdot \Delta V$   
 therefore  $\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$   
 or  $Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$

$$\Delta U = Q + W$$

Note: The heat change at constant pressure ( $Q_p$ ) is actually our definition of enthalpy.

As  $Q_p$  is the definition of enthalpy  $\rightarrow \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$

$$PV = nRT$$

We can further simplify the  $p \cdot \Delta V$  part to  $\Delta n \cdot R \cdot T$  as the change in volume is directly proportional to the change in number of moles. Therefore we can express it as:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Key equations to remember

$$\Delta U = Q + W$$

Isothermic system  $\rightarrow \Delta U = 0$  so  $Q = -W$

Adiabatic system  $\rightarrow Q = 0$  so  $\Delta U = W$

Isochoric system  $\rightarrow W = 0$  so  $\Delta U = Q_v$

Isobaric system  $\rightarrow \Delta H = Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$

Combination of  $Q_v$  and  $Q_p$

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V$$

equivalent to

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

1. Calcula el trabajo realizado cuando se comprime un gas desde un volumen de 5,0 dm<sup>3</sup> hasta un volumen de 1,0 dm<sup>3</sup>, a una presión constante de 10<sup>5</sup> Pa.  
Interpreta el resultado obtenido.

A partir de la expresión del trabajo efectuado sobre el sistema, y sustituyendo los datos del enunciado, se obtiene un valor de 400 J.

$$W = -P_{ext} \cdot \Delta V = -10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (1,0 - 5,0) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 400 \text{ J}$$

El trabajo realizado sobre el sistema es una medida de la energía transmitida. El signo positivo indica que aumenta la energía interna del sistema.



4. En cuanto a la energía interna de un sistema: (Selecciona la respuesta válida).
- Su variación en el transcurso de una transformación depende del camino seguido en la transformación.
  - Es igual al calor máximo que puede dar el sistema.
  - Corresponde a la energía potencial de las moléculas del sistema.
  - Solo podemos conocer su variación en el transcurso de un proceso y nunca su valor absoluto.

*State function*

(Cataluña, 2007)

- Falso. Es una función de estado y, por tanto, no depende del camino seguido.
- Falso. Es igual a la suma del trabajo y del calor intercambiado.
- Falso. Comprende todas las energías de los componentes del sistema, no solo la potencial.
- Verdadero. Solo se puede determinar sus variaciones a partir de otras magnitudes, como el trabajo y el calor.



5. A presión constante tienen lugar las siguientes transformaciones:

- Hg (l) → Hg (g)
- 3 O<sub>2</sub> (g) → 2 O<sub>3</sub> (g)
- H<sub>2</sub> (g) + F<sub>2</sub> (g) → 2 HF (g)

*W = -p · ΔV*

- ¿En qué caso el sistema realiza trabajo sobre el entorno?  
¿En cuál lo realiza el entorno sobre el sistema?  
¿En cuál no se realiza trabajo?

La variación en el número de moles gaseosos (Δn) entre productos y reactivos, indica que:

- Para la primera reacción: Δn = 1; tiene lugar una expansión o aumento del volumen en el sistema y, por tanto, el sistema realiza trabajo sobre el entorno. W < 0.
- Para la segunda reacción: Δn = -1; se produce una disminución de volumen del sistema, que se manifiesta por una compresión del mismo; en este caso, el entorno realiza trabajo sobre el sistema. W > 0.
- En la tercera reacción: Δn = 0; no hay variación en el número de moles de gas ni en el volumen del sistema. Por tanto, ni se expande ni se comprime, no se realiza trabajo. W = 0.



6. Responde a las siguientes cuestiones:

- a) Calentamos el gas de un cilindro metálico vertical dotado de un pistón de 3 kN de peso y el pistón se desplaza 20 cm. Considerando que el calor absorbido por el gas ha sido de 40 J, calcule la variación de energía interna del gas.



- ¿Qué significado físico tiene la energía interna de un sistema?
- ¿Qué significa que la energía interna es una función de estado?
- ¿Se puede determinar la energía interna de un sistema? Razone la respuesta.

*W = -F<sub>ext</sub> · Δx*  
*(N) (m)*

(Cataluña, 2007)

- a) El primer principio de la termodinámica establece que la variación de energía interna del sistema es la suma del calor absorbido y el trabajo realizado por el sistema.

$$\Delta U = Q + W$$

Primero se calcula el trabajo de expansión:

$$W = -F_{ext} \cdot \Delta x = -3000 \text{ N} \cdot 0,2 \text{ m} = -600 \text{ J}$$

Teniendo en cuenta que el calor absorbido es de 40 J: Q = 40 J.

Sustituyendo ambos valores:

$$\Delta U = 40 \text{ J} - 600 \text{ J} = -560 \text{ J}$$

Como resultado, la energía interna del sistema disminuye en 560 J.

- La energía interna incluye todas las formas de energía que tiene un sistema, y se puede considerar como la suma de las energías potencial y cinética de las moléculas que forman el sistema.
- Las funciones de estado solo dependen del estado inicial y final de una transformación, siendo independiente del camino seguido.
- No se pueden determinar los valores absolutos de la energía interna de un sistema. Pero sí es posible determinar experimentalmente las variaciones de energía interna cuando el sistema experimenta una transformación.

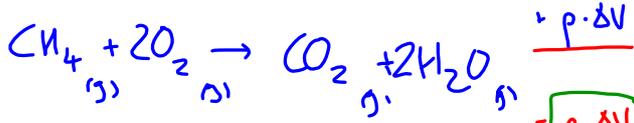


7. Escribe una reacción química para la que el calor de reacción a volumen constante sea igual que el calor de reacción a presión constante.  $Q_v = \Delta U$

Suponiendo un comportamiento ideal, el calor a presión constante se relaciona con el calor a volumen constante a partir de la ecuación:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$Q_p = \Delta U + \Delta nRT$



$p \cdot \Delta V = 0$

No change in the number of moles

8. A la temperatura de 200 °C y presión atmosférica se quema un mol de propano desprendiéndose 1700 kJ de energía calorífica:

a) Escribe ajustada la ecuación termoquímica de combustión.

b) Calcula la variación de energía interna del proceso.

a) Ecuación química ajustada:

$$C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$$

9. ¿Qué significado tienen los siguientes datos? Escribe las ecuaciones termoquímicas correspondientes a cada apartado.

a)  $\Delta H_f^\circ SO_2(g) = -296,8 \text{ kJ}$

b)  $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393,5 \text{ kJ}$

c)  $\Delta H_f^\circ C_2H_2(g) = +227,5$

11. Calcule la entalpía de formación del agua utilizando energías de enlace promedio y luego calcule la energía producida en los motores de un cohete por la combustión de los 150 m<sup>3</sup> de hidrógeno de sus depósitos (200 atm y 10 °C), suponiendo un comportamiento ideal del gas.

Datos: energías de enlace promedio en kJ/mol: O=O, 498; O-H, 463; H-H, 436.

Ecuación de formación del agua:

$$2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(g)$$

La energía necesaria para romper el enlace entre átomos de hidrógeno (H-H) es de 436 kJ/mol, y corresponde a la ecuación:

$$H_2(g) \rightarrow H(g) + H(g); \Delta H = 436 \text{ kJ/mol}$$

La energía necesaria para romper el enlace entre átomos de oxígeno (O=O) es de 498 kJ/mol, según la ecuación:

$$O_2(g) \rightarrow O(g) + O(g); \Delta H = 498 \text{ kJ/mol}$$

A partir de la ecuación ajustada se observa que se rompen dos enlaces H-H y un enlace O=O, y se forman cuatro enlaces O-H.

$$\Delta H_f^\circ = \Sigma (\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma (\text{energía de enlaces formados})$$

Sustituyendo los datos de las energías de enlace:

$$\Delta H_f^\circ = (2 \cdot 436 \text{ kJ} + 1 \cdot 498 \text{ kJ}) - (4 \cdot 463 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_f^\circ = 1370 \text{ kJ} - 1852 \text{ kJ} = -482 \text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, este valor corresponde a la entalpía de formación de dos moles de agua; por tanto, para la formación de un mol de agua:

$$\Delta H_f^\circ = -241 \text{ kJ/mol}$$

Suponiendo un comportamiento ideal del hidrógeno, se calcula el número de moles contenidos en 150 m<sup>3</sup> a 200 atm y temperatura de 10 °C. Para ello previamente se expresan los 150 m<sup>3</sup> en litros, y la temperatura, en kelvin:

$$150 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ L}; T = 273 + 10 = 283 \text{ K}$$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{200 \text{ atm} \cdot 1,5 \cdot 10^5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 283 \text{ K}} \rightarrow$$

$$\rightarrow n = 1,3 \cdot 10^6 \text{ moles de hidrógeno}$$

A partir de la energía liberada por cada mol de agua formada (241 kJ/mol) se obtiene la cantidad total de energía desprendida:

$$Q = -241 \text{ kJ/mol} \cdot 1,3 \cdot 10^6 \text{ mol} = -3,13 \cdot 10^8 \text{ kJ}$$

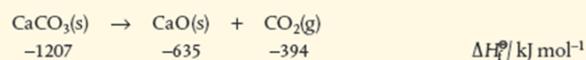
**Worked example**

Calculate  $\Delta G_{\text{reaction}}$  at 298 K for the thermal decomposition of calcium carbonate from the following data.

Compound	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207	+92.9
$\text{CaO}(\text{s})$	-635	+39.7
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394	+214

**Solution**

First calculate  $\Delta H_{\text{reaction}}$ . Write the chemical equation with the  $\Delta H_f^\ominus$  values in the appropriate places.



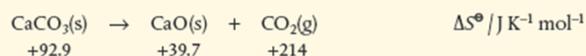
Using the equation

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reaction}}^\ominus &= \sum \Delta H_f^\ominus(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\ominus(\text{reactants}) \\ &= (-635 + -394) - (-1207) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= +178 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Now calculate the standard entropy change of reaction. As always predict whether the value is positive or negative.

One mole of solid is converted to one mole of solid and one mole of gas. There is an increase in disorder and an increase in entropy.  $\Delta S_{\text{reaction}}^\ominus$  is positive.

And now do the calculation:



Using the equation:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{reaction}}^\ominus &= \sum S^\ominus(\text{products}) - \sum S^\ominus(\text{reactants}) \\ &= (39.7 + 214) - (+92.9) \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\ &= +160.8 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Now calculate the change in Gibbs free energy of the reaction.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reaction}} &= \Delta H_{\text{reaction}}^\ominus - T\Delta S_{\text{reaction}}^\ominus \\ &= +178 - (298 \times 160.8 \times 10^{-3}) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= +130 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Note as the temperature is 298 K this value agrees with that calculated in the previous exercise using free energy of formation data.

