FISICOQUÍMICA

Tecnólogo Químico

Unidad Temática 3

FISICOQUÍMICA: PROGRAMA

PRIMER SEMESTRE (16 SEMANAS)

1.- Los estados de la materia: gases
2.- Los estados de la materia: líquidos
3.- Variaciones de energía en los procesos
4.- El sentido de los procesos
5.- La función energía libre
6.- Equilibrio físico: sustancias puras
7.- Equilibrio físico: soluciones

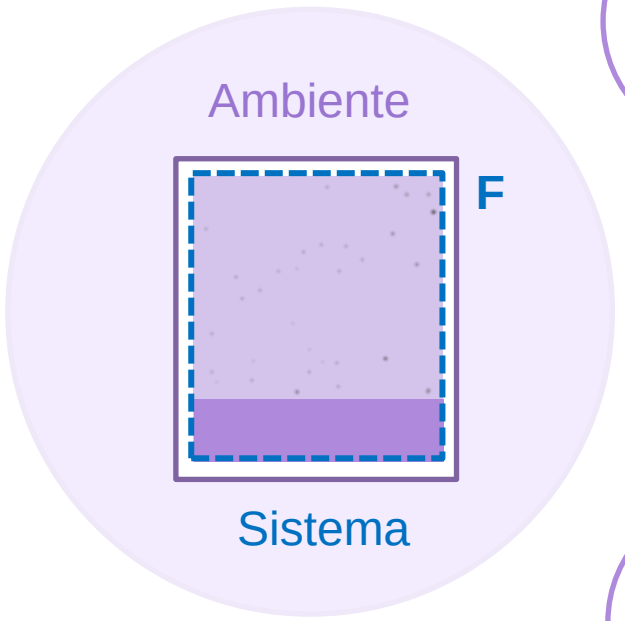
SEGUNDO SEMESTRE (16 SEMANAS)

8.- Equilibrio químico
9.- Electroquímica: fenómenos de transporte
10.- Electroquímica: pares galvánicos.
11.- Cinética química: rapidez de reacción
12.- Cinética química: influencia de la temperatura
13.- Cinética química: catálisis

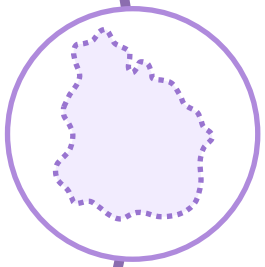
Termodinámica

- ✓ Ciencia de la utilización y conversión de la energía
- ✓ Se basa en leyes que imponen restricciones sobre las transferencias de energía en la naturaleza
- ✓ Las leyes tienen una base experimental. Primera y segunda ley de la termodinámica
- ✓ Dos enfoques:
  - Termodinámica clásica
  - Termodinámica estadística

Definiciones



Un **sistema termodinámico** es aquella parte del universo físico cuyas propiedades se están investigando. (J. A Beattie, *Lectures on Elementary Chemical Thermodynamics*)



El sistema está confinado a un lugar definido en el espacio por la **frontera** que lo separa del resto del universo (medio exterior) (J. A Beattie, *Lectures on Elementary Chemical Thermodynamics*)

Un sistema se encuentra en un estado o condición **definido**, cuando todas sus propiedades tienen valores definidos. *(Fisicoquímica, Gilbert W. Castellan, 2da Edición)*

Por lo tanto el estado del sistema se describe especificando los valores de algunas o todas sus propiedades (temperatura, presión, masa, volumen, densidad, viscosidad, etc)

Alcances

$$A_{(ac)} \rightleftarrows B_{(ac)} + C_{(ac)}$$

- ✓ Estados de equilibrio de sistemas
- ✓ Cambios de estado de equilibrio de sistemas
- ✓ Sentido en que se dan los cambios (criterios de espontaneidad)

Limitaciones

- ✓ Tiempo que dura el proceso
- ✓ Mecanismo del proceso

Ej.:

$$C_{(diamante)} \Rightarrow C_{(grafito)}$$

Lento

DEFINICIONES

Sistema: Porción del universo objeto de estudio.

Ambiente: Resto del universo, separado del sistema por una superficie real o imaginaria (frontera)

Sistema

- **Abierto:** intercambia masa y energía con el ambiente.

- **Cerrado:** no intercambia masa con el ambiente.

- **Aislado:** no intercambia ni masa ni energía (no hay interacción entre sistema y ambiente).

- **Aislado térmicamente:** no intercambia calor con el ambiente.

DEFINICIONES

Propiedad: característica medible de un sistema (m, V, P, T, índice de refracción, densidad, viscosidad, concentración, tensión superficial).

Propiedad intensiva: su valor es independiente de la masa considerada del Sistema.

Propiedad extensiva: su valor depende de la masa considerada del sistema.

Sistema homogéneo: propiedades intensivas iguales en todos sus puntos o varían en forma continua.

Sistema heterogéneo: propiedades intensivas varían en forma discontinua.

Fase: conjunto de puntos para los que las propiedades intensivas son constantes o varían en forma continua.

DEFINICIONES

Estado de un sistema: conjunto de propiedades del mismo

Variables de estado: propiedades elegidas como independientes, para un sistema dado

Funciones de estado: resto de las propiedades, dependientes de las variables de estado

Cambio de estado de un sistema: ocurre si cambian sus propiedades. Hay un estado inicial y un estado final

Proceso o transformación: variación de las propiedades del sistema

Equilibrio termodinámico: Estado estacionario de un sistema aislado, implica: equilibrio térmico, químico y mecánico.

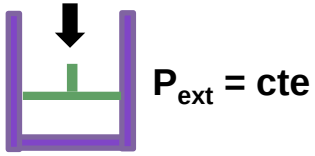
DEFINICIONES

Trayectoria o camino: es el conjunto de todos los estados intermedios por los que pasó el sistema en un proceso dado

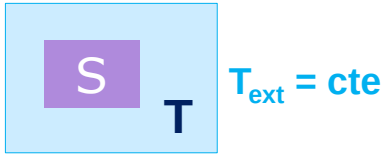
PROCESOS

- ✓ Cíclicos: estado inicial = estado final

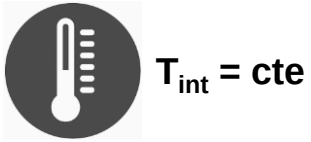
- ✓ Isóbaros: presión exterior constante



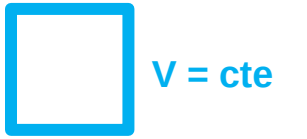
- ✓ Monotermos: temperatura exterior constante



- ✓ Isotermos: temperatura interior constante



- ✓ Isócoros: volumen constante



CALOR

Toda energía que:

fluye a través de la frontera de un sistema, durante un cambio de estado, **en virtud de una diferencia de temperatura** entre el sistema y el ambiente, **desde** el punto de mayor temperatura al punto de menor temperatura.

Temperatura elevada ≠ calor

Algunos efectos asociados con el calor: cambio de temperatura, cambios de estado de agregación, reacciones químicas.

MEDIDA DE CALOR

- Valor de Q = masa de agua líquida que cambia en un grado su temperatura de partida, a una dada temperatura y presión.
- Unidades de Q: 1 caloría = es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua desde 14,5 °C a 15,5°C.
- **Signo: por convención**
  - Q > 0: masa de agua en el ambiente se enfría y/o masa de agua en el sistema se calienta

    Fluye calor hacia sistema ($T_{ambiente} > T_{sistema}$).
  - Q < 0: caso contrario
- Función de la trayectoria
- Propiedad extensiva
- Unidades: J (= N.m = kg. m^2. s^{-2}) , cal , L.atm

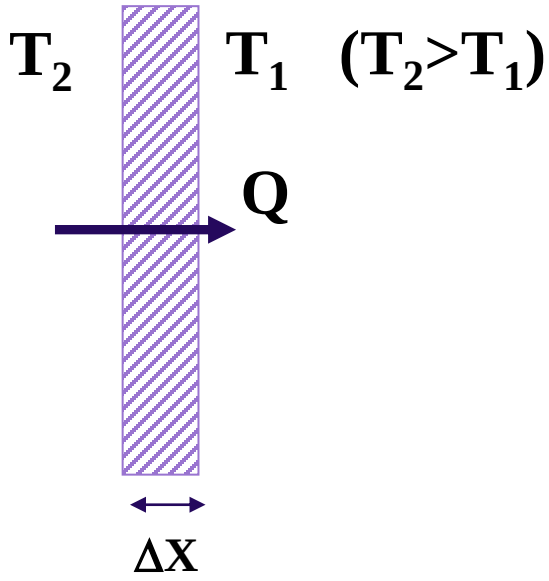
Mecanismos de transferencia de Calor

Conducción:

Transferencia de calor de una parte a otra de un cuerpo, sin desplazamiento apreciable de sus partículas constituyentes.

$$\frac{dQ}{dt} = kA\frac{\Delta T}{\Delta x}$$

k = conductividad térmica



Mecanismos de transferencia de Calor

Convección

Transferencia de calor de un punto a otro dentro de un fluido, por mezcla de una porción del fluido con otra porción del mismo.

- Convección natural: por diferencia de densidad
- Convección forzada: por medios mecánicos

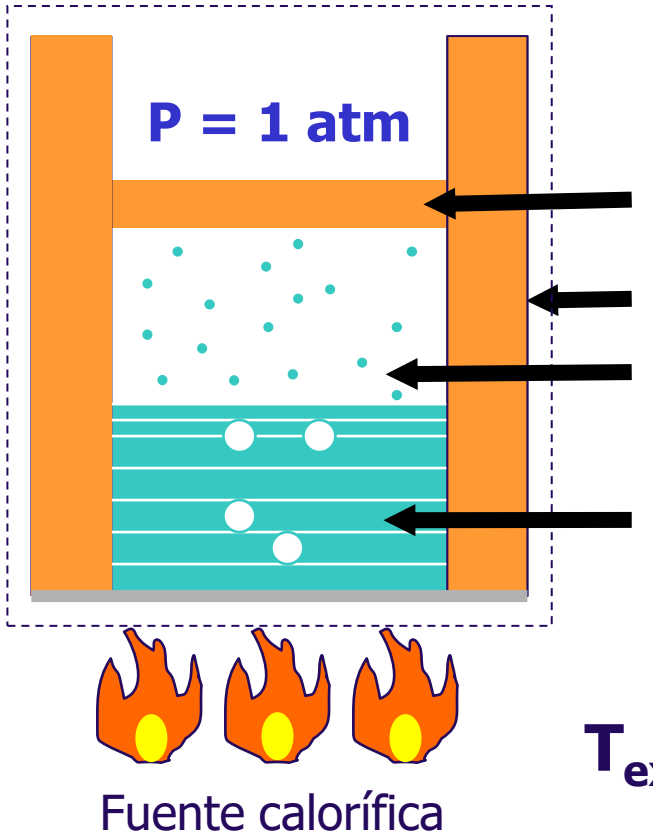
Radiación

Transferencia de calor de un cuerpo a otro que no están en contacto, mediante radiación electromagnética.

$$-\frac{dQ}{dt} = cte\left(T_1^4 - T_2^4\right)$$

Intercambio de calor sin variación de temperatura del sistema

Sistema: recipiente con agua en ebullición

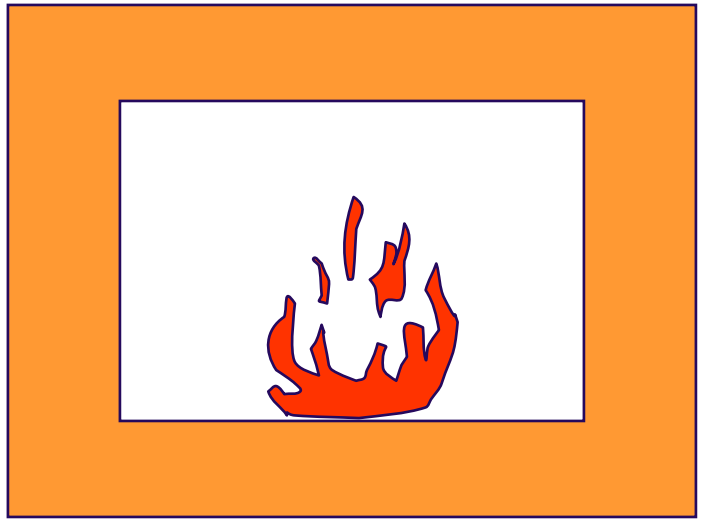


$T_{ext} > T_{agua}$

$Q > 0$

$\Delta T_{agua} = 0$

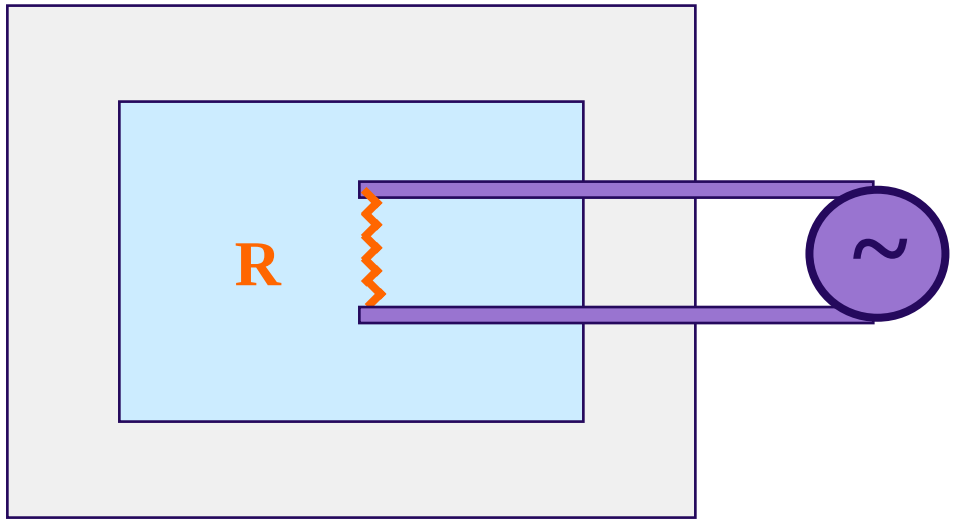
Combustión en el interior de un recipiente aislado térmicamente (Horno)



$Q = 0$

$\Delta T \neq 0$

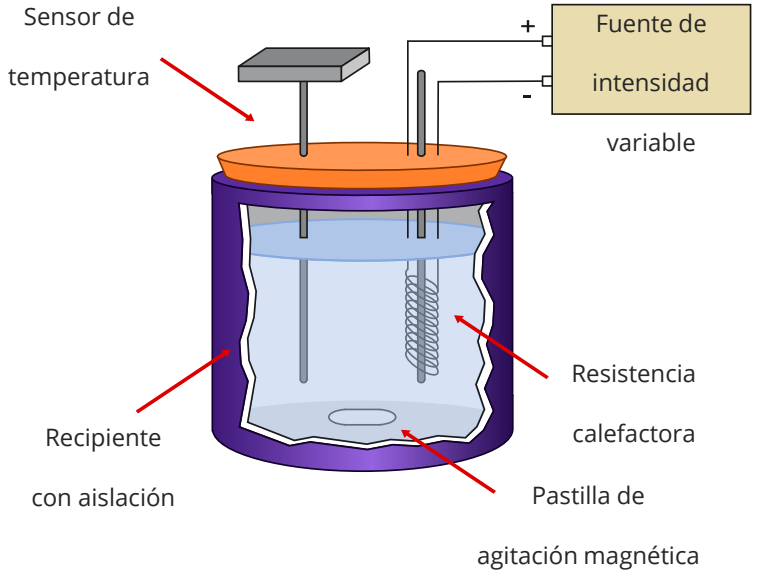
Calefacción eléctrica de un líquido (calefón)



$Q = 0$

$\Delta T > 0$

En el laboratorio

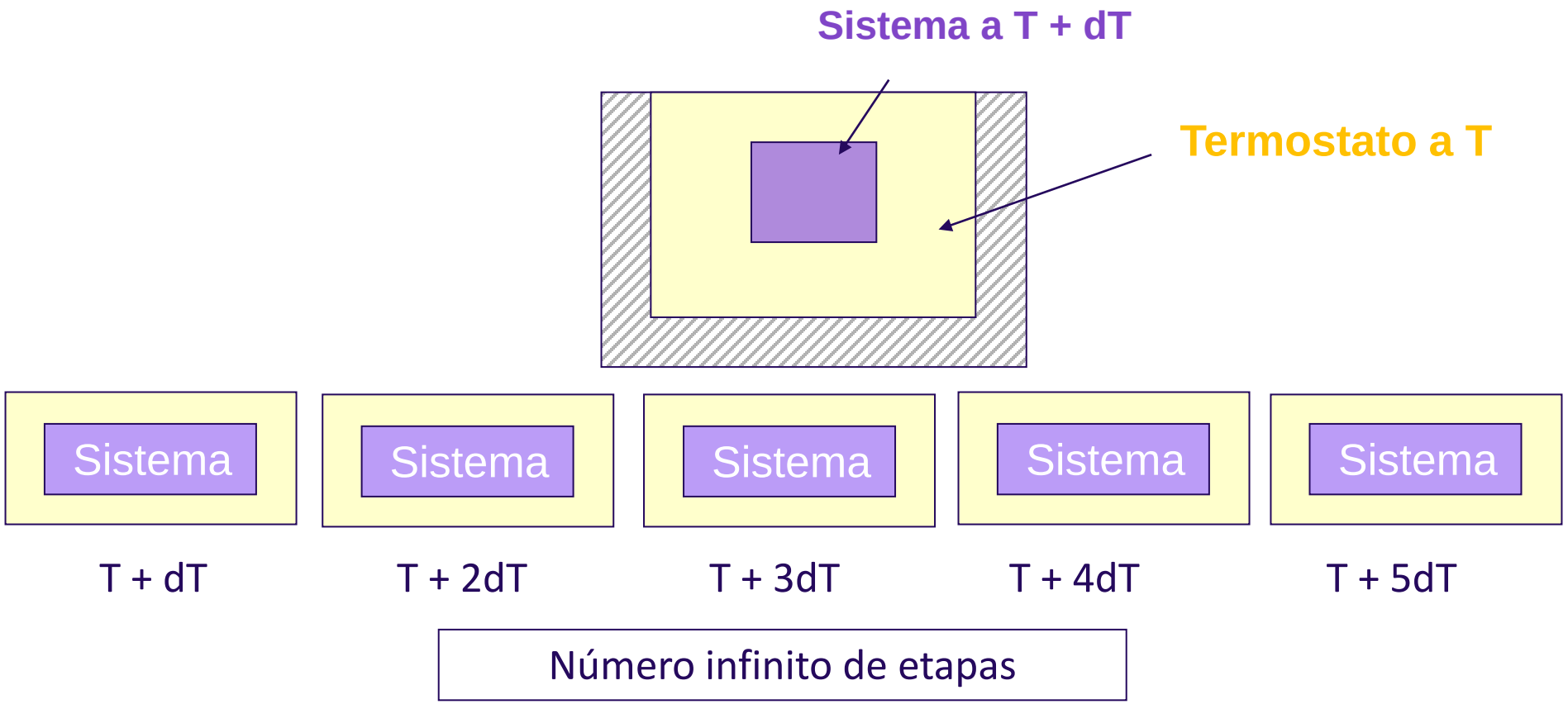


Transferencia reversible de calor

Sistema a T, en contacto con termostato (ambiente) a temperatura T + dT

Proceso reversible: cuando $dT \rightarrow 0$

$$T_{ext.} \cong T_{sist.}$$



CAPACIDAD CALORÍFICA (C)

Inercia térmica

C: Cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del sistema en un grado.

$$C = \frac{Q}{\Delta T_{sist}}$$

$$\text{Energía} = C_{sistema} \cdot \Delta T_{sistema}$$

TRABAJO

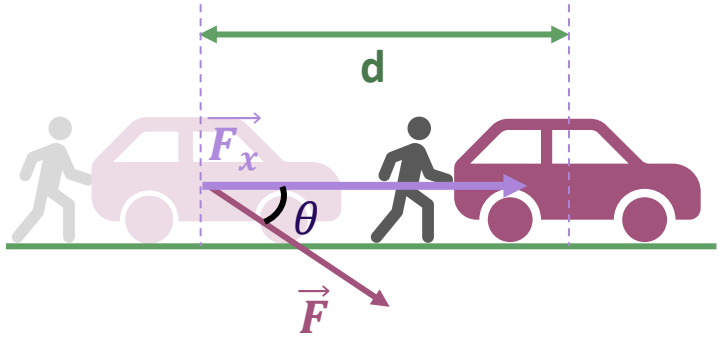
- ✓ Toda **energía** que:

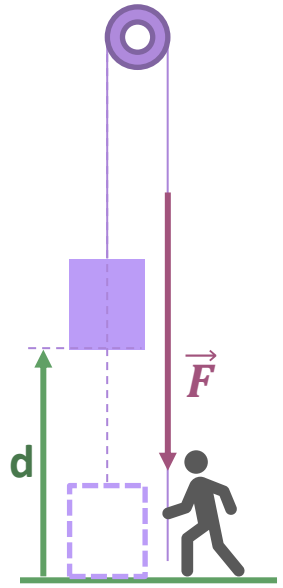
  fluye a través de la frontera de un sistema, **durante un cambio de estado**, y que es completamente convertible en el cambio de altura de una pesa en los alrededores.

- ✓ Valor: W = m.g.h (pesa)

- ✓ Signo: por convención
  - W < 0: si la pesa sube
  - W > 0: si la pesa baja
  - Unidades: J (= N.m = kg. m^2. s^{-2})

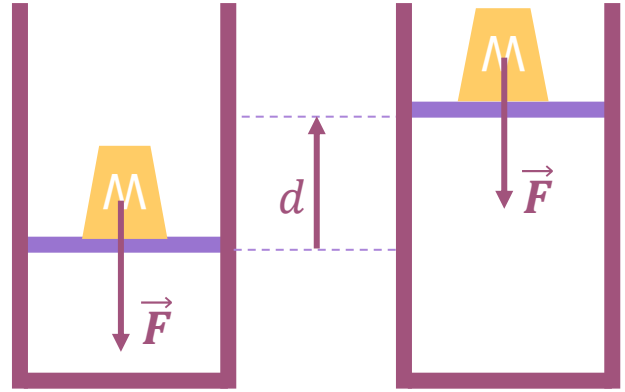
$$W = F \cdot d \cdot \cos\theta$$





$W = F \cdot d \cdot (-1)$

W < 0: si la pesa sube



$W = F \cdot d \cdot (-1)$

TRABAJO

✓ Toda **energía** que:

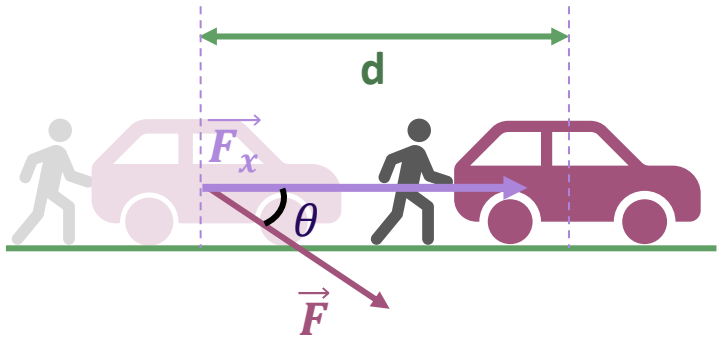
fluye a través de la frontera de un sistema, **durante un cambio de estado**, y que es completamente convertible en el cambio de altura de una pesa en los alrededores.

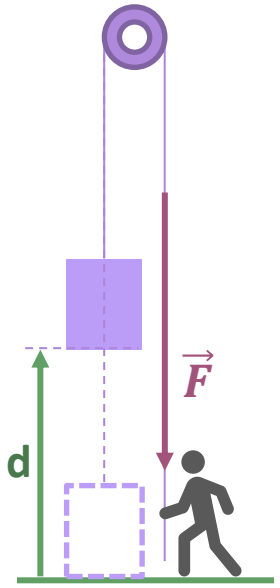
✓ Valor: W = m.g.h (pesa)

✓ Signo: por convención

- W < 0: si la pesa sube
- W > 0: si la pesa baja
- Unidades: J (= N.m = kg. m^2. s^{-2})

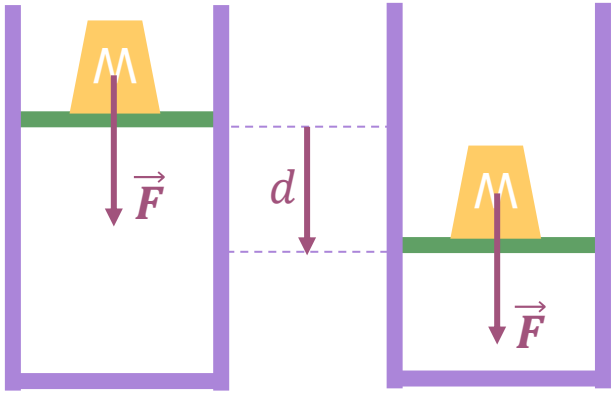
$$W = F \cdot d \cdot \cos\theta$$





$W = F \cdot d \cdot (-1)$

W > 0: si la pesa baja

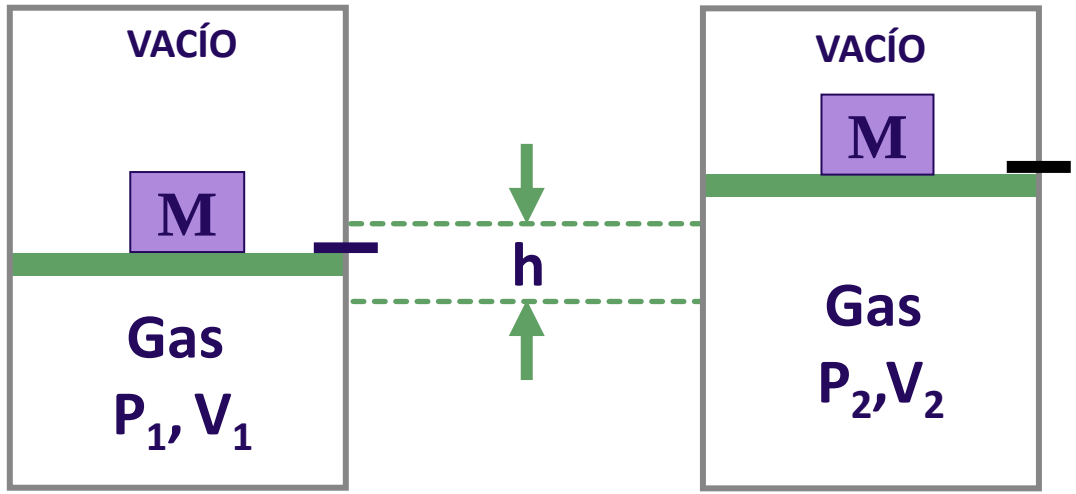


$W = F \cdot d \cdot (1)$

TRABAJO

Sistema: gas contenido en un recipiente provisto de un émbolo sin rozamiento.

Ambiente: pesa sobre el émbolo



Estado 1 Estado 2

$V_1 < V_2 \rightarrow P_2 < P_1$

Condiciones:

Para que haya expansión: $P_{op} < P_1$

Para que se alcance P_2, considerando la presencia del tope:

$0 \leq P_{op} \leq P_2$

TRABAJO

$$w = F \times h = \ mg \times h \ = mg \times \frac{A}{A} \times h = \frac{mg}{A} \times (A \times h) = P_{op} \times \Delta V$$

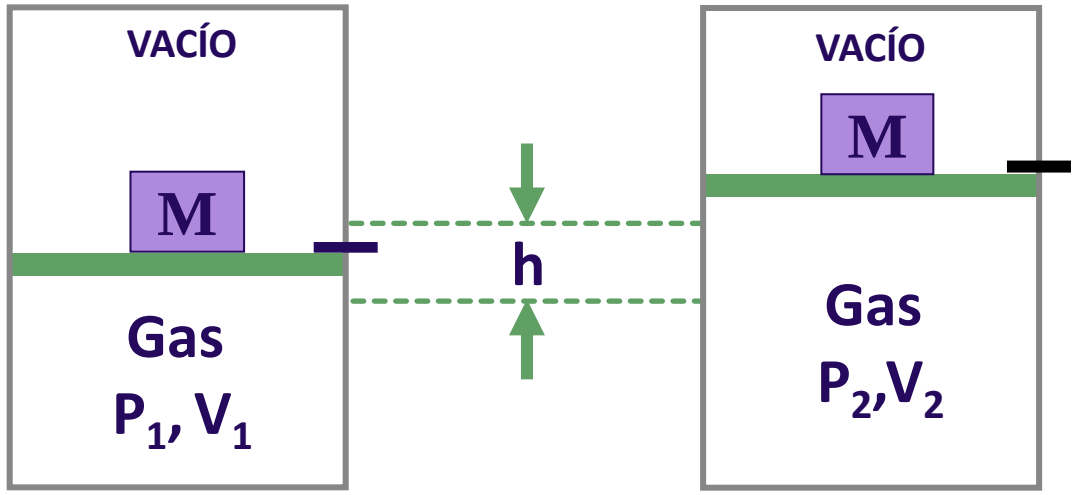
Expansión: pesa sube y $\Delta V > 0$

Compresión: pesa baja y $\Delta V < 0$

Convención: **W < 0**, **W > 0**

$$\boldsymbol{W = -P_{op} \times \Delta V}$$

TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE



Sistema: gas

Pistón sin peso ni rozamiento, de área de sección A

Presión externa u opuesta, $P_{ext} = P_{op}$

1 sola etapa

$$0 \leq P_{op} \leq P_2$$

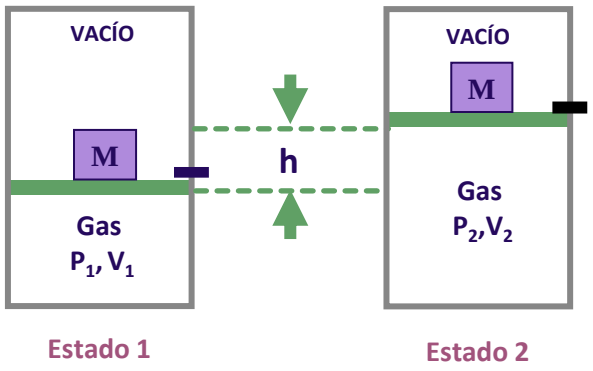
TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE

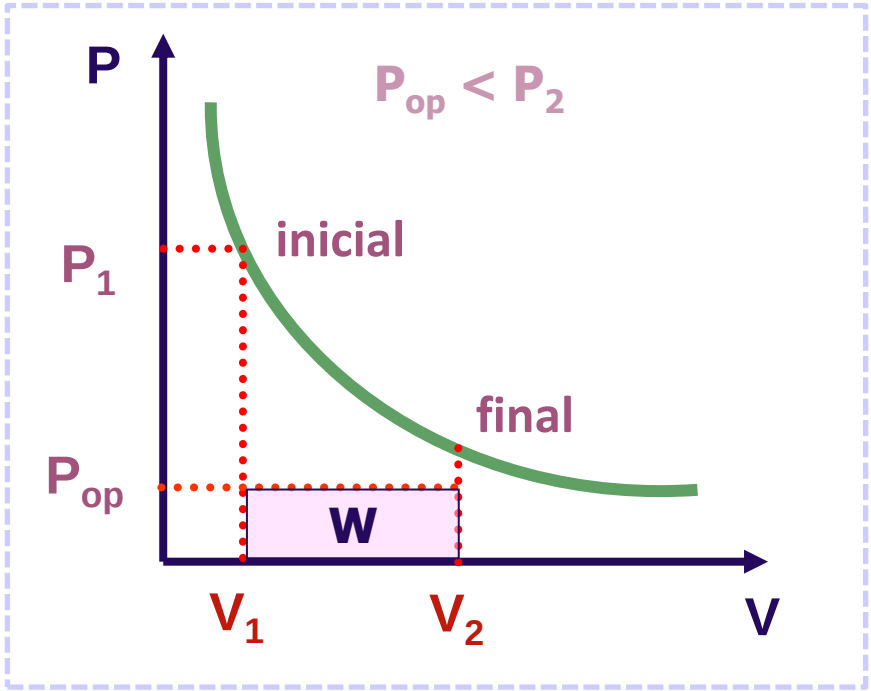
Una sola etapa:

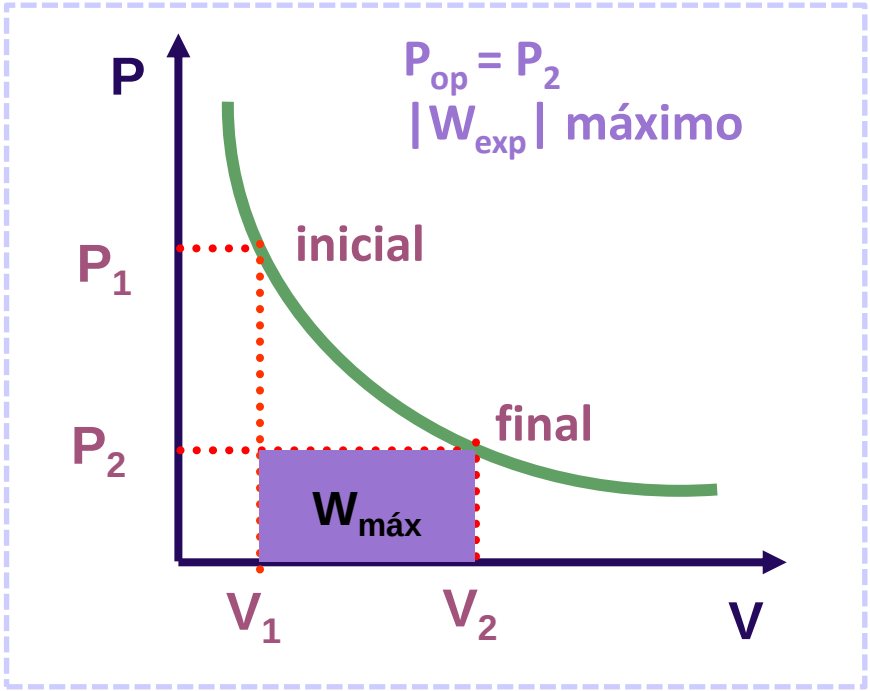
$W = - P_{op} (V_2 - V_1)$

P_{op} = cte

$W < 0$







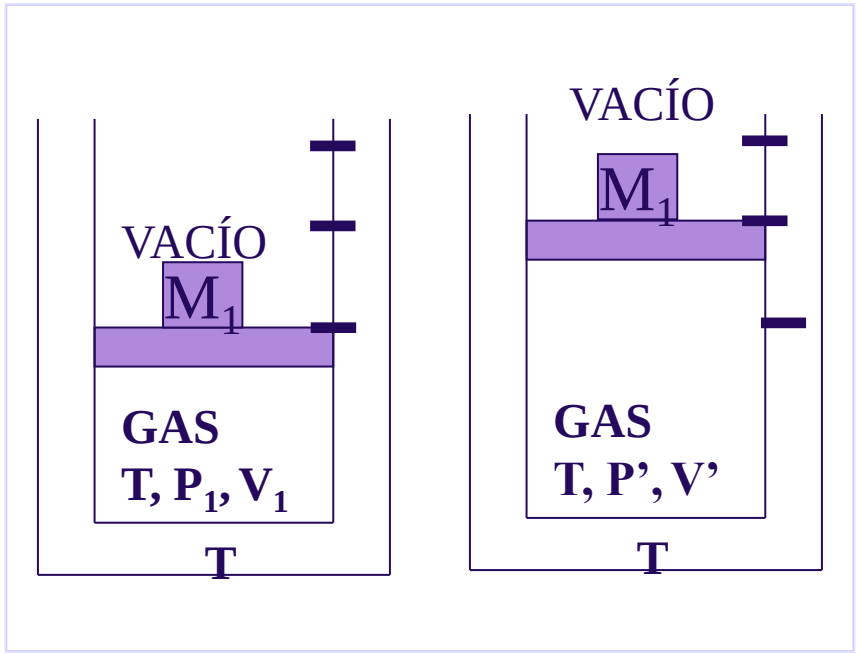
$$0 \leq P_{op} \leq P_2$$

$$0 \leq |W| \leq P_2 (V_2 - V_1)$$

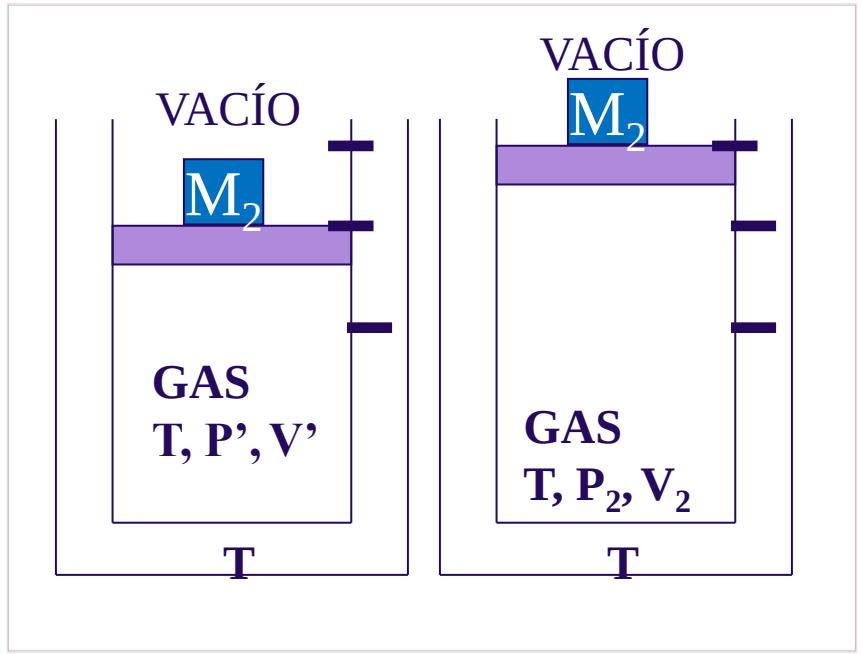
→ *W: depende del camino*

TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE

Dos etapas:



$0 \leq P_{op,I} \leq P'$



$0 \leq P_{op,\,II} \leq P_2$

Sistema: gas

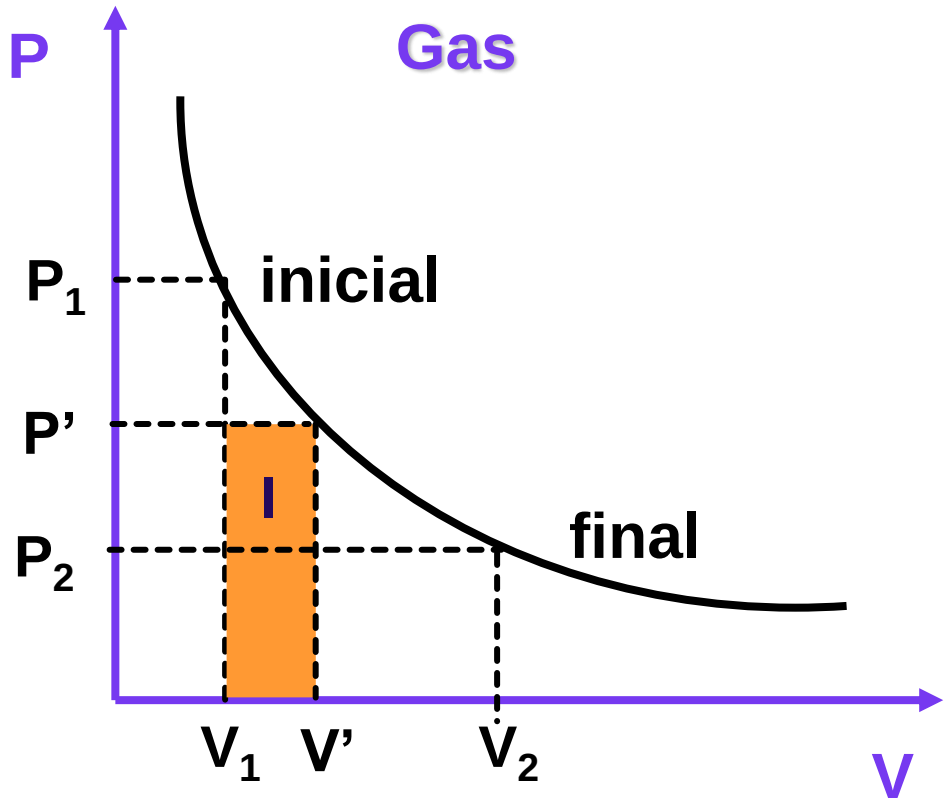
Pistón sin peso ni rozamiento, de área de sección A

Presión externa u opuesta, P_{ext} o P_{op}

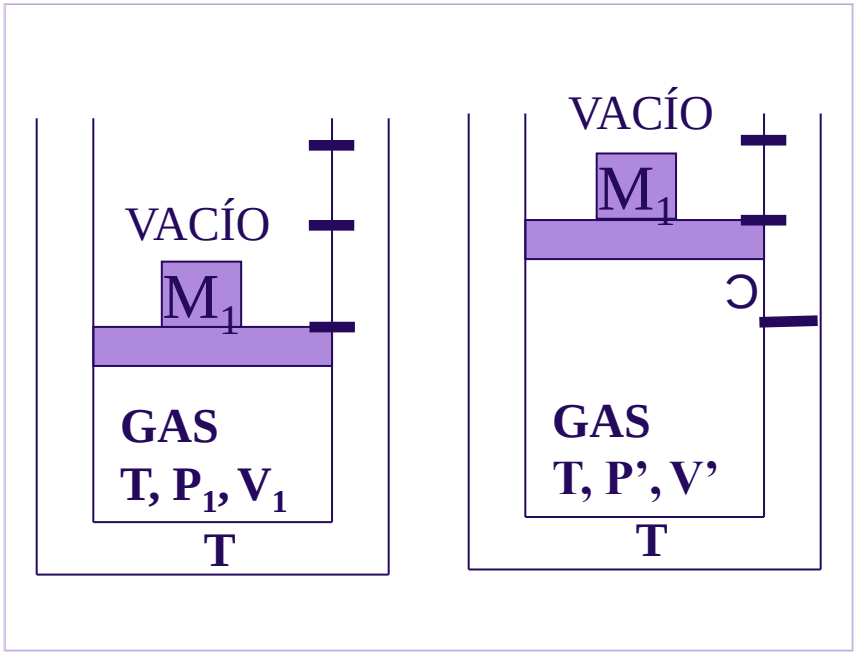
2 etapas, igual cambio de estado

TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE

Dos etapas:

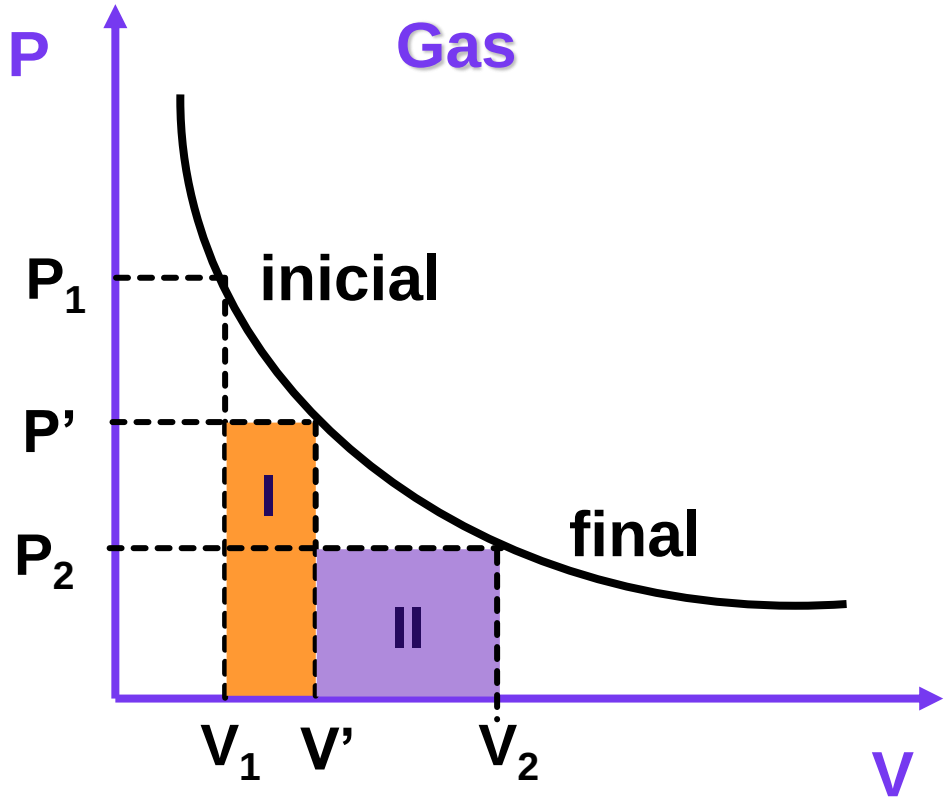


I) $0 \leq P_{op,I} \leq P'$



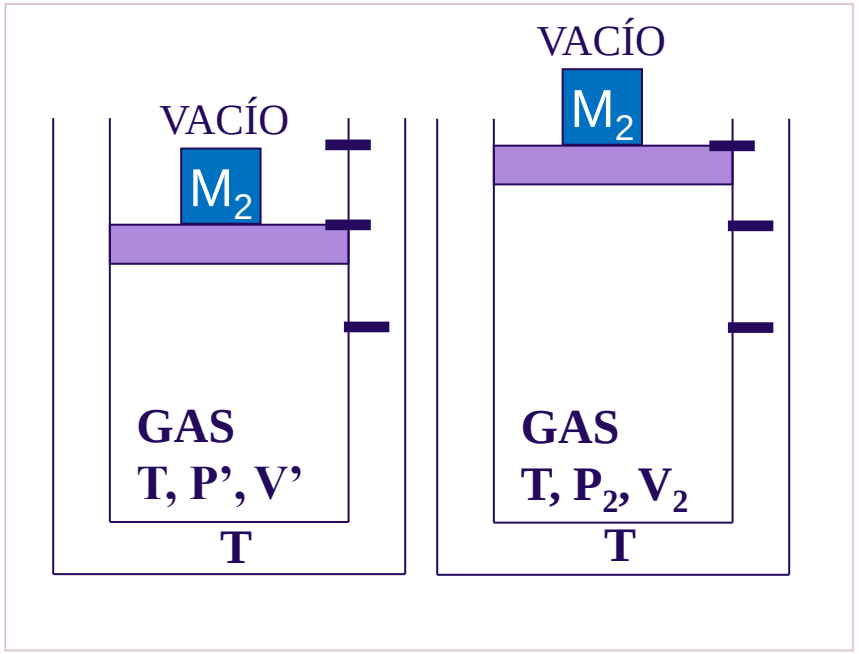
TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE

Dos etapas:



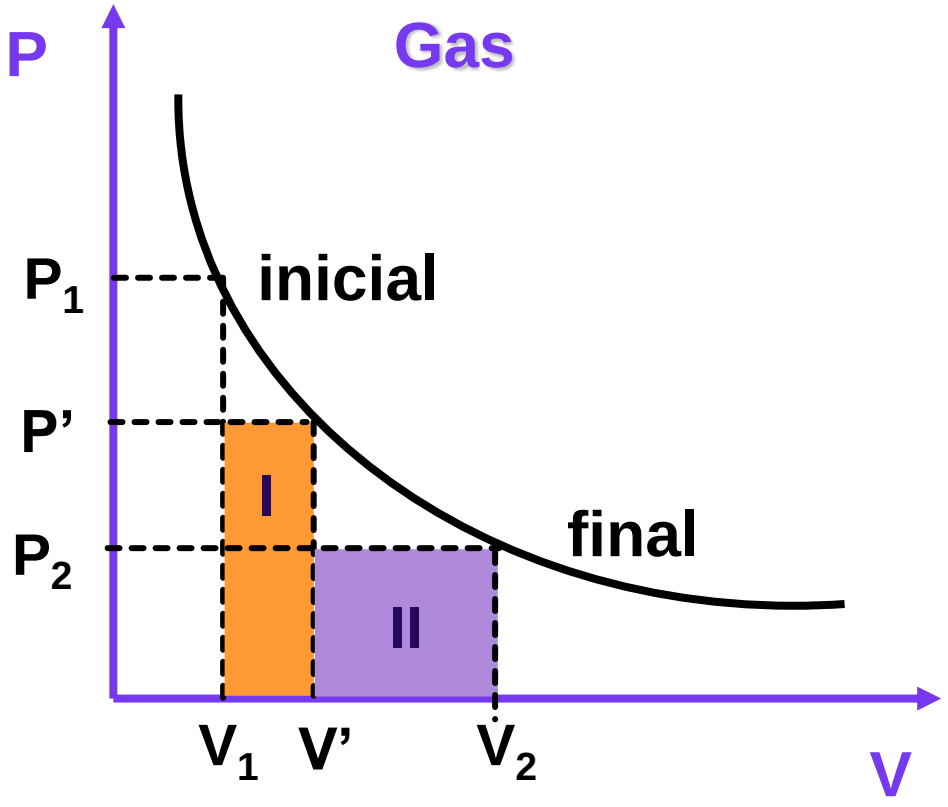
I) $0 \leq P_{op,I} \leq P'$

II) $0 \leq P_{op,II} \leq P_2$



TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE

Dos etapas:



I) $0 \leq P_{op,I} \leq P'$

II) $0 \leq P_{op,II} \leq P_2$

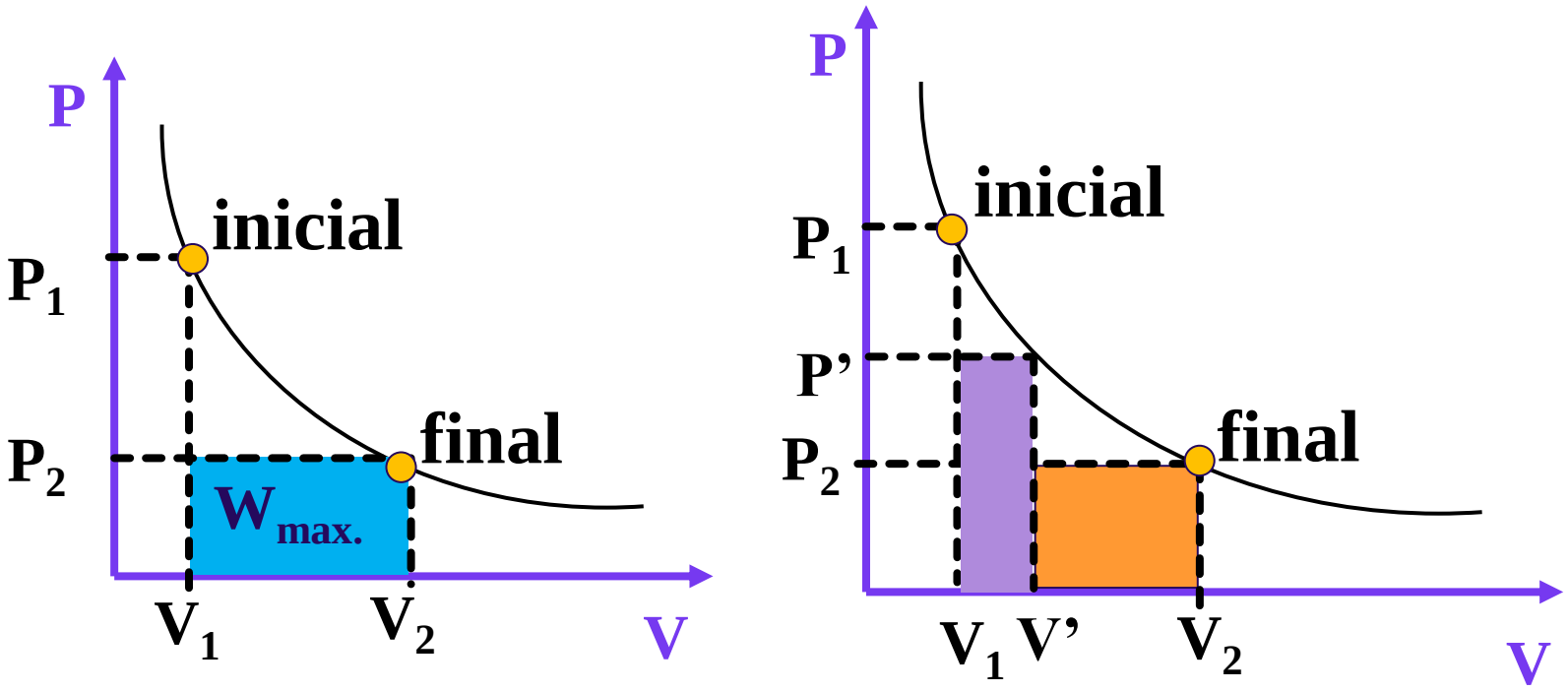
$W = W_I + W_{II}$

$W = -P_{op,I}(V'-V_1) - P_{op,II}(V_2 - V')$

TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE

Comparación entre los trabajos máximos a T_{ext} = cte
Una etapa y dos etapas

$$|W_{máx,\ 1\ etapa}| < |W_{máx,\ 2\ etapas}|$$



TRABAJO DE EXPANSIÓN A T = CTE

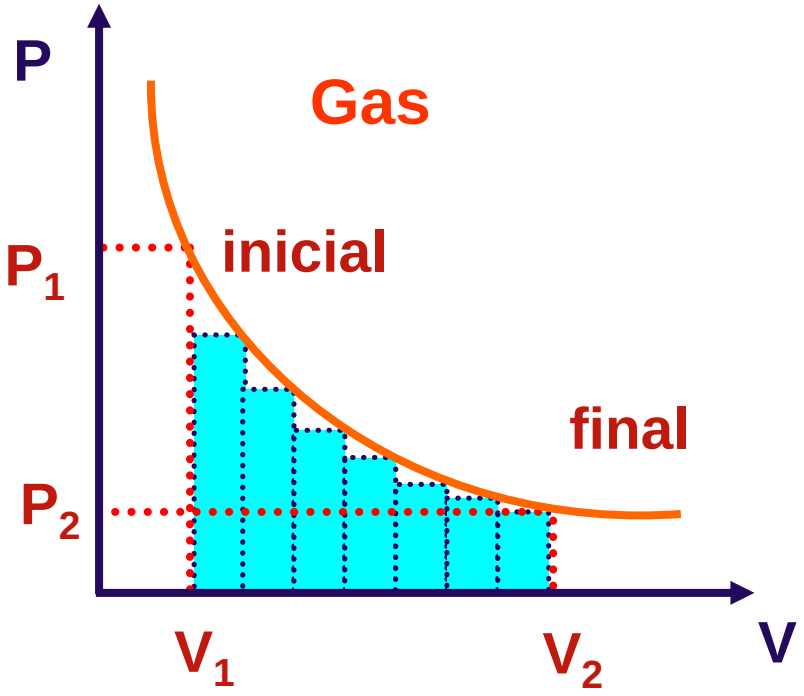
Máximo trabajo de expansión a temperatura externa constante

- En i etapas y $P_{op,i}$ = cte

$$W = -\sum_{i} \left(P_{op.i} \times \Delta V\right)$$

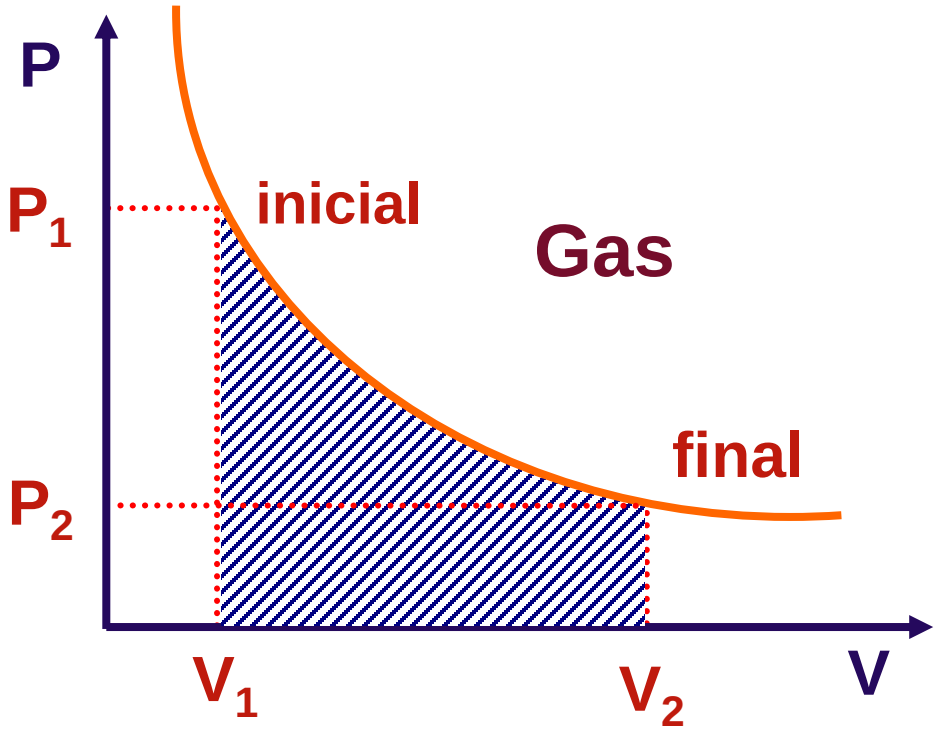
- En muchas etapas: con $P_{op} = P - \partial P$

$$W \equiv -\int_{V_1}^{V_2} P_{op}\ dV \cong -\int_{V_1}^{V_2} P\ dV$$



TRABAJO DE EXPANSIÓN

Máximo trabajo de expansión a temperatura externa constante



$P_{op} = P$

Proceso Reversible

Isotérmico

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

W de expansión reversible monotermo: es el máximo realizable para este cambio de estado

Conclusiones

- ✓ W: propiedad extensiva
- ✓ W función de la trayectoría
- ✓ Expresión general de trabajo de expansión (g,l,s)

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{op}\,dV$$

- ✓ Expresión general de trabajo de expansión en proceso reversible (g,l,s)

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

- ✓ **G.I.: reversible, monotermo: (isotérmico)**

$$W = -nRTLn\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{op}\,dV$$

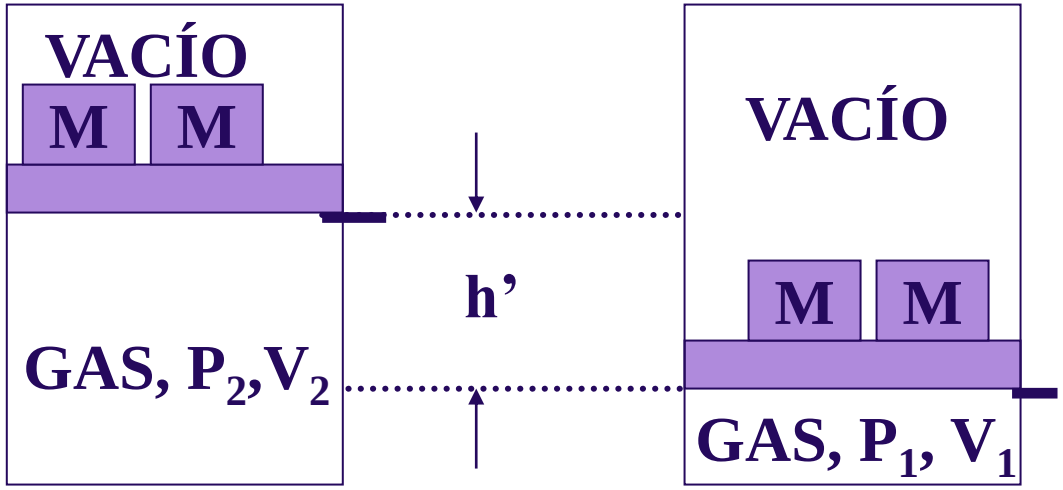
$P_{op} = P_{gas}$ ⇓ proceso reversible

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{gas}\,dV$$

$P_{gas} = \frac{nRT}{V}$ ⇓ Gas ideal

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV$$

TRABAJO DE COMPRESIÓN



Estado inicial **Estado final**

$V_1 < V_2$ ❯ $P_2 < P_1$

Condiciones:

Para que haya compresión: $P_{op} > P_2$

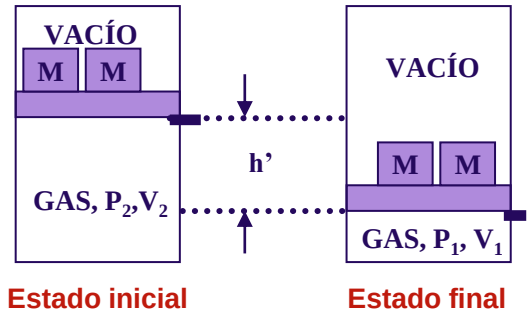
Para que se alcance P_1, considerando la presencia del tope:

$P_{op} \geq P_1$

Sistema: gas

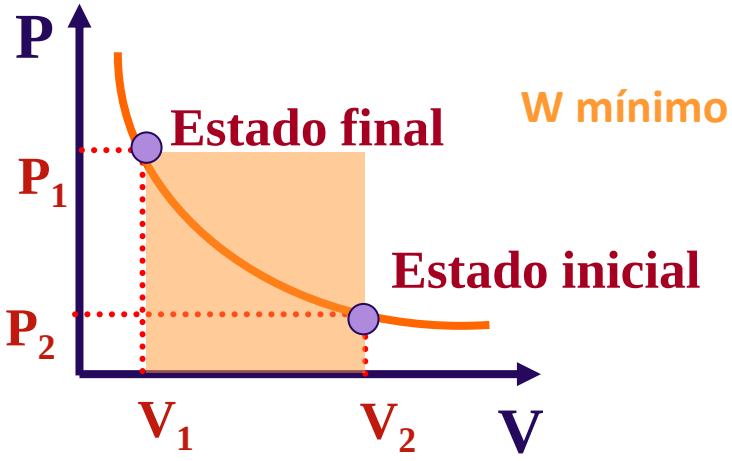
- ✓ Pistón sin peso ni rozamiento, de área de sección A
- ✓ Presión externa u opuesta, $P_{ext} = P_{op} \geq P_1$
- ✓ 1 sola etapa

TRABAJO DE COMPRESIÓN A T=CTE



Una etapa:

$$W = -P_{op}(V_1 - V_2) \rangle 0$$

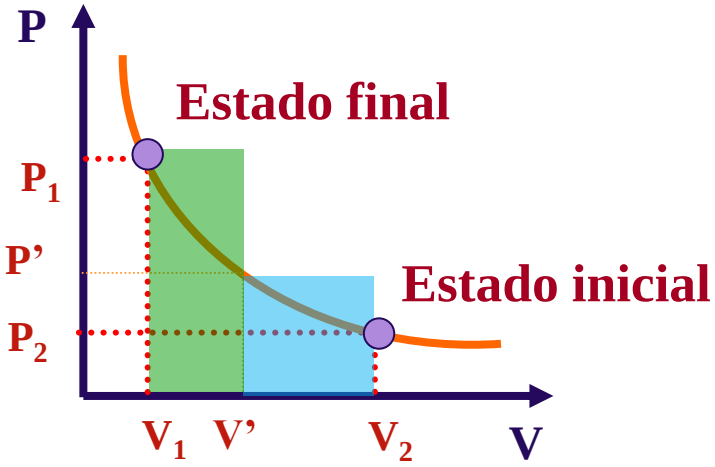


Dos etapas:

$$W = -P_{op,1}(V' - V_2) - P_{op,2}(V_1 - V') \rangle 0$$

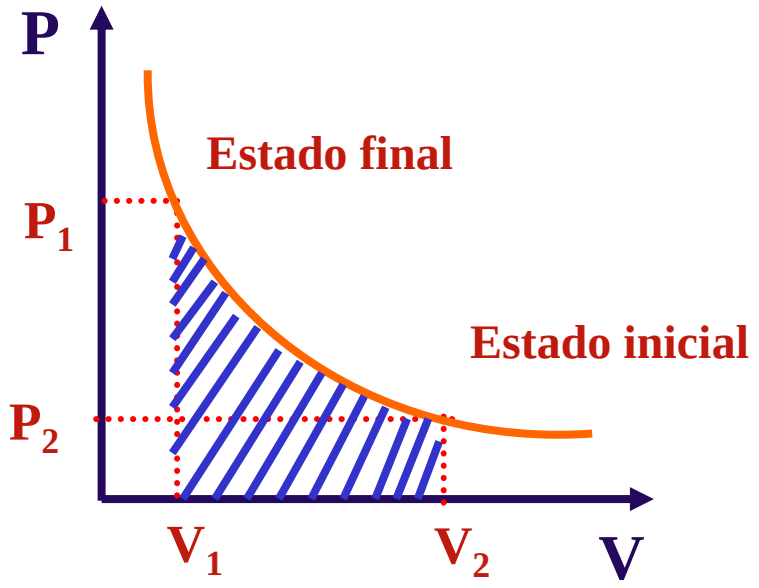
$P_{op,1} \geq P'$

$P_{op,2} \geq P_1$



TRABAJO DE COMPRESIÓN

Mínimo trabajo de compresión a temperatura externa constante



Infinitas etapas:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV \;\rangle 0$$

GI
Reversible
Monotermo

W de compresión reversible monotermo:

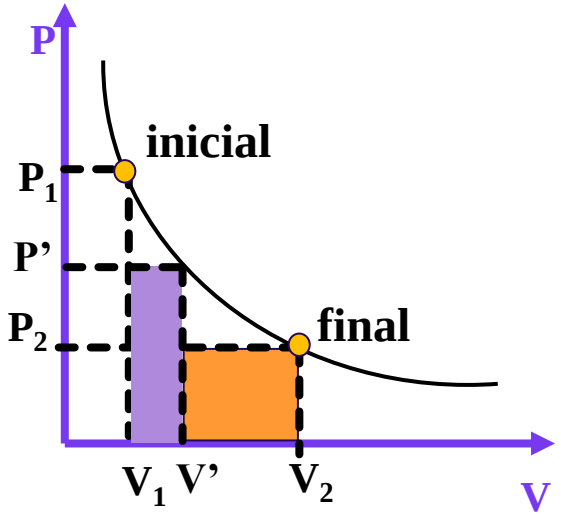
es el mínimo realizable para este cambio de estado

$$W = -nRTLn\left(\frac{V_{final}}{V_{inicial}}\right)$$

TRABAJO EN UN CICLO

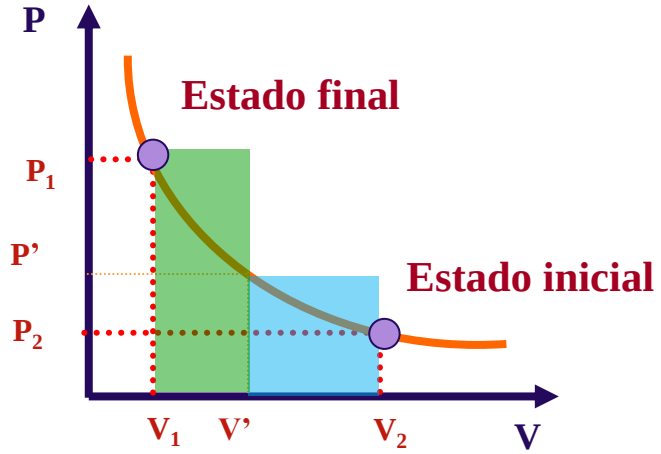
Dos etapas monotermas

Expansión



$$W = W_{exp} + W_{comp}$$

Compresión



No reversible, expansión y compresión, cada una en dos etapas: $W_{ciclo} > 0$

Reversible: $W_{ciclo} = 0$

TRABAJO: FASES CONDENSADAS

Coeficientes:

$$\alpha = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \kappa = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Trabajo:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{op}\,dV \quad ; \quad dV = \alpha V\,dT - \kappa V\,dP$$

Trabajo reversible: $P_{op} = P$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV = -\alpha\int_{T_i}^{T_f} P\,V\,dT + \kappa\int_{P_i}^{P_f} P\,V\,dP$$

TRABAJO: EXPRESIONES GENERALES

Expansión-compresión (g, l, s), en general:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{op}\, dV$$

Expansión-compresión (g, l, s), proceso reversible:

$$P_{op} = P$$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV$$

Ejercicio 3

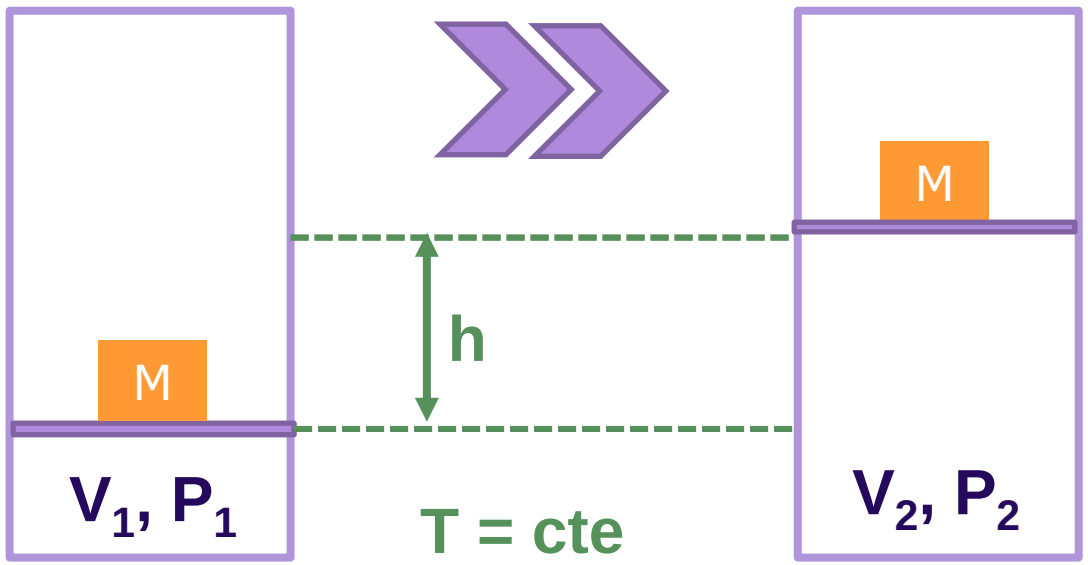
Un mol de gas ideal sufre una expansión en una sola etapa contra una presión externa constante desde T, P_1, V_1 a T, P_2, V_2.

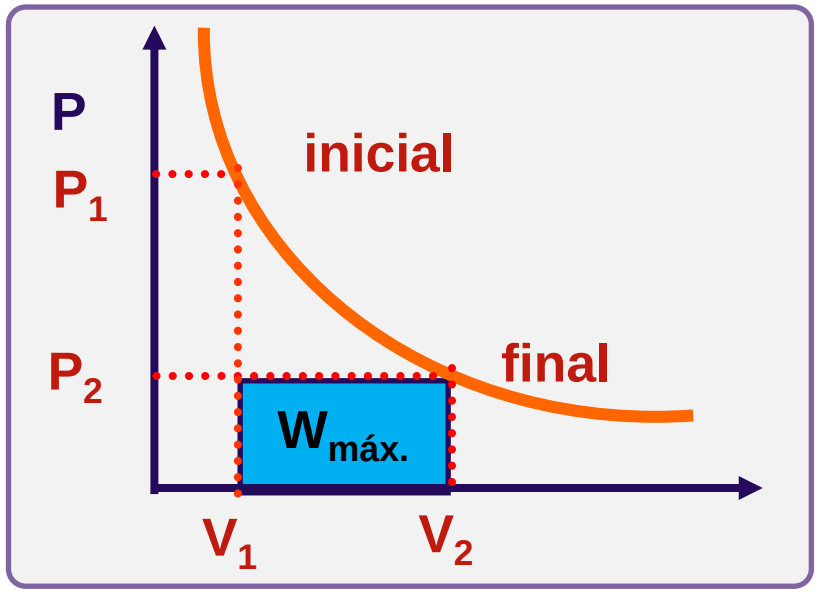
a) ¿Cuál es la máxima masa M que puede ser elevada una altura h como resultado de esta expansión? Si el gas vuelve a su estado inicial (T, P_1, V_1) mediante una compresión en una sola etapa ¿cuál es la mínima masa M' que puede caer de una altura h para restaurar el estado inicial del sistema?

b) ¿Es correcto decir que, luego de que el sistema vuelve al estado inicial por compresión con la masa M', el sistema recorrió un ciclo? ¿Es correcto decir que cuando el sistema retorna al estado inicial el ambiente también recupera su estado inicial? ¿Por qué?

TRABAJO

a)





$$0 \leq P_{op} \leq P_2$$

$$P_2 = \frac{Mg}{A}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{op}\,dV = -P_{op}\int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W = -P_{op}\Delta V$$

Gas ideal

$$\left.\begin{array}{l} W_{máx} = -P_2\Delta V \\ W_{máx} = -M_{máx}gh \end{array}\right\} -M_{,máx}gh = -P_2\Delta V \Rightarrow \boxed{M_{máx} = \frac{P_2\Delta V}{gh}} = \frac{nRT}{gh}\left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$$

Ejercicio 3

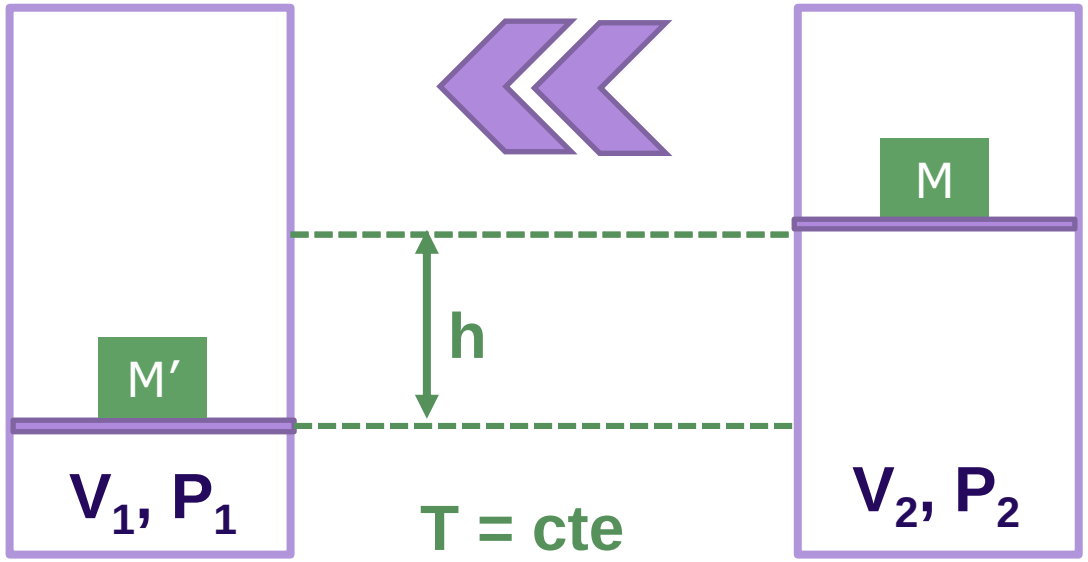
Un mol de gas ideal sufre una expansión en una sola etapa contra una presión externa constante desde T, P_1, V_1 a T, P_2, V_2.

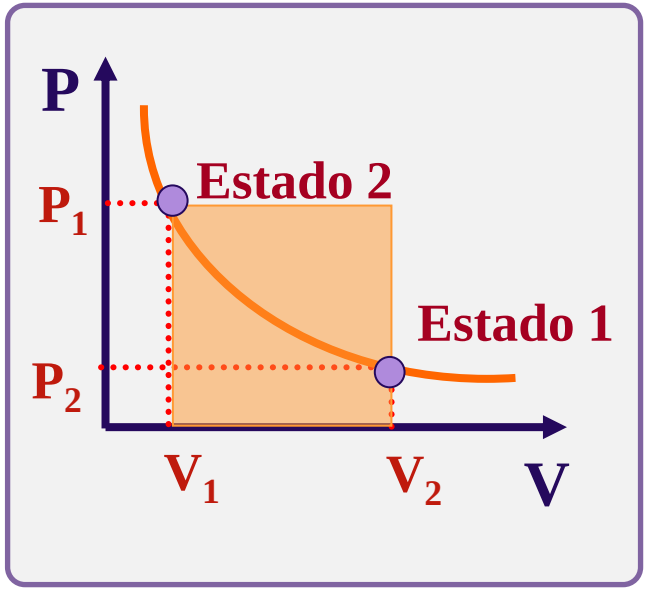
a) ¿Cuál es la máxima masa M que puede ser elevada una altura h como resultado de esta expansión? Si el gas vuelve a su estado inicial (T, P_1, V_1) mediante una compresión en una sola etapa ¿cuál es la mínima masa M' que puede caer de una altura h para restaurar el estado inicial del sistema?

b) ¿Es correcto decir que, luego de que el sistema vuelve al estado inicial por compresión con la masa M', el sistema recorrió un ciclo? ¿Es correcto decir que cuando el sistema retorna al estado inicial el ambiente también recupera su estado inicial? ¿Por qué?

TRABAJO

a)





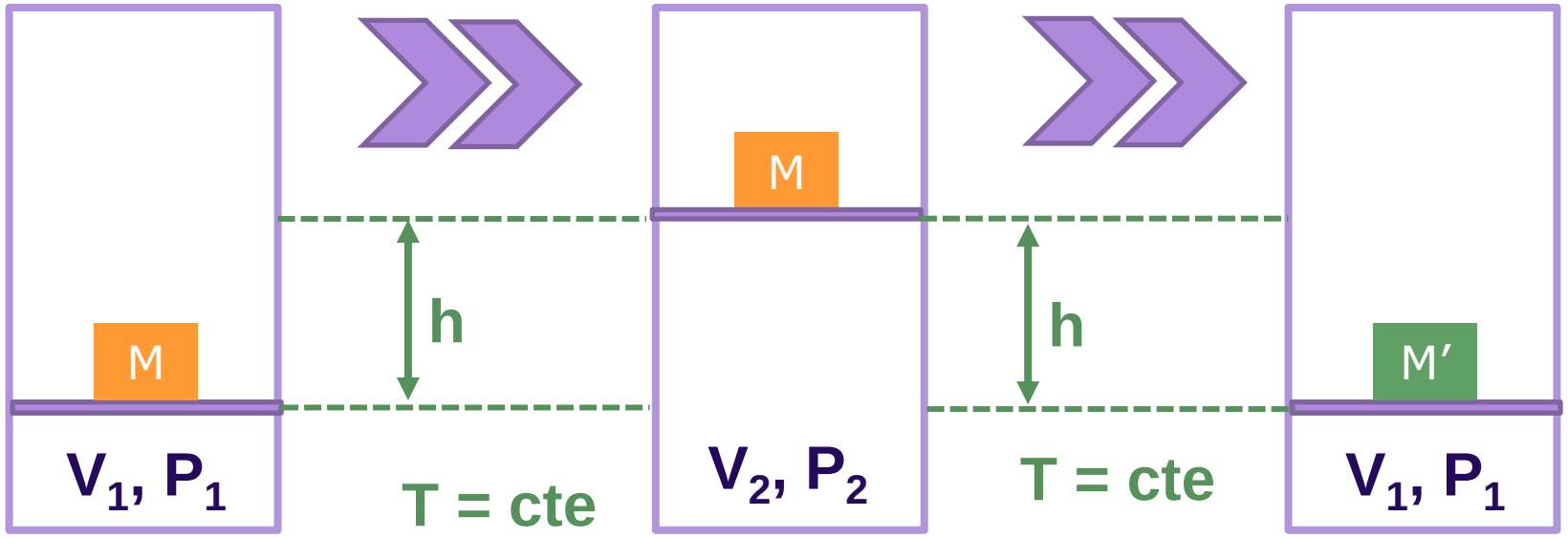
$$P_{op} \geq P_1$$

$$P_1 = \frac{M'g}{A}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{op}\,dV = -P_{op}\int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W = -P_{op}\Delta V$$

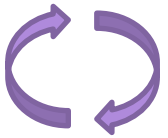
$$\left.\begin{array}{l} W_{mín} = -P_1\Delta V \\ W_{mín} = -M'_{mín}gh \end{array}\right\} -M'_{mín}gh = -P_1\Delta V \Rightarrow \boxed{M'_{mín} = \frac{P_1\Delta V}{gh}}$$

b) ¿Es correcto decir que, luego de que el sistema vuelve al estado inicial por compresión con la masa M', el sistema recorrió un ciclo? ¿Es correcto decir que cuando el sistema retorna al estado inicial el ambiente también recupera su estado inicial? ¿Por qué?



Cíclico:

$E_{inicial} = E_{inicial}$



Si, el sistema retorna al estado inicial, recorre un ciclo

b) $\boldsymbol{W_{total.} = W_{máx.exp.} + W_{mín.comp.}}$

$W_{máx.exp.} = -Mgh$

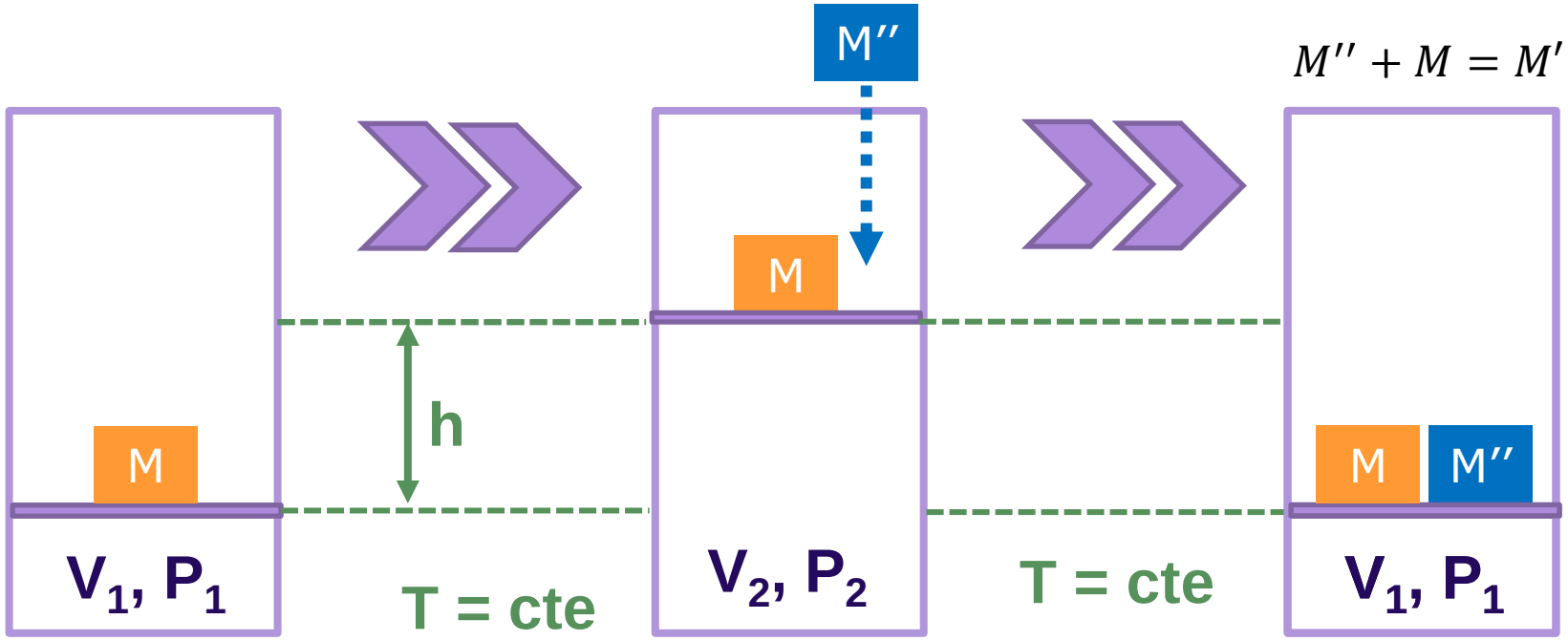
$W_{mín.comp.} = M'gh$

$\boldsymbol{W_{total.} = (M' - M)gh \neq 0}$

$M' > M$

$$M' = \frac{P_1 \Delta V}{gh}$$

$$M = \frac{P_2 \Delta V}{gh}$$



$W_{total.} > 0$

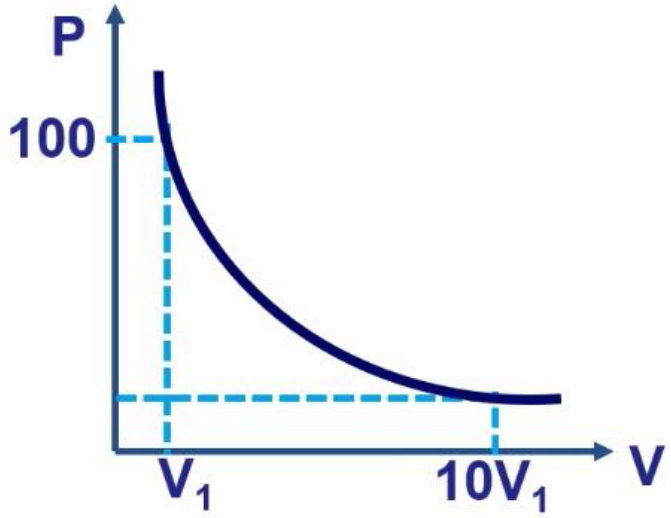
Si, el ambiente NO retorna al estado inicial, NO recorre un ciclo

Ejercicio 9

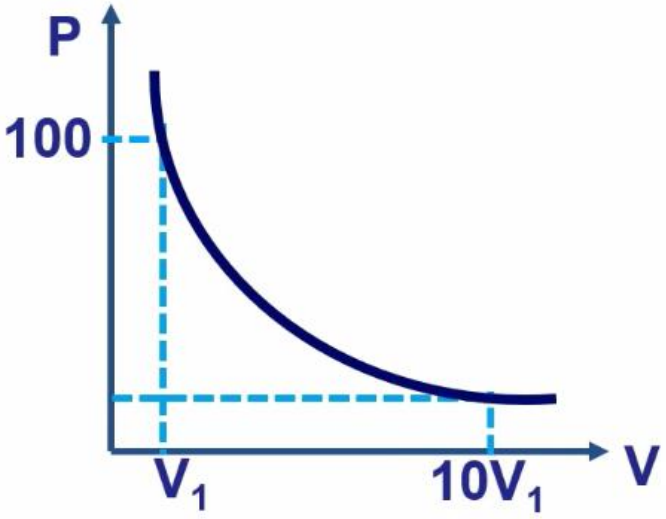
Un gas ideal sufre una expansión isotérmica reversible desde un volumen inicial V_1, a un volumen final $10*V_1$ y produce 10.000 cal como trabajo. La presión inicial es 100 atm.

a) calcular V_1

b) si hubiera dos moles de gas calcular la temperatura.



Ejercicio 9



a) calcular V_1

Datos de letra:

- ✓ Expansión isotérmica reversible
- ✓ Produce 10000 cal de trabajo ⇒ $W = -10000\ \text{cal}$
- ✓ P_0 = 100 atm

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{op}\,dV \xrightarrow[\text{proceso reversible}]{P_{op} = P_{gas}} W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{gas}\,dV \xrightarrow[\text{Gas ideal}]{P_{gas} = \frac{nRT}{V}} W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV \Rightarrow \boxed{W = -nRTLn\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

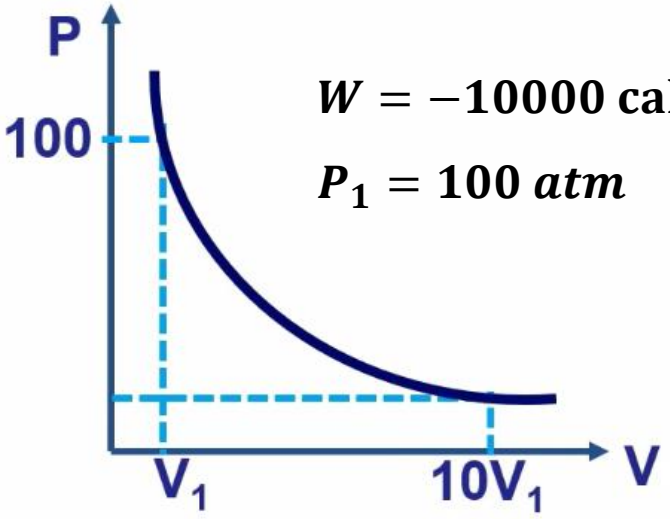
Ejercicio 9

a) calcular V_1

$$W = -nRTLn\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$V_2 = 10V_1$$

$$W = -nRTLn\left(\frac{10V_1}{V_1}\right)$$



$$W = -10000\ \text{cal}$$

$$P_1 = 100\ atm$$

$$W = -nRTLn(10)$$

Gas ideal $P_1V_1 = n_1RT_1$

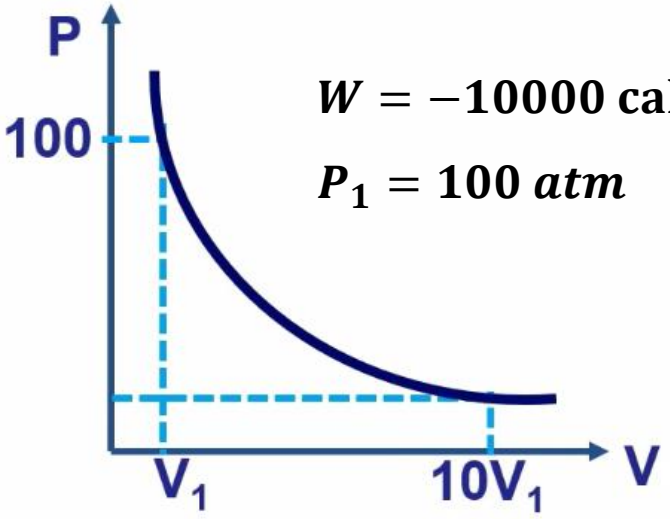
$T = cte\ y\ n = cte$

$$W = -P_1V_1Ln(10)$$

$$V_1 = -\frac{W}{P_1Ln(10)} = -\frac{(-10000\ cal)}{100\ atm\ Ln(10)}$$

Incoherencia de unidades → **Convertir**

Ejercicio 9



$W = -10000\ \text{cal}$

$P_1 = 100\ atm$

a) calcular V_1

$$V_1 = -\frac{W}{P_1 \text{Ln}(10)}$$

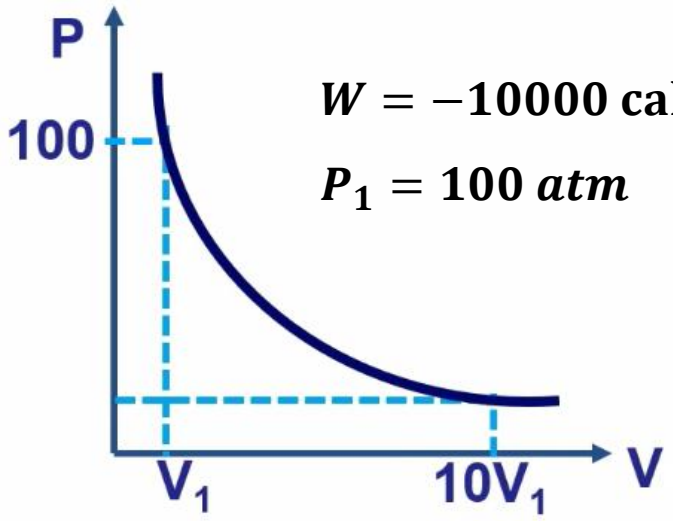
$1,987\ calmol^{-1}K^{-1}$ ——— $0,082\ Latmmol^{-1}K^{-1}$

$10000\ cal$ ——— x

$$x = \frac{(10000\ \cancel{cal})(0,082\ Latm\ \cancel{mol^{-1}K^{-1}})}{1,987\ \cancel{cal\ mol^{-1}K^{-1}}} \Rightarrow W = 412,68\ Latm \Rightarrow V_1 = -\frac{(-412,68\ Latm)}{(100\ atm)\text{Ln}(10)}$$

$$V_1 = 1,79\ L$$

Ejercicio 9



$W = -10000\ \text{cal}$

$P_1 = 100\ atm$

a) calcular V_1

$$V_1 = -\frac{W}{P_1 \text{Ln}(10)} = -\frac{(-10000\ cal)}{100\ atm\ \text{Ln}(10)} \frac{\left(0,082\ Latm\ mol^{-1}K^{-1}\right)}{(1,987\ cal\ mol^{-1}K^{-1})}$$

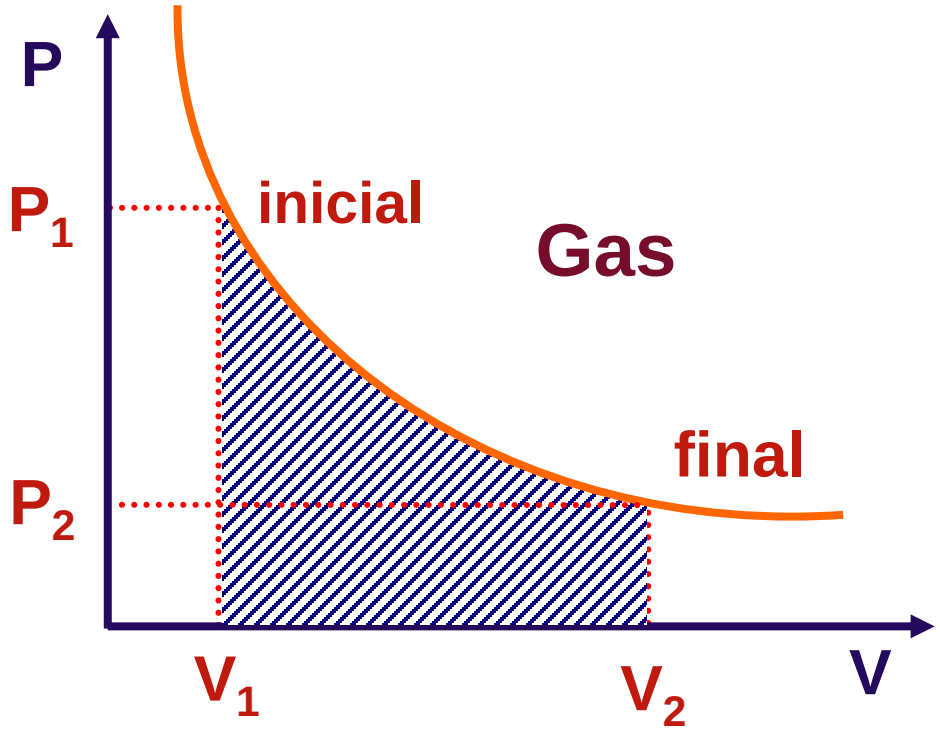
b) si hubiera dos moles de gas calcular la temperatura.

$$\text{W} = -\text{nRTLn}\left(\frac{\text{V}_2}{\text{V}_1}\right) \Rightarrow \text{T} = -\frac{W}{(\text{nR})(\text{Ln}(10))} \Rightarrow \text{T} = -\frac{(-10000\ cal)}{(2\ moles)(1,987\ cal\ mol^{-1}K^{-1})(\text{Ln}(10))}$$

$$\text{T} = 1093\ \text{K}$$

TRABAJO DE EXPANSIÓN

Máximo trabajo de expansión a temperatura externa constante



$P_{op} = P$

Proceso Reversible Isotérmico

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

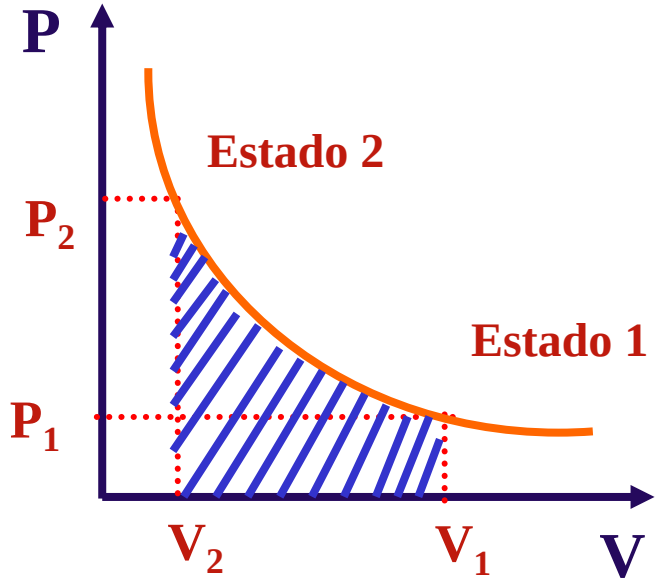
W de expansión reversible monotermo: es el máximo realizable para este cambio de estado

TRABAJO DE COMPRESIÓN

Mínimo trabajo de compresión a temperatura externa constante

Infinitas etapas:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV \rangle 0$$



W de compresión reversible monotermo:

es el mínimo realizable para este cambio de estado

OTROS TIPOS DE TRABAJO: W’

- ✓ Trabajo eléctrico
  - corriente eléctrica
  - pilas
- ✓ Trabajo debido a la tensión superficial
- ✓ Trabajo producido por campo magnético

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- ✓ **Sistema cerrado sin cambios macroscópicos de energía cinética ni potencial**

$$\Delta U = Q + W = U_2 - U_1$$

- ✓ **U: energía interna**
  - ✓ función de estado
  - ✓ extensiva

Convención de signos

$$W = -\int_{Vi}^{Vf} P_{op}\, dV$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q + W$$

Casos particulares:

- ✓ Calor absorbido a V constante y W’ = 0 :

$$\Delta U = Q_V$$

- ✓ Transformación cíclica

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W$$

ΔU en función de las propiedades del sistema: capacidad calorífica a volumen constante

- **Volumen constante, sólo W de expansión-compresión (W'=0)**

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT$$

- **Si C_V es independiente de la temperatura:**

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\text{Como } C_V > 0 \text{ Si } \Delta U > 0 \rightarrow \Delta T > 0$$

ENTALPÍA

Cambio de estado a $P_{externa} = P_{op} = cte$

- ✓ **equilibrio mecánico al estado inicial y final**
- ✓ **W' = 0**

$$\Delta U = Q_P - P_{op}(V_2 - V_1)$$

DEFINO

H: entalpía

$H \equiv U + PV$

Función de estado

Extensiva

ENTALPÍA Y CALOR TRANSFERIDO

- ✓ **$\Delta H = Q_P$ si:**
- ✓ **W'= 0 (sólo W exp-comp)**
  - ✓ P_{op} = constante y $P_{op} = P_1 = P_2$
- ✓ **Aplicaciones: cambios de fase**
  - ✓ Q vaporización = $\Delta H_{vaporización}$
  - ✓ Q fusión = $\Delta H_{fusión}$

ΔH en función de las propiedades del sistema: Gas Ideal

$$H = U + PV \Rightarrow H = H(T)$$

$$\left.\begin{array}{l} dH = C_P\, dT \\ C_P = cte \end{array}\right\} \Delta H = C_P\ \Delta T$$

C_P variable

Debe conocerse la dependencia de C_P con T. Generalmente es del tipo:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots$$

RELACIÓN ENTRE C_P y C_V

Gas ideal: $C_P - C_V = nR$ y $\overline{C_P} - \overline{C_V} = R$

Fases condensadas: $C_P \cong C_V$

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

Si no hay cambio de fase ni reacción química

TERMOQUÍMICA

- ✓ Estudia los cambios térmicos asociados a las reacciones químicas y cambios de fase

- ✓ Reacción química: transformación material y energética (luz, calor, electricidad, etc)

- ✓ Cambio térmico: magnitud indefinida, función del camino, salvo que se especifique: P o V cte

$$Q_V = \Delta U \quad y \quad Q_P = \Delta H$$

- ✓ Según sea el flujo de calor: procesos exotérmicos (Q < 0) o endotérmicos (Q > 0)

Dada una reacción química:

$$aA + bB + \ldots \longrightarrow lL + mM + \ldots$$

$$\Delta U = \sum U_{prod.} - \sum U_{react.}$$
$$\Delta H = \sum H_{prod.} - \sum H_{react.}$$

} extensivas

En el laboratorio se suele trabajar a presión constante por lo tanto se mide variación de entalpía

CALOR DE REACCIÓN

Calor de reacción: calor intercambiado por el sistema al pasar del estado inicial al final

$$\text{Reactivos } (T, P) \longrightarrow \text{Productos } (T, P)$$

Depende de:

- ✓ La reacción en particular
- ✓ El estado de reactivos y productos
- ✓ La cantidad de sustancia transformada
- ✓ Las condiciones de la transformación

ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

Son Ec. Qcas ordinarias a las que se agrega cierta información adicional:

- ✓ Estado de agregación, forma cristalina o alotrópica.
- ✓ T y P a las que se lleva a cabo el proceso.
- ✓ En caso de tratarse de soluciones: solvente y concentración de cada especie.
- ✓ ΔH (o ΔU) asociado a la reacción.
- ✓ Cantidad de reacción.

$$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^o_{298\,K} = -94.05\ kcal mol^{-1}$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^o_{298\,K} = -67.64\ kcal mol^{-1}$$

ENTALPÍA

- ✓ No es posible disponer de valores absolutos
- ✓ Se asigna un cero a cada elemento en su estado de agregación más estable en ciertas condiciones elegidas arbitrariamente:

1 atmósfera y 298 K ΔH^{o}_{298}

Calor o entalpía de formación:

Es el ΔH que acompaña la formación de un mol del compuesto a partir de sus elementos en la forma química y el estado físico en que normalmente se presenta en el estado de referencia

$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \longrightarrow H_2O\,(l) \quad \overline{\Delta H}^{0}_{298,f} = -68.32\ \text{kcal}$$

LEYES TERMOQUÍMICAS

Lavoisier-Laplace (1780):

$$Q_{descomposición} = - Q_{formación}$$

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O\,(l) \quad \overline{\Delta H} = -212.8\ kcal$$

Hess (1840) : Suma de los calores constante

El cambio térmico a P=cte o V= cte de una reacción química dada es el mismo, tanto si tiene lugar en una etapa o en varias etapas

Ec. Qcas.: pueden tratarse como ec. algebraicas

Determinación indirecta del calor de reacción:

Ley de Hess

Es imposible llevar a cabo la oxidación parcial del C (grafito)

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^{o}_{298K,\,2} = -393.51\ \text{kJ/mol}$$

$$+$$

$$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \qquad \Delta H^{o}_{298K,\,3} = +282.99\ \text{kJ/mol}$$

$$C(\text{grafito}) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H^{o}_{298K,\,1}$$

Determinación del calor de reacción

Condiciones de la reacción:

- muy rápida
- completa
- sin reacciones secundarias

Calorímetro:

- P = cte
- V = cte
- Isotermo
- adiabático

Calorímetro:

- con líquido calorimétrico
- sin líquido calorimétrico

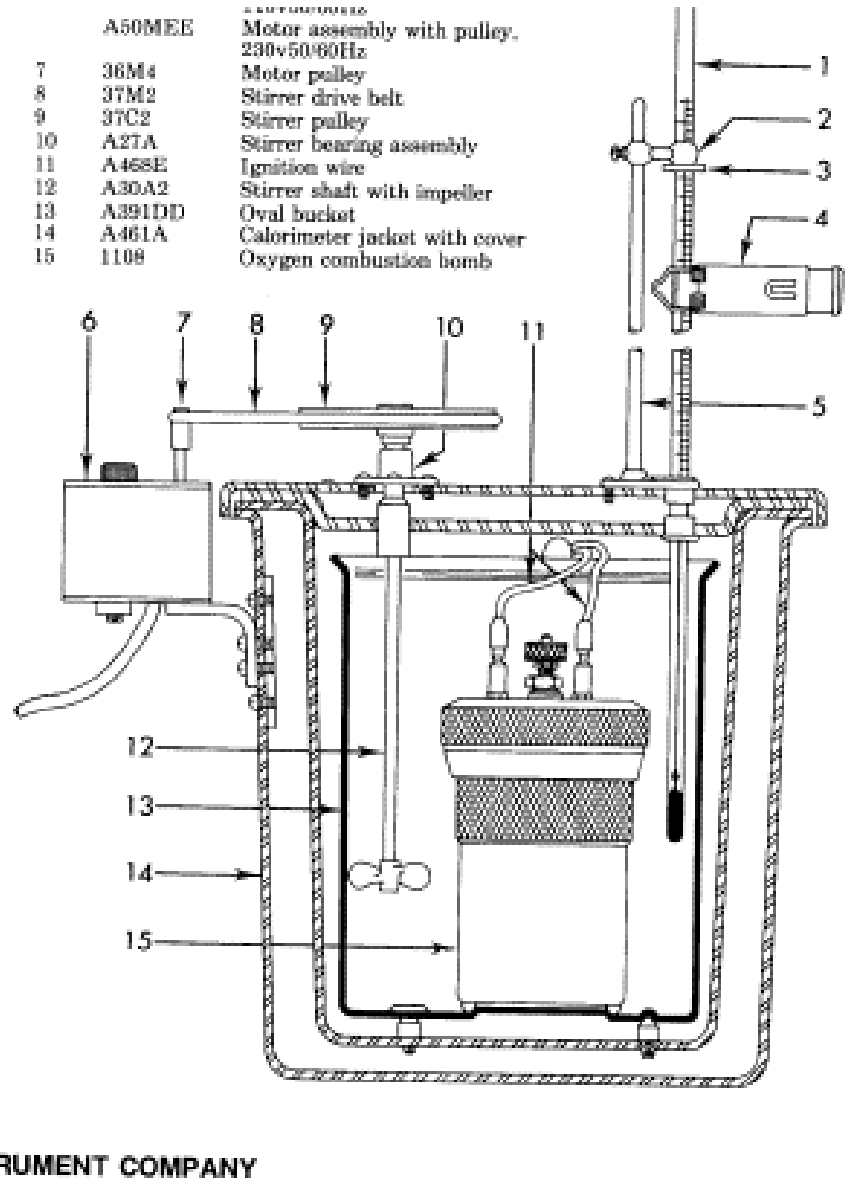
Determinación del calor de reacción a volumen constante

Bomba calorimétrica

sólidos y líquidos combustibles

$\Delta U = Q_V = C\ \Delta T$

C = cte. del calorímetro



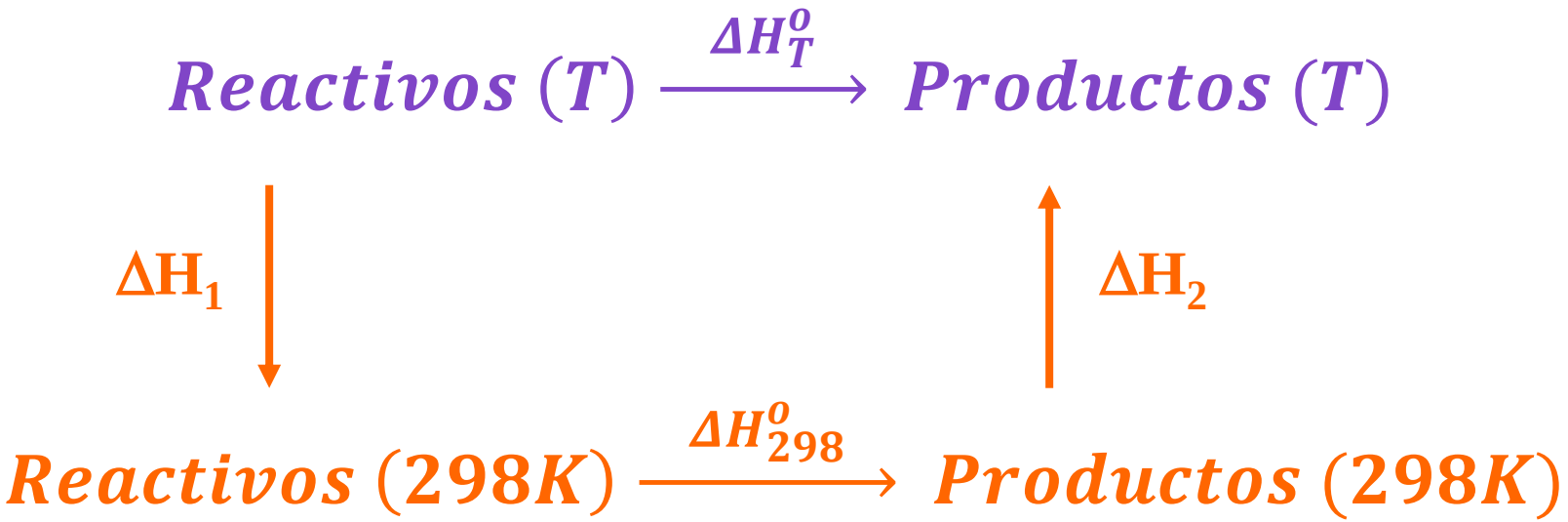
ΔH de reacción química con cambio de fase

Calor de combustión: calor intercambiado por el sistema cuando un mol de la sustancia reacciona con oxígeno gaseoso dando $CO_2(g)$ y H_2O (l)

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O\,(l) \quad \Delta H = -212.8\ kcal$$

- ✓ Reacción exotérmica
- ✓ T_{final} elevada
- ✓ H_2O en realidad se encuentra como gas
- ✓ El calor desprendido no es exactamente el ΔH

Dependencia del calor de reacción con la temperatura



Dependencia del calor de reacción con la temperatura

Si definimos:

$$\Delta C_P = \sum_i \upsilon_i C_{P,\,prod\,i} - \sum_i \upsilon_i C_{P,\,react\,i} \equiv \sum_i \upsilon_i C_{P\,i}$$

donde: $\upsilon_i > 0$ *para productos*

$\upsilon_i < 0$ *para reactivos*

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$$