

BLOQUE II

PRESENTACIÓN



Eva Mazarío Masip

Departamento de Química Física Aplicada

Modulo 2 – Despacho 307

Telefono: 914975659

Email : eva.mazario@uam.es

BLOQUE II

MODIFICACIÓN HORARIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

CURSO ACADÉMICO 2020-2021

GRADO EN INGENIERIA QUÍMICA

GRUPO 616

SEMANA-7, DEL 26 AL 30 DE OCTUBRE

PRESENCIAL A DISTANCIA					
HORA	LUNES	MARTES	MIÉRCOLES	JUEVES	VIERNES
14:30		Q	Q		FIQ
15:30		FIQ	FIQ		
16:30		MI	MI		MI
17:30		FI	FI		FI
PRESENCIAL					
HORA	LUNES	MARTES	MIÉRCOLES	JUEVES	VIERNES
14:30	Q*			Q (6161-6164)	
15:30					
16:30				MI (6161-6162)	
17:30					

*01.00.AU.301 y 01.03.AU.401 y 402

Presencial – Teoría - Aula 01.11.AU.101-4

BLOQUE II

EVALUACIÓN

60 % Examen 22 de Diciembre (2H)

20 % 2 Pruebas Evaluación (1H)

A determinar (19 Nov y 3 Dic)

15 % Entrega ejercicios (Tres en total).

5 % Participación en seminarios (pizarra voluntaria)

BLOQUE II

TEMARIO

14. ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

16. CAMBIOS DE FASE. DISOLUCIONES

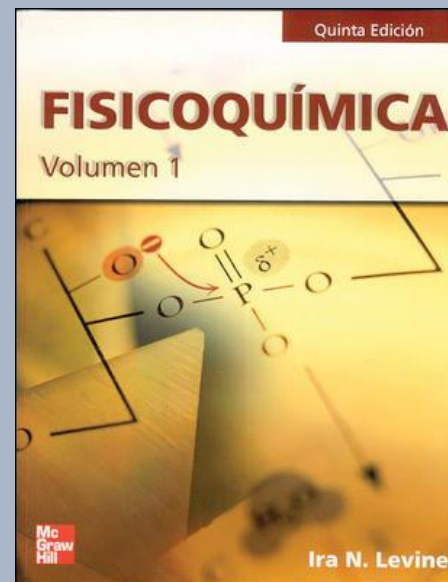
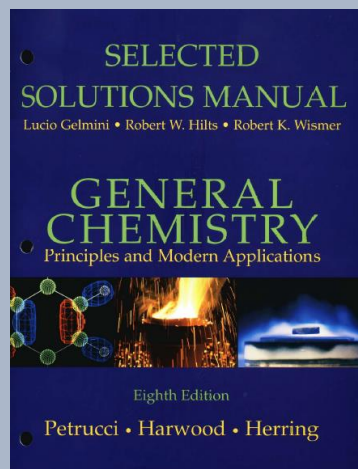
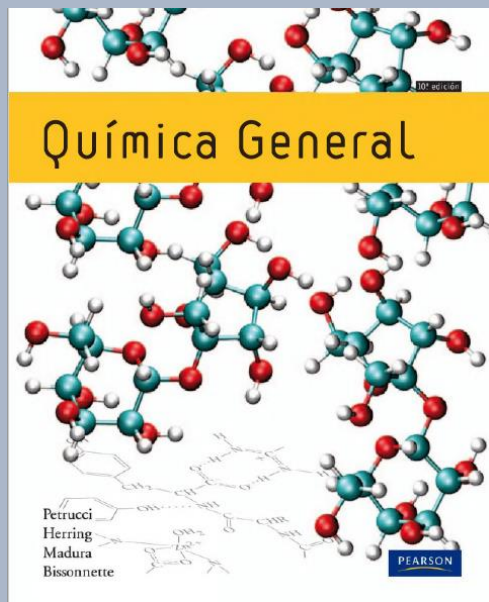
17. EQUILIBRIOS EN DISOLUCIÓN

18. ELECTROQUÍMICA

19. VELOCIDAD DE LA REACCIÓN

BLOQUE II

CONSULTA BIBLIOGRAFICA



14. Energía de las Reacciones Químicas

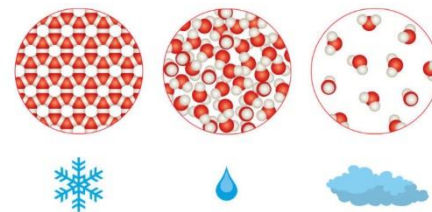
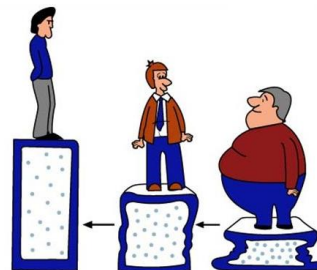
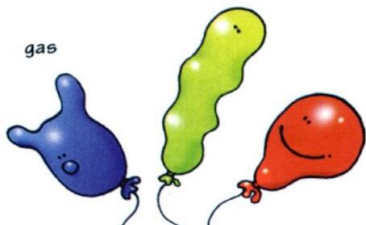
SUMARIO

- ✓ Estequiometría y Ley de los Gases
- ✓ Sistemas Termodinámicos
- ✓ Trabajo, calor y energía
- ✓ Principio Cero de la Termodinámica
- ✓ Primer Principio de la Termodinámica
- ✓ Capacidad Calorífica
- ✓ Calor Reacción y Entalpía de Reacción
- ✓ Ley de Hess
- ✓ Estados Estándar
- ✓ Entalpía de Formación y Reacción Estándar

14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES

- **Adoptan la forma y el volumen del recipiente** que los contiene
- Presentan una **compresibilidad** muy **elevada**.
- Tienen **densidades** mucho **menores** que sólidos y líquidos.
- Las **interacciones** entre las moléculas son muy **débiles**.
 - En el caso hipotético en el que no hay interacciones entre las moléculas y las colisiones son elásticas, hablamos de **GASES IDEALES O PERFECTOS**. A bajas presiones y altas temperaturas, casi todos los gases se comportan como ideales.
 - Cuando los gases se alejan del comportamiento ideal, decimos que se trata de **GASES REALES**.



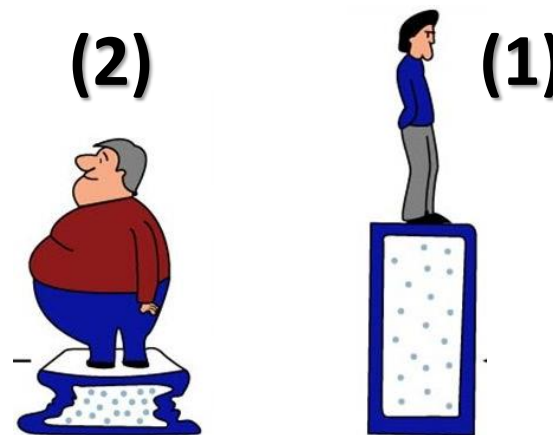
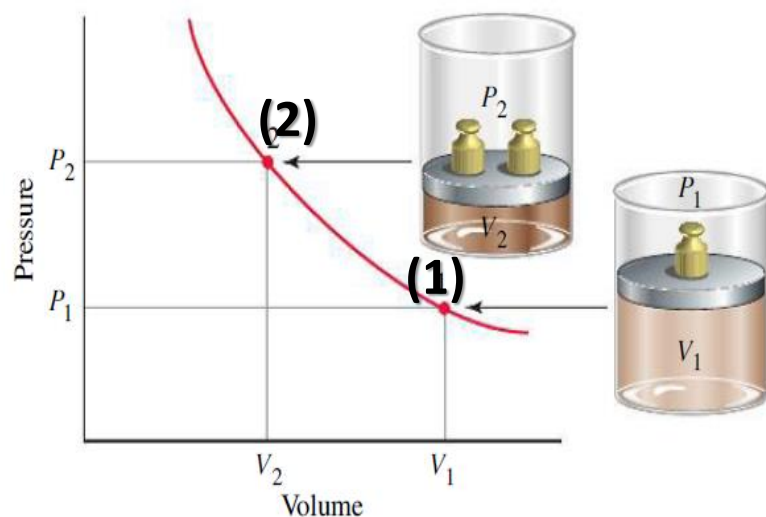
14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES

A bajas presiones y altas temperaturas, se cumple:

- Ley de Boyle: $V \propto \frac{1}{P}$ (n y T constantes)

“Para una cierta cantidad de un gas a T cte, el volumen de un gas es inversamente proporcional a su presión”.



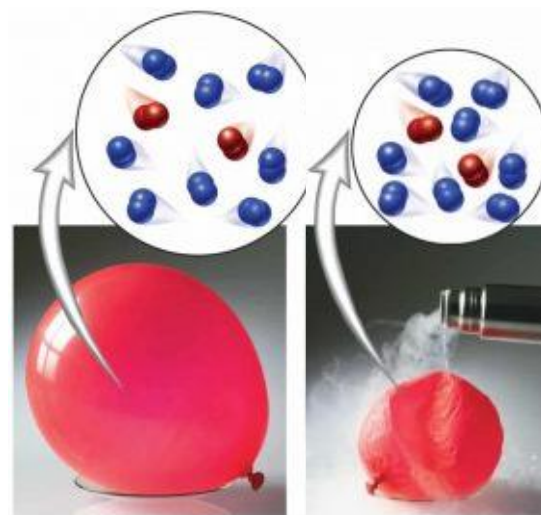
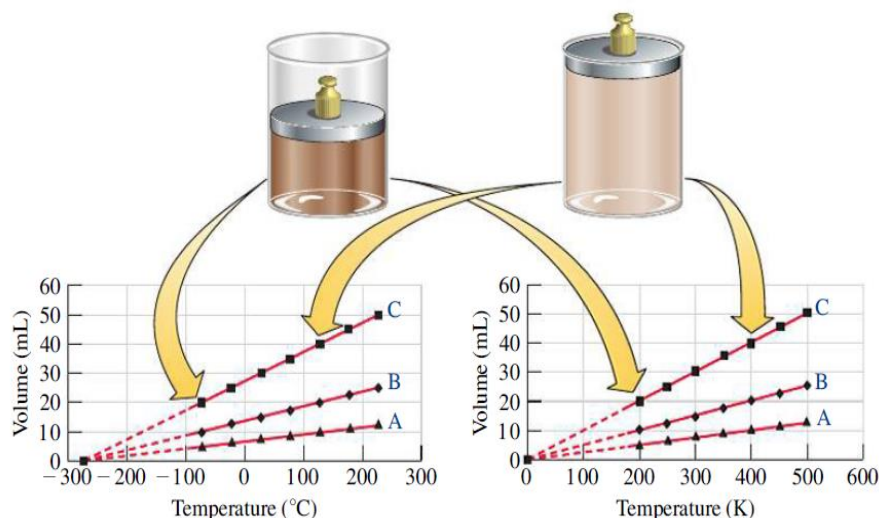
14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES

A bajas presiones y altas temperaturas, se cumple:

- **Ley de Boyle:** $V \propto \frac{1}{P}$ (n y T constantes)
- **Ley de Charles:** $V \propto T$ (n y P constantes)

“El volumen de una cantidad fija de un gas a P cte es directamente proporcional a la temperatura absoluta en kelvin”



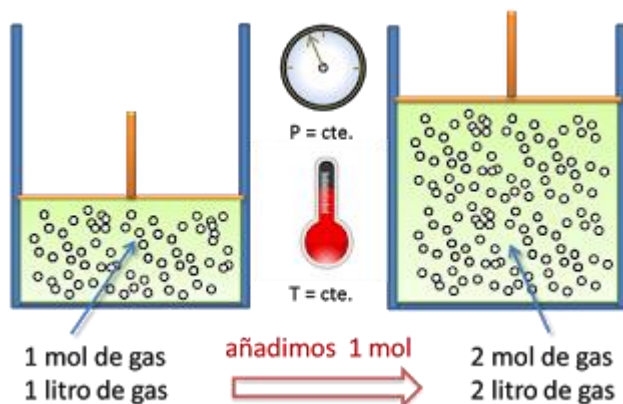
14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES

A bajas presiones y altas temperaturas, se cumple:

- **Ley de Boyle:** $V \propto \frac{1}{P}$ (n y T constantes)
- **Ley de Charles:** $V \propto T$ (n y P constantes)
- **Ley de Avogadro:** $V \propto n$ (P y T constantes)

“A una temperatura y presión dadas, el volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad del gas”



Ecuación de Estado de **LOS GASES IDEALES**

$$V \propto \frac{nT}{P} \rightarrow V = R \cdot \frac{nT}{P} \rightarrow PV = nRT$$

R: constante de los gases

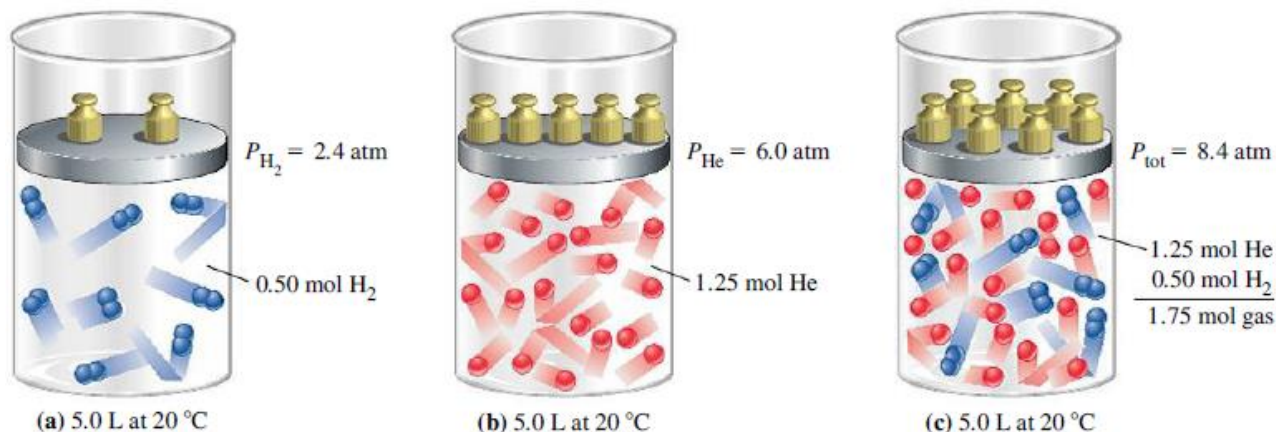
TABLE 6.3 Five Common Values of R

0.082057 atm L mol ⁻¹ K ⁻¹
0.083145 bar L K ⁻¹ mol ⁻¹
8.3145 kPa L K ⁻¹ mol ⁻¹
8.3145 Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
8.3145 J mol ⁻¹ K ⁻¹

14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES

Una mezcla de gases ideales sigue la Ley de Dalton de las Presiones Parciales



$$P_T = \sum_i P_i$$

La presión parcial del gas i , (P_i) es la presión que ejercería el gas i si se encontrara solo a la misma temperatura y ocupando el volumen total;

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \rightarrow P_T = \sum_i P_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i RT}{V} \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \chi_i P_T$$

La presión parcial del gas i (P_i) es igual a la fracción molar del gas i en la mezcla (χ_i) multiplicada por la presión total (P_T).

$$P_i = \chi_i P_T$$

$$\left(\chi_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \rightarrow \text{fracción molar de } i \right)$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

(17) Una muestra de O_2 contenida en un recipiente de 1 L, ejerce una presión de 800 mmHg a $25^\circ C$. En otro recipiente de 3 L, una muestra de N_2 ejerce una presión de 1.5 atm a $50^\circ C$. Se mezclan las dos muestras introduciéndolas en un frasco de 9 L a $40^\circ C$. Calcular, a) La presión parcial de cada gas y b) La presión total.

$$\begin{aligned} P &= \frac{800}{760} = 1.05 \text{ atm} \\ V &= 1 \text{ L} \quad O_2 \\ T &= 298 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P &= 1.5 \text{ atm} \\ V &= 3 \text{ L} \quad N_2 \\ T &= 323 \text{ K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} V &= 9 \text{ L} \quad N_2 \\ T &= 313 \text{ K} \\ P_{total} &= ? \quad O_2 \\ P_{parcial} &= ? \end{aligned}$$

$$n(O_2) = 0.043 \text{ moles}$$

$$n(N_2) = 0.17 \text{ moles}$$

$$n(tot) = 0.17 + 0.043 = 0.213$$

$$P_{tot} = \frac{0.213 \cdot 0.082 \cdot 313}{9} = 0.607 \text{ atm}$$



$$P_i = \chi_i P_T \text{ Dalton}$$

$$P_{O_2} = \frac{0.043}{0.213} \cdot 0.607 = 0.122 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \frac{0.17}{0.213} \cdot 0.607 = 0.485 \text{ atm}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES - Reales

- En los **GASES REALES**, las interacciones entre las moléculas no son despreciables y las moléculas tienen tamaño finito.

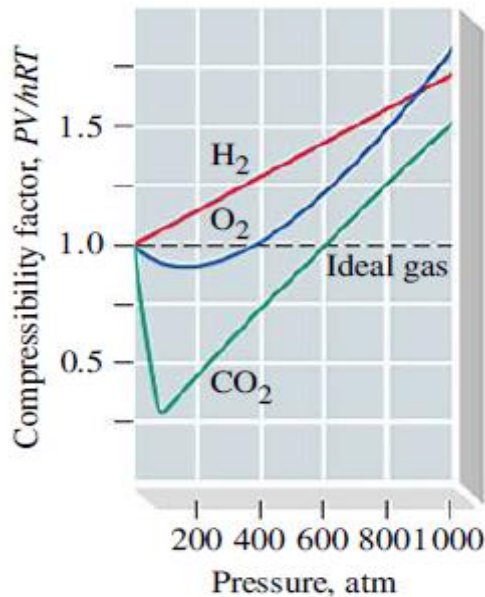
$$\text{Factor de compresibilidad de un gas (z)} = \frac{PV}{nRT}$$

Para un **gas ideal**, $Z = 1$

Z es diferente de 1, si:

$Z > 1$ el volumen molecular es significativo

$Z < 1$ las fuerzas de atracción intermolecular son importantes.



- Los gases se comportan **idealmente** a *temperaturas altas y presiones bajas*.
- Los gases se comportan **no idealmente** a *temperaturas bajas y elevadas presiones*.

14. Energía de las Reacciones Químicas

LEY DE LOS GASES - Reales

La **ECUACIÓN DE VAN DER WAALS**, recoge dos características importantes de las moléculas que forman los gases reales: su tamaño finito y la atracción que experimentan a distancias medias y grandes.

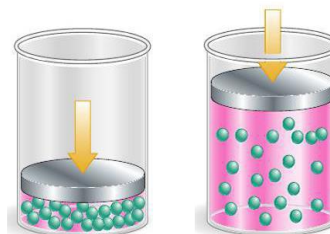
$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\underbrace{P}_{P} \cdot \underbrace{(V - nb)}_{V} = nRT$$

Características de cada gas

an^2/V^2 : Término de atracción molecular

nb : Término de corrección de volumen



$$(V - nb) \approx V$$

$$P_{real} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \xrightarrow{(V - nb) \approx V} P = P_{ideal} - \frac{an^2}{V^2} \longrightarrow P_{real} < P_{ideal}$$

Cuanto más pequeño es **a** y **b** más se parece a un G.I. A mayor **a** y **b** más elevado es Z

14. Energía de las Reacciones Químicas

(22) Utilice la ecuación de Van der Waals para calcular la presión que ejercen 1.5 moles de $\text{SO}_2(\text{g})$ cuando están confinados en un volumen de A) 100 L, B) 20 L, C) 5 L, D) 1 L y E) 0.5 L a 298 K. ¿En cual de estas condiciones existe mayor desviación del comportamiento ideal?. Los valores de a y b para el SO_2 son $a = 6.72 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ y $b = 0.0564 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$



$$P_{\text{real}} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$P_{\text{real}}(100\text{L}) = \frac{1.5 \cdot 0.082 \cdot 298}{100 - 1.5(0.0564)} - \frac{6.72 \cdot (1.5)^2}{100^2} = 0.365 \text{ atm}$$

$$P_{\text{real}}(20\text{L}) = 1.803 \text{ atm}$$

$$P_{\text{real}}(5\text{L}) = 6.853 \text{ atm}$$

$$P_{\text{real}}(1\text{L}) = 24.94 \text{ atm}$$

$$P_{\text{real}}(0.5\text{L}) = 27.84 \text{ atm}$$

V (L)	P_{real} (atm)	P_{ideal} (atm)
100	0.365	0.366
20	1.803	1.833
5	6.853	7.331
1	24.94	36.65
0.5	27.84	73.31

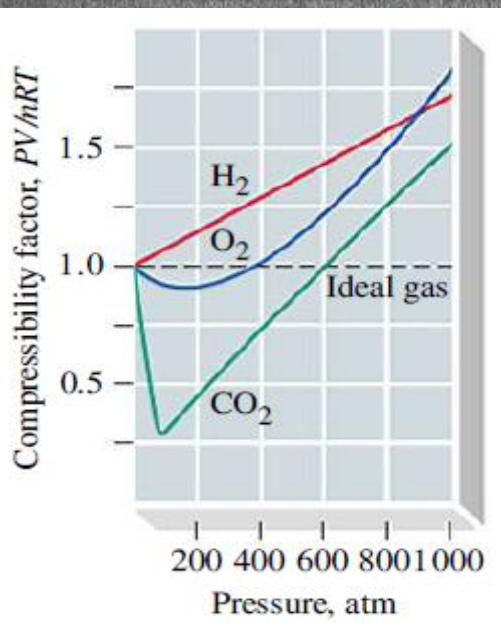
14. Energía de las Reacciones Químicas

(22) Utilice la ecuación de Van der Waals para calcular la presión que ejercen 1.5 moles de $\text{SO}_2(\text{g})$ cuando están confinados en un volumen de A) 100 L, B) 20 L, C) 5 L, D) 1 L y E) 0.5 L a 298 K. ¿En cual de estas condiciones existe mayor desviación del comportamiento ideal?. Los valores de a y b para el SO_2 son $a = 6.72 \text{ L}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}$ y $b = 0.0564 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$



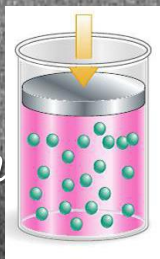
$$P_{\text{real}} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$



$$\frac{1.5 \cdot 0.082 \cdot 298}{100 - 1.5(0.0564)} - \frac{6.72 \cdot (1.5)^2}{100^2} = 0.365 \text{ atm}$$

0.3 atm

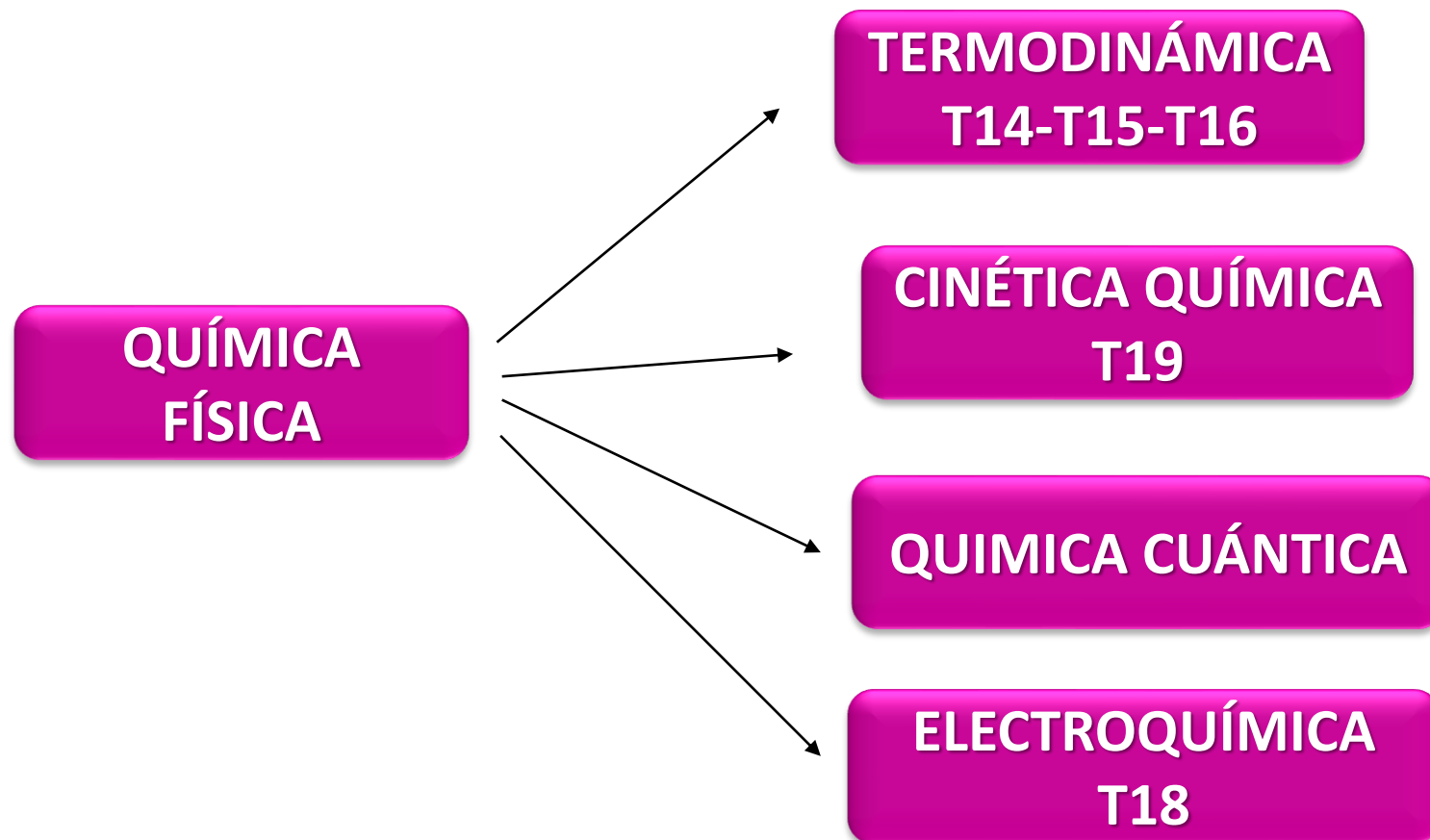
3 atm



V (L)	P_{real} (atm)	P_{ideal} (atm)
100	0.365	0.366
20	1.803	1.833
5	6.853	7.331
1	24.94	36.65
0.5	27.84	73.31

14. Energía de las Reacciones Químicas

TERMODINÁMICA – Introducción



14. Energía de las Reacciones Químicas

TERMODINÁMICA – Introducción

Termodinámica

Relaciona magnitudes macroscópicas que pueden medirse experimentalmente, abarca toda la naturaleza

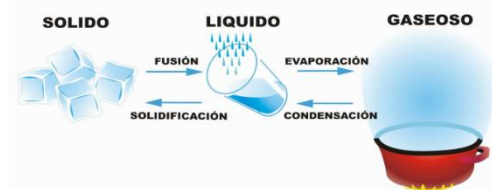
Sistemas en EQUILIBRIO

Principios y propiedades termodinámicas

GASES IDEALES

- Las moléculas del gas no interaccionan
- No ocupan volumen

Propiedades y cambios Sustancia Pura



Reacciones Químicas

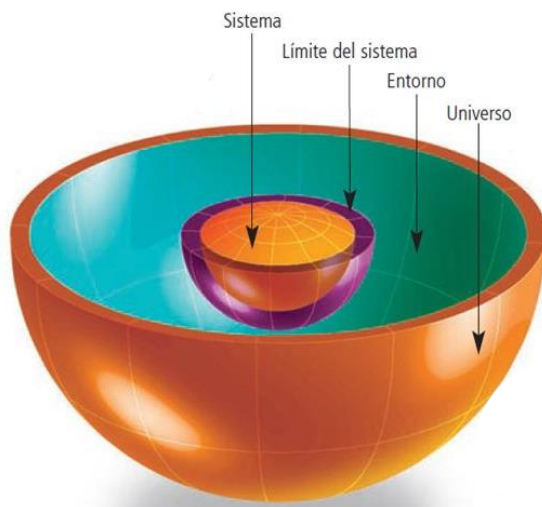
- Termoquímica



14. Energía de las Reacciones Químicas

Sistemas Termodinámicos - Definiciones

- **Sistema**: aquella parte del universo que es objeto de nuestro estudio.
- **Entorno o alrededores**: el resto del universo
- **Frontera**: Separación entre sistema y entorno que puede ser real o imaginaria

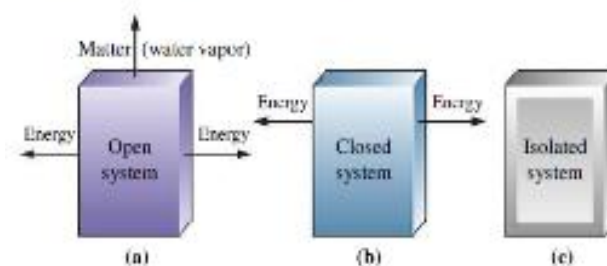


14. Energía de las Reacciones Químicas

Sistemas Termodinámicos - Definiciones

Tipos de sistemas según su relación con el entorno:

- **Abierto:** puede intercambiar materia y energía con su entorno
- **Cerrado:** no intercambia materia pero puede intercambiar energía con su entorno
- **Aislado:** no intercambia ni materia ni energía con su entorno; es como un universo en si mismo



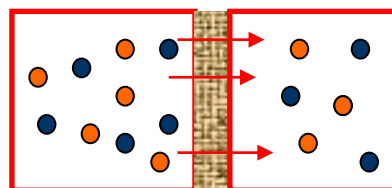
14. Energía de las Reacciones Químicas

Sistemas Termodinámicos - Definiciones

Tipos de Frontera/Pared

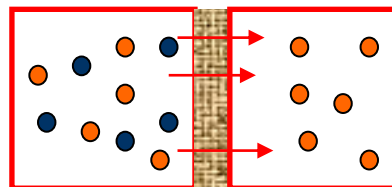
Permeable

Permite el paso de la materia a través



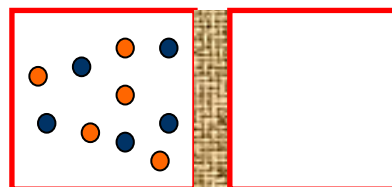
Semipermeable

Solo permite el paso de algunos tipos de moléculas



Impermeable

No permite el paso de la material



14. Energía de las Reacciones Químicas

Sistemas Termodinámicos - Definiciones

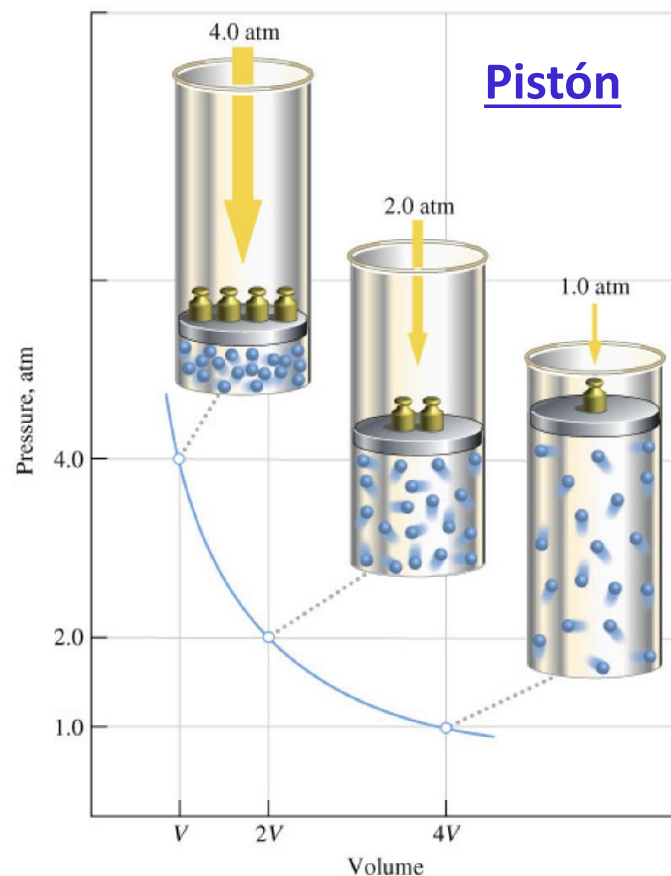
Tipos de Frontera/Pared

Rígida

No permite cambios de volumen en el sistema

Móvil

Permite cambios de Volumen en el sistema

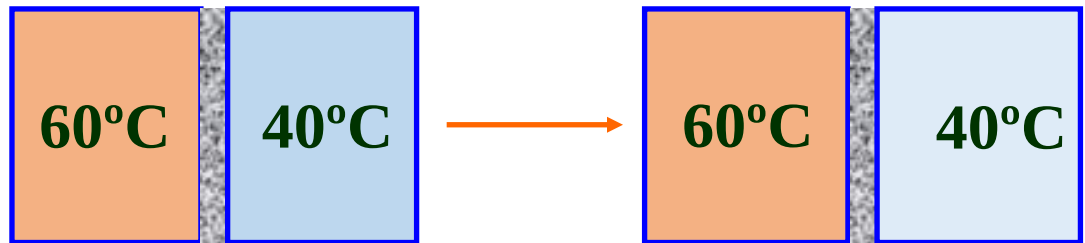


14. Energía de las Reacciones Químicas

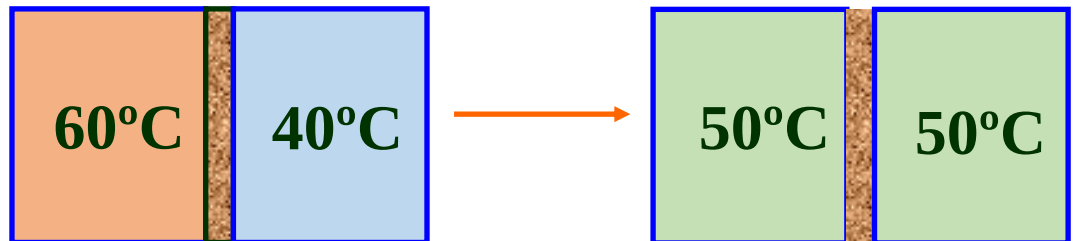
Sistemas Termodinámicos - Definiciones

Tipos de Frontera/Pared

Adiabática
No permite el flujo de calor



Diatérmica
Si permite el flujo de calor

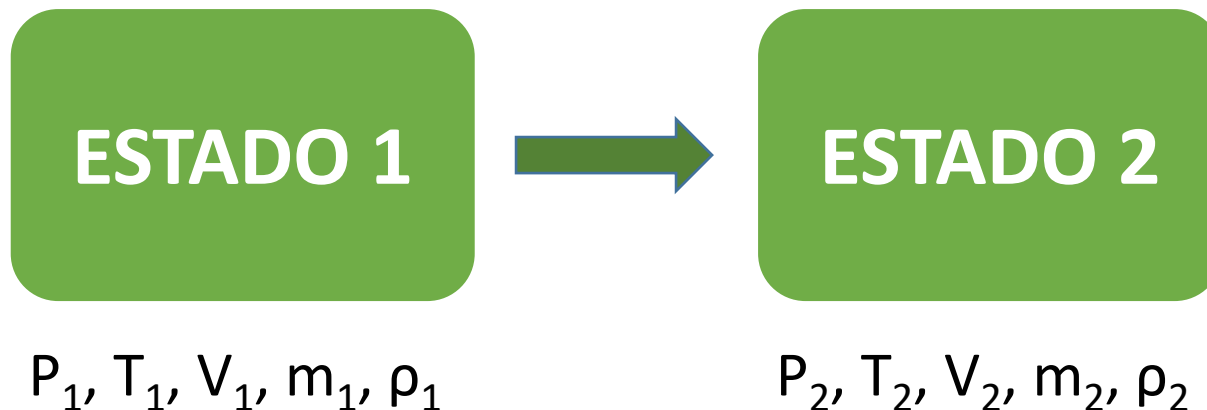


14. Energía de las Reacciones Químicas

Los sistemas se presentan de diferentes formas  **ESTADOS**

Caracterizados por **VARIABLES** termodinámicas

VARIABLE  **PROPIEDAD TERMODINAMICA**  **FUNCION DE ESTADO**
(No dependen de la historia)



14. Energía de las Reacciones Químicas

Los sistemas se presentan de diferentes formas $\rightarrow$ **ESTADOS**
Caracterizados por **VARIABLES** termodinámicas

VARIABLE $\rightarrow$ **PROPIEDAD TERMODINAMICA** $\rightarrow$ **FUNCION DE ESTADO**
(No dependen de la historia)

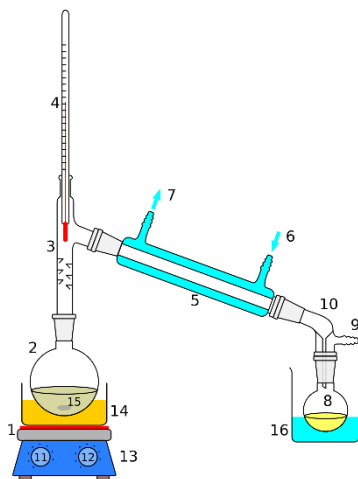


$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

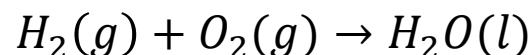
$P = 1\text{ atm}$

$\rho = 0.99820\text{ g/mL}$

Destilación

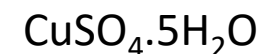


Reacción directa



$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C} - P = 1\text{ atm} - \rho = 0.99820\text{ g/mL}$

Condensación



14. Energía de las Reacciones Químicas

Funciones de Estado - Definiciones

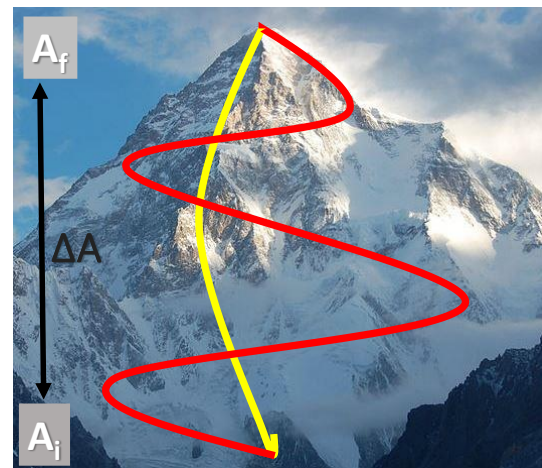
- Cuando cambia el estado de un sistema, los cambios de dichas funciones **sólo dependen de los estados inicial y final del sistema**, no de cómo se produjo el cambio.

$$\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$$

Si X es una función de estado se cumple que

$$X = f(a, b, c, \dots)$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial a} \right)_{b, c, \dots} \cdot da + \left(\frac{\partial X}{\partial b} \right)_{a, c, \dots} \cdot db + \dots$$



Altura es = $f()$
Distancia $\neq f()$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Funciones de Estado - Definiciones

Al asignar valores a unas cuantas, los valores de todas las demás quedan automáticamente fijadas.

Ecuaciones de estado: Relacionan funciones de estado. Se determinan experimentalmente.

$$PV = nRT$$

Ecuación de estado del gas ideal

“Cuando se especifica la temperatura y la presión de un mol de gas ideal, el volumen sólo puede adquirir un valor, dado por la ecuación de estado”

14. Energía de las Reacciones Químicas

Funciones de Estado - Definiciones

VARIABLE ➡ **PROPIEDAD TERMODINAMICA** ➡ **FUNCION DE ESTADO**

(No dependen
de la historia)

Extensivas

- Dependen de la cantidad de materia del sistema.
- Volumen (V), masa (m), Energía (E), moles (n).
- Son aditivas.
- La división de una propiedad extensiva entre los moles la convierte en Intensiva.

Intensivas

- No dependen de la cantidad de materia del sistema.
- Densidad (ρ), Temperatura (T), Presión (P).
- No son aditivas.
- Propiedades molares: propiedades intensivas que resultan de dividir una intensiva por el número de moles del sistema.



14. Energía de las Reacciones Químicas

Sistemas Termodinámicos - Definiciones

Si las propiedades macroscópicas
INTENSIVAS a lo largo de un sistema
son idénticas
el sistema se denomina HOMOGÉNEO



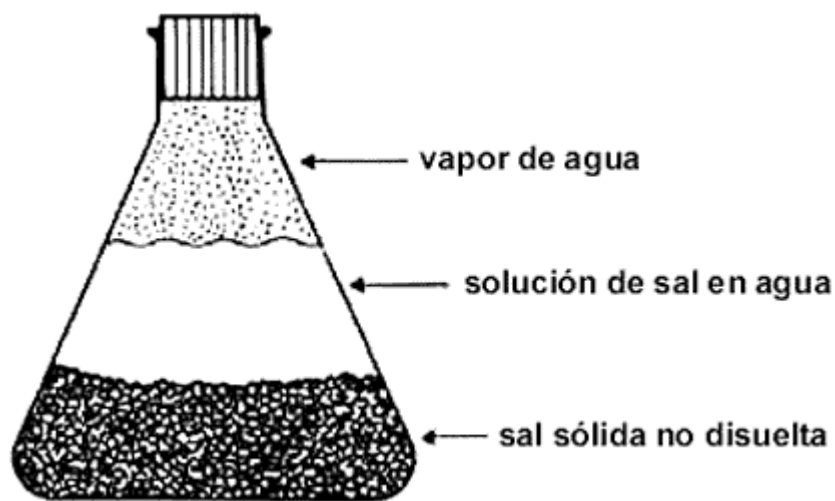
Si por el contrario estas
propiedades NO
son idénticas el sistema se
denomina
HETEROGÉNEO



14. Energía de las Reacciones Químicas

Sistemas Termodinámicos - Definiciones

Un sistema HETEROGENEO puede constar de varios sistemas HOMOGENEOS, a estas partes se les llama FASES



En este caso tenemos tres fases, la sal no disuelta, la solución y el vapor de agua

14. Energía de las Reacciones Químicas

Equilibrio Termodinámico

La termodinámica estudia sistemas en equilibrio (o procesos reversibles). No se observan variaciones macroscópicas con el tiempo.

- **Equilibrio térmico:** Temperatura constante en todos los puntos del sistema.
- **Equilibrio mecánico:** Todas las fuerzas están equilibradas.
- **Equilibrio material:** No hay cambios globales en la composición del sistema, ni transferencia de materia.

En el equilibrio termodinámico deben ocurrir los tres tipos de equilibrio

14. Energía de las Reacciones Químicas

Procesos Termodinámicos

Camino que sigue el sistema cuando su estado , las funciones de estado, cambia con el tiempo = PROCESO TERMODINÁMICO

Tipos de procesos

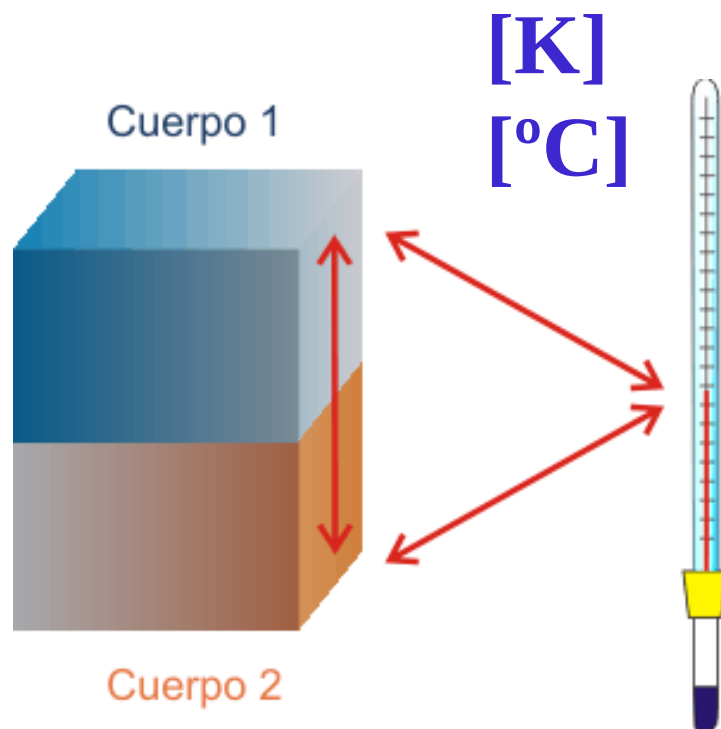
ISOTÉRMO	($T = \text{cte}$)
ISOBARO	($P = \text{cte}$)
ISOCORO	($V = \text{cte}$)
ADIABATICO	($Q = 0$)
CÍCLICO	(estado final = estado inicial)

Reversible: sistema siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio; un cambio infinitesimal en las condiciones puede invertir el proceso.

Irreversible: un cambio infinitesimal en las condiciones no produce un cambio de sentido en la transformación.

14. Energía de las Reacciones Químicas

Temperatura – Propiedad Intensiva



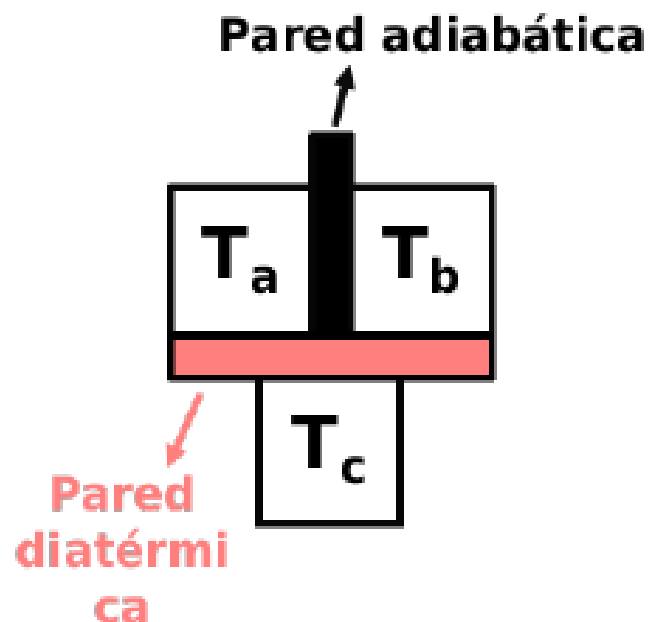
La temperatura es una propiedad intensiva del sistema, relacionada con la energía cinética media de las moléculas que lo constituyen

Su cambio supone el cambio repetitivo y predecible en otras propiedades del sistema, lo que permite asignarle un valor numérico

14. Energía de las Reacciones Químicas

Principio Cero de la Termodinámica

Cuando dos sistemas A y B están en equilibrio térmico con un tercero C, A y B también están en equilibrio térmico entre sí.



Si $T_A = T_C$ y $T_B = T_C$

Se cumple que

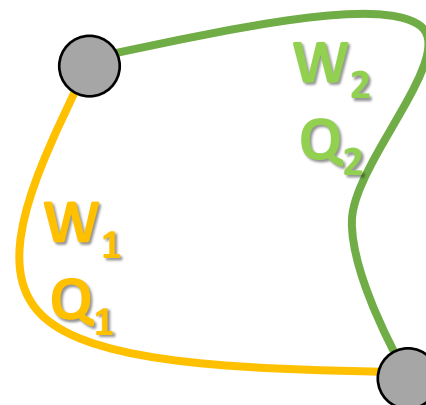
$$T_A = T_B$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Funciones de Camino - Definiciones

- Su valor depende del camino seguido para pasar del estado inicial al final.

SON EXCLUSIVAMENTE EL
CALOR (Q) Y EL TRABAJO (W)



Q y W - NO son propiedades de un sistema

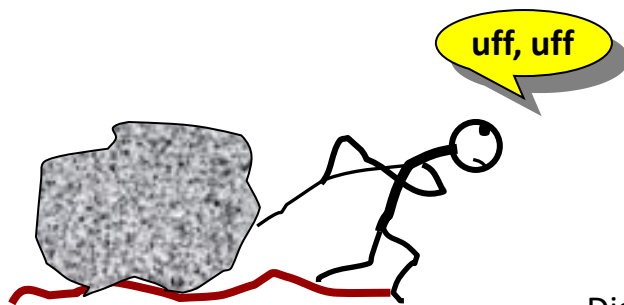
Un Sistema "tiene" T, P, S, G, H ...

14. Energía de las Reacciones Químicas

Primer Principio de la Termodinámica

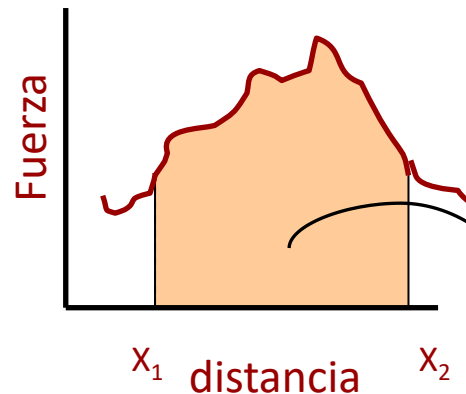
“La Energía Del Universo Se Conserva”

Es imposible realizar un trabajo sin consumir una energía



$$W = F \times$$

Distancia que
se desplaza
el objeto



$$W = \int_{x_1}^{x_2} F dx$$

$$[N.m=J]$$

Trabajo=área

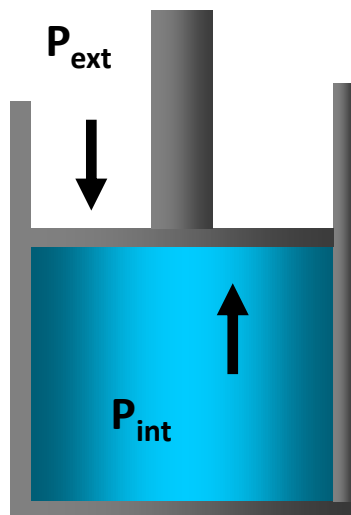
Energía = Capacidad para realizar un trabajo

Trabajo
por el hombre

14. Energía de las Reacciones Químicas

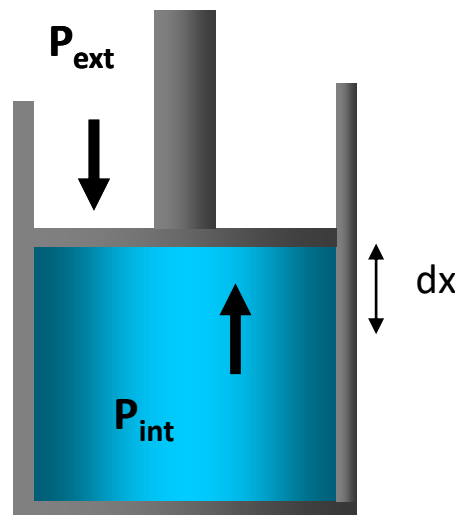
Funcion de Trayectoria: Trabajo PV

Compresión de un GAS IDEAL



$$P_{ext} = P_{int}$$

Equilibrio mecánico



$$P_{ext} > P_{int}$$

$$W_{sistema} = - \int P_{ext} dV$$

$$w = F_x dx$$

$$F_x = P_{ext} A$$

$$A = V / x$$

$$x = V / A$$

$$dx = \frac{1}{A} dV$$

$$w = F_x dx = P_{ext} A \cdot \frac{1}{A} dV$$

$$w_{embolo} = P_{ext} dV$$

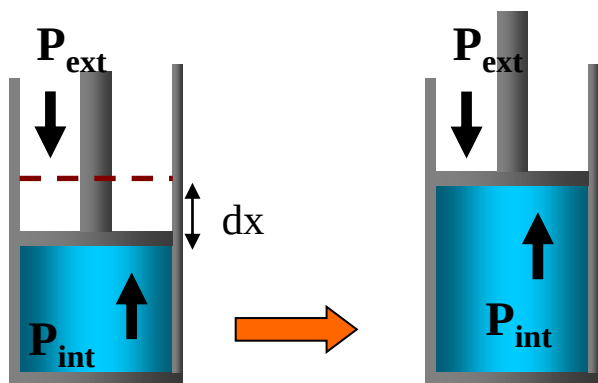
Unidades

$$1 \text{ at.l} \times \frac{8.314 \text{ J/K.mol}}{0.082 \text{ at.l/Kmol}} = 101.4 \text{ J}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Funcion de Trayectoria: Trabajo PV

Expansión de un GAS IDEAL

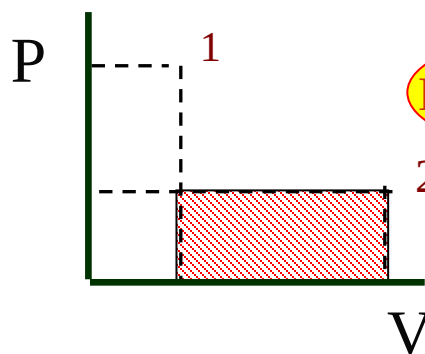


$$P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$$

Estado Inicial
1

Estado Final
2

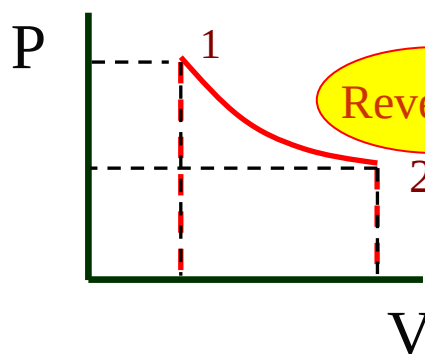


Irreversible

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

$$W = -P_2 (V_2 - V_1) < 0$$

• Frente a $P_{\text{ext}} = P_2$ constante



$\propto$ etapas

Reversible

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

• Gas Ideal

$$W = - \int \frac{nRT}{V} dV$$

• G I y T=cte

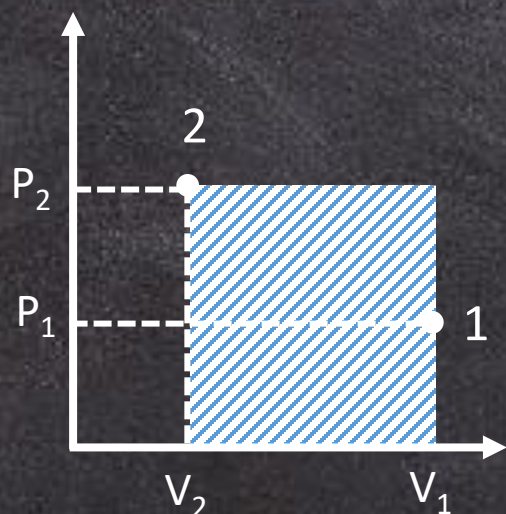
$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

TRABAJO PV COMPRESIÓN – EXPANSIÓN (IRREVERSIBLE)

COMPRESIÓN



$$T = cte$$

$$P_1 = 2.5 \text{ atm}$$

$$P_2 = 5 \text{ atm}$$

$$V_1 = 10 \text{ L}$$

$$V_2 = 5 \text{ L}$$

$$W_{\text{sistema}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

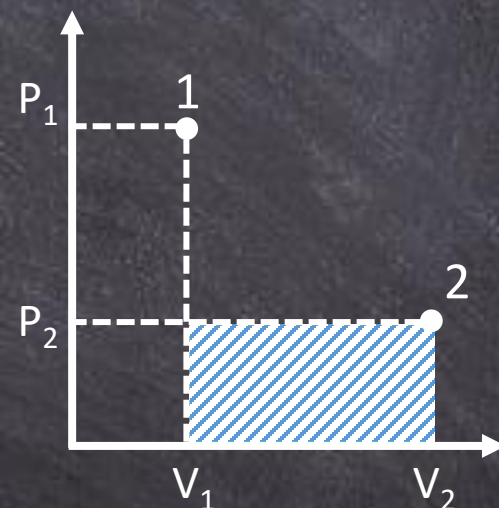
$$W_{\text{sistema}} = -5 \text{ atm}(5 - 10) \text{ L}$$

$$W = +25 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \frac{8.31}{0.082} \approx +2533 \text{ J}$$

Realizado por el entorno

$$W_{\text{sistema}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

EXPANSIÓN



$$T = cte$$

$$P_1 = 5 \text{ atm}$$

$$P_2 = 2.5 \text{ atm}$$

$$V_1 = 5 \text{ L}$$

$$V_2 = 10 \text{ L}$$

$$W_{\text{sistema}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{sistema}} = -2.5 \text{ atm}(10 - 5) \text{ L}$$

$$W = -12.5 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \frac{8.31}{0.082} \approx -1266 \text{ J}$$

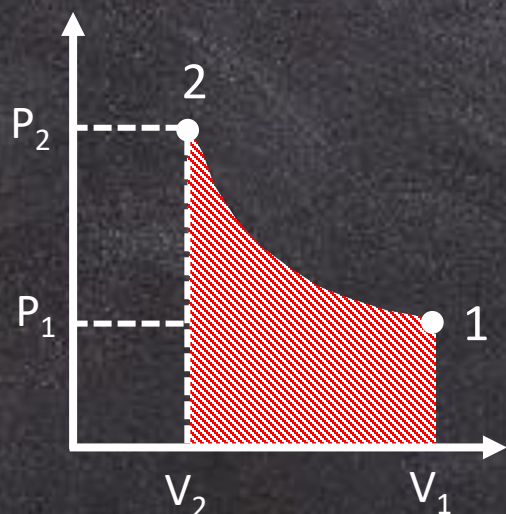
Realizado por el sistema

¡ $W_{\text{COM}} > W_{\text{EXP}}$!

14. Energía de las Reacciones Químicas

TRABAJO PV COMPRESIÓN – EXPANSIÓN (REVERSIBLE)

COMPRESIÓN



$$W_{sistema} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

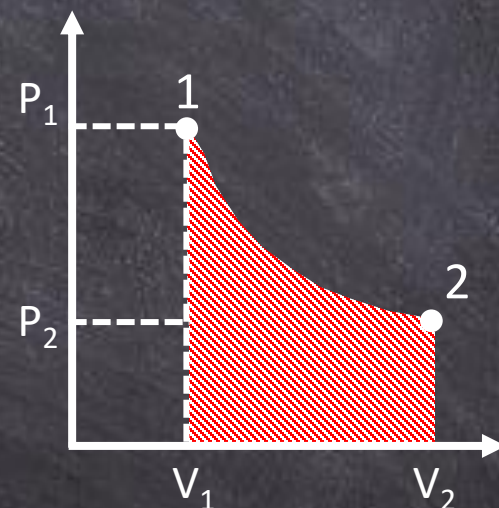
$$\begin{aligned} T &= cte \\ P_1 &= 2.5 \text{ atm} \\ P_2 &= 5 \text{ atm} \\ V_1 &= 10 \text{ L} \\ V_2 &= 5 \text{ L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{sistema} &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ W_{sistema} &= -cte \cdot \ln \frac{5}{10} \end{aligned}$$

$$W_{sistema} \approx -cte \cdot (-0.7) = +$$

Realizado por el entorno

EXPANSIÓN



$$\begin{aligned} T &= cte \\ P_1 &= 5 \text{ atm} \\ P_2 &= 2.5 \text{ atm} \\ V_1 &= 5 \text{ L} \\ V_2 &= 10 \text{ L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{sistema} &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ W_{sistema} &= -cte \cdot \ln \frac{10}{5} \end{aligned}$$

$$W_{sistema} \approx -cte \cdot (0.7) = -$$

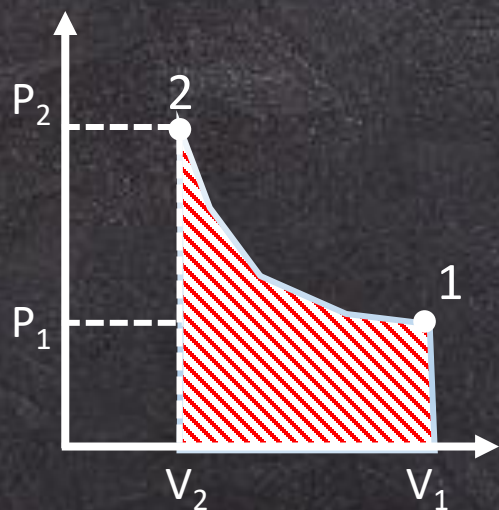
Realizado por el sistema

¡W ES EL MISMO!

14. Energía de las Reacciones Químicas

EJERCICIO DE COMPRESIÓN DE UN GAS IDEAL

Un gas ideal se comprime isotérmica y reversiblemente desde 10 L hasta 1.5L a 25°C. El W ejecutado por el recipiente térmico es de 2250 cal. ¿Cuántos moles de gas se hayan presentes en el sistema?



$$W_{sistema} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV \quad P_{ext} = P_{G.I} \quad PV = nRT$$

$$W_{sistema} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{sistema} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{sistema} = 2250 \text{ cal} = -n \left(1.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right) \cdot (25 + 273.15) \text{ K} \left(\ln \frac{1.5}{10} \right)$$

El signo nos lo da el proceso es decir los volúmenes

$n \approx 2 \text{ moles}$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Función de Trayectoria: Calor

CALOR: Un sistema cede E en forma de Q si se transfiere como resultado de una diferencia de T entre el sistema y el entorno.

- El calor se transfiere desde el cuerpo más caliente (a mayor T) al más frío (menor T).
- El calor es una forma de transferencia de energía, no es una propiedad característica del sistema.



$$Q = mC_{(T,P)}(T_2 - T_1)$$

la T_{sistema} varía hasta igualar la $T_{\text{alrededores}}$

Unidades : Julio

1 cal = 4.184 J

14. Energía de las Reacciones Químicas

Capacidad Calorífica

Capacidad calorífica molar de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un mol de dicha sustancia un grado (Propiedad intensiva).

$$\overline{C_p} = \frac{J}{K \cdot mol}$$

Calor específico de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un gramo de dicha sustancia un grado (Propiedad intensiva).

$$C_e = \frac{J}{K \cdot g}$$

$$Q = mC_{(T,P,V)}(T_2 - T_1)$$

- si no hay cambio de fase (T cte)
- ni reacción química (varia n)

- Depende de la naturaleza de la propia sustancia

14. Energía de las Reacciones Químicas

Un trozo de hierro de 465 g se saca de un horno y se sumerge en 375g de agua en un recipiente aislado. La temperatura del agua aumenta de 26°C a 87°C. Si el calor específico del hierro es 0.45 J/g °C y el del agua 1 cal/g °C, calcula la temperatura a la que se encontraba el horno.

$$\Delta Q = 0 \quad Q_{Fe} + Q_{agua} = 0 \quad \boxed{Q = mC_{(T,P,V)}(T_2 - T_1)}$$

$$Q_{Fe} + Q_{agua} = m_{Fe} \cdot C_e \cdot (87 - \mathbf{T}) + m_{agua} \cdot C_e \cdot (87 - 26) = 0$$

$$465g \cdot 0.45 \frac{J}{g^{\circ}C} \cdot (87 - \mathbf{T})^{\circ}C + 375g \cdot 4.18 \frac{J}{g^{\circ}C} \cdot (87 - 26)^{\circ}C = 0$$

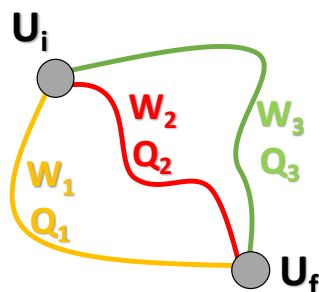
$$\boxed{T_{horno} = 545^{\circ}C}$$

$$Q(Fe) < 0 \quad \text{El hierro transfiere el calor}$$

$$Q(agua) > 0 \quad \text{El agua adsorbe calor}$$

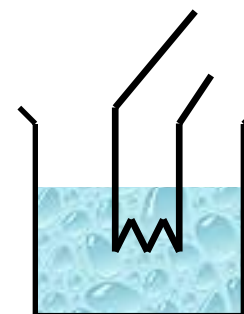
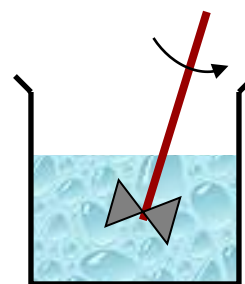
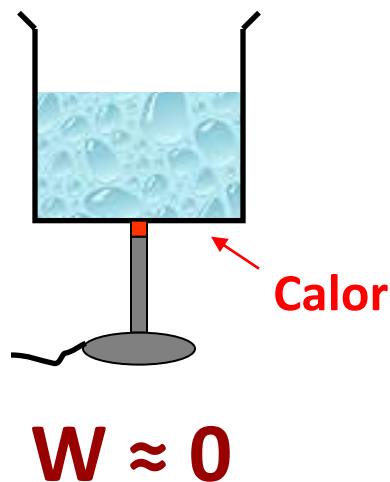
14. Energía de las Reacciones Químicas

Formas de Transferir Energía: Q + W



Primer Principio de la Termodinámica

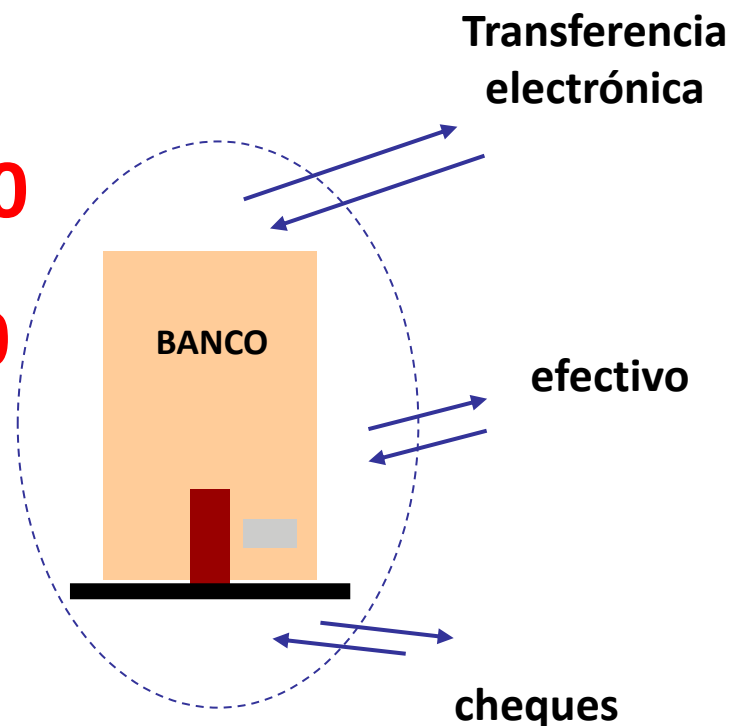
$$\Delta U = Q + W$$



14. Energía de las Reacciones Químicas

Calor Y Trabajo: Convenio de Signos

Criterio de signos



- son formas de variar la E del sistema
- no son funciones de estado
- no es "algo" que posea el sistema

14. Energía de las Reacciones Químicas

Primer Principio de la Termodinámica

ENERGÍA

No es posible conocer la energía de un sistema, sólo conocemos su cambio en un proceso $\Delta U = U_2 - U_1$

Energía interna (U)

(Suma de energías a nivel molecular)

- Función de estado
- Magnitud extensiva

¿Cómo podemos aumentar U de un sistema cerrado?

- 1) Realizando un trabajo
- 2) Calentándolo → calor

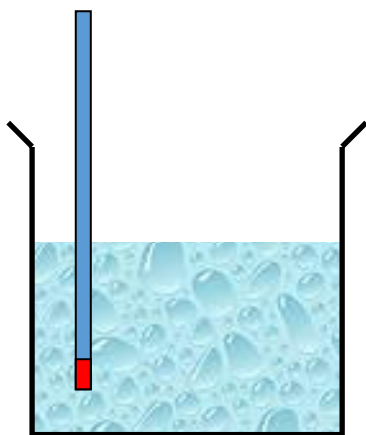
$$\Delta U = Q + W$$

1^{er} Principio de la Termodinámica

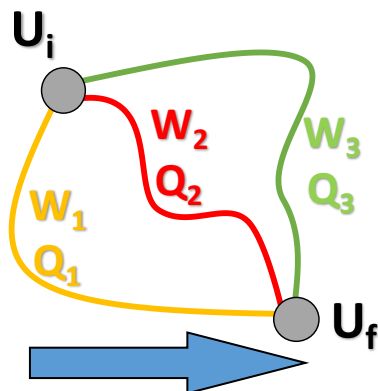
14. Energía de las Reacciones Químicas

Primer Principio de la Termodinámica

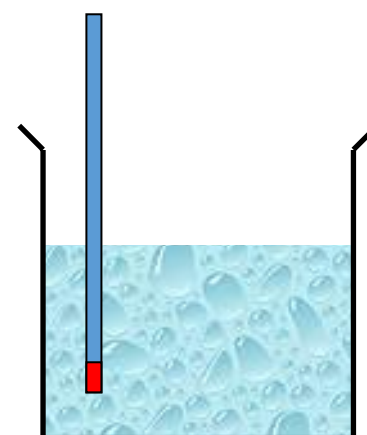
$T_i = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$



Estado Inicial (i)



$T_f = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$



Estado Final (f)

$$\Delta U = U_f - U_i = \Delta U_2 = \Delta U_3 = \Delta U_1$$

No es posible conocer la energía de un sistema,
sólo conocemos su cambio en un proceso $\Delta U = U_f - U_i$

$U \equiv$ función de estado

$$U \equiv f(T, P, V)$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Tipos de Procesos

Proceso a $V = \text{cte}$ (isocórico)

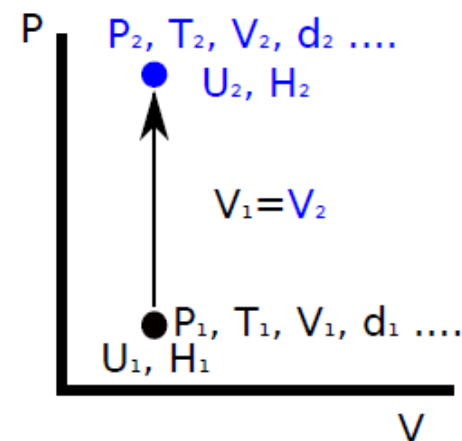
$$V_2 = V_1 \quad dV=0$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV \Rightarrow \Delta U = Q + 0 = Q$$

- Nuevo significado de $\Delta U = Q_v$
- Nos da una forma de determinar ΔU

$$\Delta U = Q_v$$

Calor Intercambiado a Volumen constante



14. Energía de las Reacciones Químicas

Tipos de Procesos

Proceso a P = cte (isobárico)

$$\Delta U = Q + W = Q - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = Q_P - P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$\Delta U = U_2 - U_1$ $P = \text{cte}$

$$\textcircled{Q_P} = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1} = \textcircled{\Delta H}$$

Nos da una forma
de determinar

ΔH

$$\Delta H = Q_P$$

Entalpía
(H)

- Función de estado $H \equiv f(T, P, V, U)$
- Propiedad extensiva
- Unidades de energía (J)
- $\bar{H} \equiv \frac{H}{n} \quad [J / mol]$

Calor Intercambiado a Presión Constante

14. Energía de las Reacciones Químicas

Capacidad Calorífica

Puesto que $Q_v = \Delta U$ y $Q_p = \Delta H$

en un sistema cerrado, en equilibrio o proceso reversible y sólo $W(P-V)$ es posible definir :

Capacidad calorífica molar a P cte:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{n} \frac{q_p}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$\swarrow \partial$
 $U, H \equiv f(T, P, V)$

Capacidad calorífica molar a V cte:

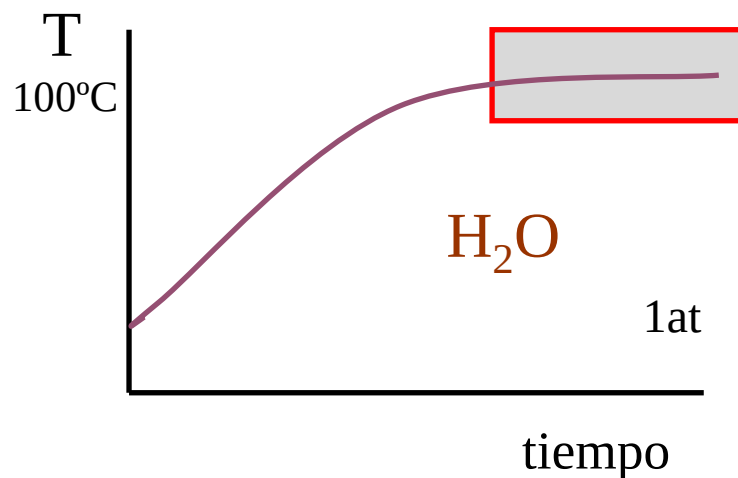
$$\bar{C}_v = \frac{1}{n} \frac{q_v}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$\swarrow \partial$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Calculo de ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

- **Cambio de Fase a T y P constante**
- El Q_p se emplea en ΔV y en ΔU , que depende del estado de agregación



$$\Delta U = \int q + \int w = Q_p - P_{ext} \int dV$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

proceso
sól/líqu



$$\Delta H \cong \Delta U$$

proceso
gas



$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) \\ \text{si } T = \text{cte}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Calculo de ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

De forma general

$$U \equiv f(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$H \equiv f(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

MUY UTIL PARA GASES IDEALES Y PROCESO ISOCORICOS E ISOBARICOS
SIN CAMBIOS DE FASE

• En un proceso cíclico

$$\Delta U = U_f - U_i = 0$$

$$\Delta H = H_f - H_i = 0$$

$$\Delta T = \Delta P = \Delta V = 0$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Calculo de ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

• Cambio de estado de un Gas Ideal (S_1 pasa S_2)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \xrightarrow{\text{G I}} \Delta U = \int C_V(T) dT = C_V \Delta T$$

Si C_V cte

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \xrightarrow{\text{G I}} \Delta H = \int C_P(T) dT = C_P \Delta T$$

Si C_P cte

1) Proceso Isotérmico ($T=\text{cte}$) de un Gas Ideal

$$dT = 0 \quad \begin{cases} \Delta U = 0 \\ \Delta H = 0 \end{cases} \quad \begin{aligned} &P \text{ cte} \rightarrow W = -P\Delta V \quad \text{irrev.} \\ &W = -\int P_{\text{ext}} dV \xrightarrow{\text{rev.}} -\int P_{\text{gas}} dV \xrightarrow{\text{G I}} -\int \frac{nRT}{V} dV \quad T \text{ cte} \\ &W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W \rightarrow Q = -W$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Un cilindro al que va ajustado un pistón sin rozamiento, contiene 3 moles de He (g) a una presión de 1 atm introducido en un baño a T constante de 400 K. Calcule: Q, W, ΔU y ΔH en dos casos:

- Cuando P aumenta reversiblemente a 5 atm
- Si alcanza el mismo estado 2 pero irreversiblemente.

- Cuando P aumenta reversiblemente a 5 atm

T cte = ISOTERMICO (400 K) Y Proceso Reversible de COMPRESION (G.I.)

$$U \equiv f(T, V) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \cancel{C_V dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \Delta U = 0$$

0 por dT 0 por G.I.

$$H \equiv f(T, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \cancel{C_P dT} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad \Delta H = 0$$

0 por dT 0 por G.I.

$$\Delta U = Q + W \longrightarrow Q = -W \quad W = -\int P_{ext} dV \underset{\text{rev.}}{=} -\int P_{gas} dV = -\int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

8,31 J/molK

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{3 \cdot 0.082 \cdot 400}{1} = 98.4 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} = \frac{3 \cdot 0.082 \cdot 400}{5} = 19.7 \text{ L}$$

$$W = 16 \text{ kJ}$$

$$Q = -16 \text{ kJ}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Un cilindro al que va ajustado un pistón sin rozamiento, contiene 3 moles de He (g) a una presión de 1 atm introducido en un baño a T constante de 400 K. Calcule: Q, W, ΔU y ΔH en dos casos:

- Cuando P aumenta reversiblemente a 5 atm
- Si alcanza el mismo estado 2 pero irreversiblemente.

b) Cuando P aumenta irreversiblemente a 5 atm

T cte = ISOTERMICO (400 K) Y Proceso irreversible de COMPRESION (G.I)

$$U \equiv f(T, V) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \cancel{C_V dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \Delta U = 0$$

0 por dT 0 por G.I

$$H \equiv f(T, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \cancel{C_P dT} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad \Delta H = 0$$

0 por dT 0 por G.I

$$\Delta U = Q + W \longrightarrow Q = -W \quad W = -\int P_{\text{ext}} dV \xrightarrow{P_2} W = -P(V_2 - V_1) = -5 \text{ atm} \cdot (-78.7 \text{ L})$$

$$W = -P(V_2 - V_1) = 393.5 \text{ atm} \cdot L \left(\frac{R}{R} \right) = 393.5 \text{ atm} \cdot L \left(\frac{8.31}{0.082} \right) = 39.9 \text{ kJ}$$

$$W = 39.9 \text{ kJ}$$

$$Q = -39.9 \text{ kJ}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Calculo de ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

2) Proceso Adiabático ($Q=0$) de un Gas Ideal $dU = q + w$

$$\Delta U = \int C_V(T) dT = W = -\int P_{ext} dV$$

2.1) Proceso Adiabático ($Q=0$) Reversible de un Gas Ideal

$$dU = C_V dT = w = -P_{gas} dV = -\frac{nRT}{V} dV$$
$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \longrightarrow C_V \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right] = -nR \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$\Delta H = \int C_P dT = C_P \Delta T$$

Si C_P cte

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

14. Energía de las Reacciones Químicas

Calculo de ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

2) Proceso Adiabático ($Q=0$) de un Gas Ideal $dU = \cancel{q} + w$

$$\Delta U = \int C_V(T) dT = W = -\int P_{ext} dV$$

2.2) Proceso Adiabático ($Q=0$) Irreversible (P cte) de un G.I.

$$W = -P_{ext} \Delta V \quad \Delta U = \int C_V(T) dT = C_V \Delta T = -P \Delta V$$

$$\Delta H = \int C_P dT = C_P \Delta T$$

Si C_p cte

Si C_V cte

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P \Delta V$$

Relación entre C_p y C_v SOLO para Gas Ideal y cualquier proceso

$$C_p - C_v = nR$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Calculo de ΔU y ΔH en procesos sencillos de sistemas cerrados

- **Proceso Isobárico ($P \equiv \text{cte}$) sin cambio de fase (G.I o cualquier sistema)**

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \xrightarrow[\text{P=cte}]{\text{Si } C_P \text{ cte}} \Delta H = \int C_P(T) dT = C_P \Delta T$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \xrightarrow{\text{Si P=cte}} \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

- **Proceso Isocórico ($V \equiv \text{cte}$) (G.I o cualquier sistema)**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \xrightarrow[\text{V=cte}]{} \Delta U = \int C_V(T) dT \xrightarrow[\text{Si } C_V \text{ cte}]{=} C_V \Delta T$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + V \Delta P$$

$V = \text{cte}$

14. Energía de las Reacciones Químicas

(28) Calcule q , w , ΔU y ΔH si 2.00 g de He(g) con $C_{v,m} = 3R/2$ independientemente de la temperatura experimentan: a) Una expansión reversible a presión constante de 0.800 bar desde 20.0 L hasta 40.0 L. b) un calentamiento reversible en el que la presión varía de 0.600 bar a 0.900 bar mientras V permanece constante e igual a 15.0 L.

a) Expansión reversible de G.I a P=cte (Isobárico).

$$1 \text{ bar} \cdot \text{L} = 100 \text{ J}$$

$$P (\text{cte}) = 0.8 \text{ bar} \quad \begin{matrix} V_1 = 20 \text{ L} \\ V_2 = 40 \text{ L} \end{matrix}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

$$W = -P(V_2 - V_1) = -0.8(40 - 20) \cdot \frac{100 \text{ J}}{1 \text{ bar} \cdot \text{L}}$$

$$W = -1600 \text{ J}$$

$$U \equiv f(T) - G.I \quad \longrightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot dT$$

$$\Delta U = \overline{C_V} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \cdot 0.8 \cdot (40 - 20) = 2400 \text{ J}$$

$$\Delta U = 2400 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W + \Delta U = 1600 + 2400 = 4000 \text{ J}$$

$$Q = 4000 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V = 2400 + 0.8(20) \cdot \frac{100 \text{ J}}{1 \text{ bar} \cdot \text{L}}$$

$$\Delta H = 4000 \text{ J}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

(28) Calcule q , w , ΔU y ΔH si 2.00 g de He(g) con $C_{v,m} = 3R/2$ independientemente de la temperatura experimentan: a) Una expansión reversible a presión constante de 0.800 bar desde 20.0 L hasta 40.0 L. b) Un calentamiento reversible en el que la presión varía de 0.600 bar a 0.900 bar mientras V permanece constante e igual a 15.0 L.

$$1 \text{ bar} \cdot \text{L} = 100 \text{ J}$$

b) Calentamiento reversible de G.I a $V = \text{cte}$ (Isócoro).

$$V (\text{cte}) = 15 \text{ L} \quad \begin{array}{l} P_1 = 0.600 \text{ bar} \\ P_2 = 0.900 \text{ bar} \end{array}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0 \quad \boxed{W = 0 \text{ J}}$$

$$U \equiv f(T) - G.I$$

$$\Delta U = Q + W \quad \Delta U = Q \quad \longrightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot dT$$

$$\Delta U = \overline{C_V} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \cdot V \cdot (P_2 - P_1) = \frac{3}{2} \cdot 15 \text{ L} \cdot (0.9 - 0.6) \text{ bar} \cdot \frac{100 \text{ J}}{\text{bar} \cdot \text{L}}$$

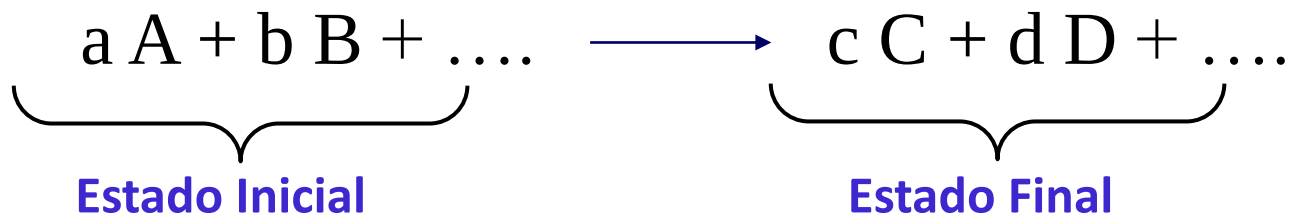
$$\boxed{\Delta U = 675 \text{ J}}$$

$$\boxed{Q = 675 \text{ J}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\Delta P = 675 + 15(0.9 - 0.6) \cdot \frac{100 \text{ J}}{1 \text{ bar} \cdot \text{L}} \quad \boxed{\Delta H = 1125 \text{ J}}$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

Termoquímica: Entalpia de Reacción – Calor de Reacción



Reacción de a mol de A y b mol de B en la que se producen c mol de C y d mol de D y se intercambia calor (q_r)

**Reacciones
químicas**

Exotérmicas ($Q < 0$)

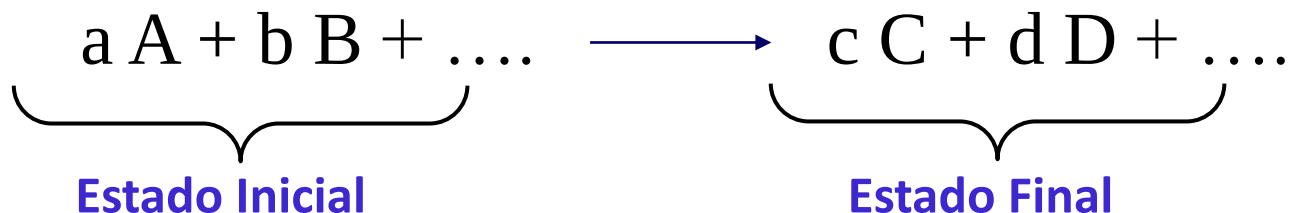
El sistema desprende calor como consecuencia de la reacción

Endotérmicas ($Q > 0$)

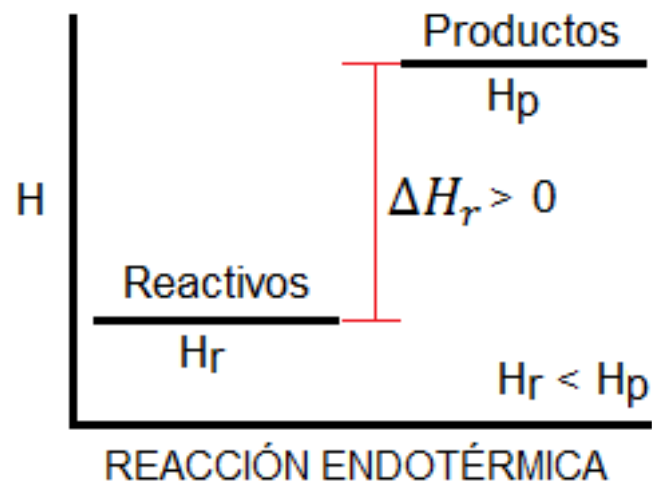
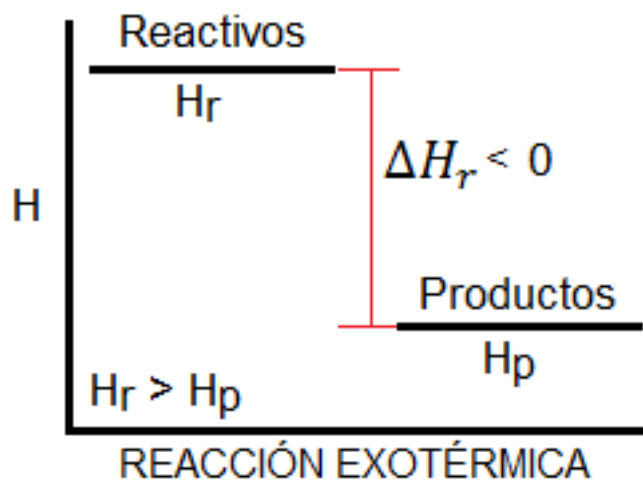
El sistema recibe calor para que tenga lugar la reacción

14. Energía de las Reacciones Químicas

Termoquímica: Entalpia de Reacción – Calor de Reacción

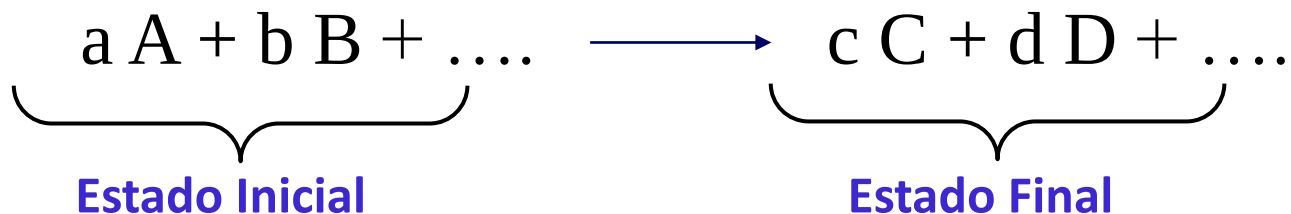


Reacción de a mol de A y b mol de B en la que se producen c mol de C y d mol de D y se intercambia calor (q_r)



14. Energía de las Reacciones Químicas

Calor de Reacción

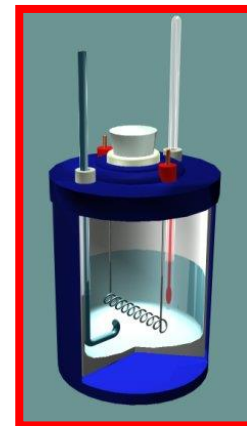


**Recipiente
Adiabático**

- Exotérmicas ($Q < 0$) $\Rightarrow \Delta T > 0$
- Endotérmicas ($Q > 0$) $\Rightarrow \Delta T < 0$

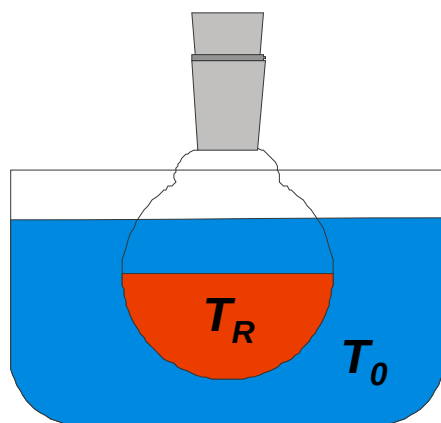
**Recipiente
Diatérmico**

- Exotérmicas ($Q < 0$)
 - Endotérmicas ($Q > 0$)
- $\Delta T = 0$

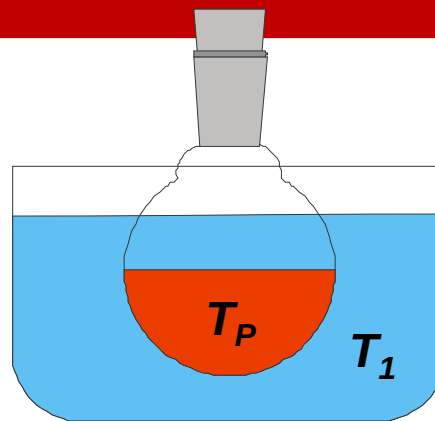
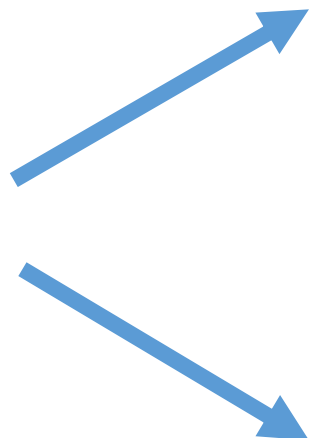


14. Energía de las Reacciones Químicas

Calor de Reacción



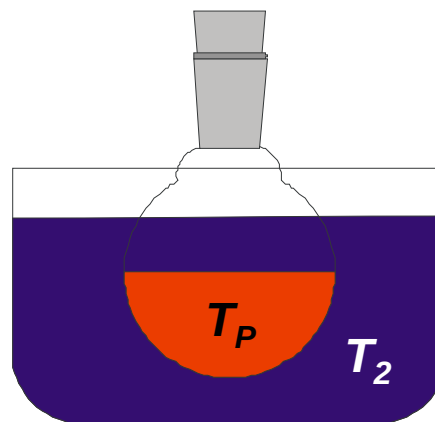
Reactivos (T_R)
 T_0



Productos (T_P)

$$T_1 > T_0$$
$$\Delta H_1 < 0$$

Reacción
exotérmica



Productos (T_P)

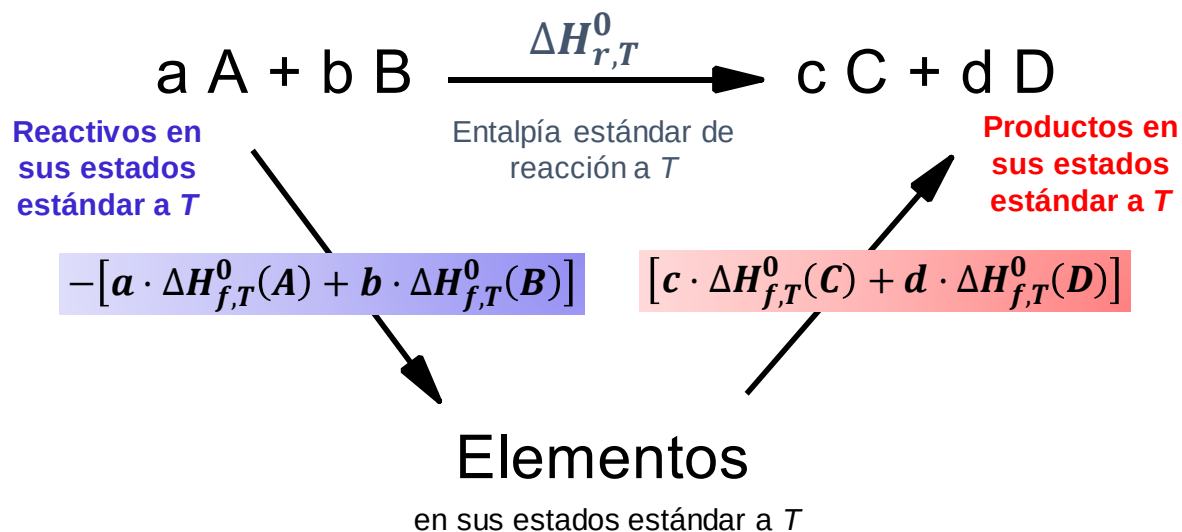
$$T_2 < T_0$$
$$\Delta H_2 > 0$$

Reacción
endotérmica

14. Energía de las Reacciones Químicas

Entalpia de Reacción Estándar ($\Delta H_{r,T}^0$)

($\Delta H_{r,T}^0$): Variación de entalpia producida al transformarse los números estequiométricos de moles de reactivos puros, separados y en sus estados normales a una temperatura T, en los números estequiométricos de moles de productos puros, separados y en sus estados estándar a la misma T.



$$\Delta H_{r,T}^0 = [c \cdot \Delta H_{f,T}^0(C) + d \cdot \Delta H_{f,T}^0(D)] - [a \cdot \Delta H_{f,T}^0(A) + b \cdot \Delta H_{f,T}^0(B)]$$

Para hacer el balance energético se considera que las reacciones tienen lugar hasta el consumo total de los reactivos

14. Energía de las Reacciones Químicas

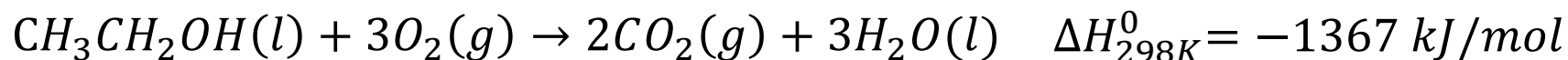
Estado estándar y Estado de referencia

Estado estándar de una sustancia a T :

- Sólido o Líquido puro: Estado correspondiente a la P de 1 bar y a una T de interés.
- Gas puro: Estado correspondiente a P de 1bar a una T de interés y con comportamiento de G.I

Se denota con un superíndice (°) y el valor de T como subíndice $\longrightarrow \Delta H_T^0$

Para cada valor de T, existe un único estado estándar de una sustancia pura dada



La **Entalpia de Reacción** es una magnitud molar de modo que presenta unidades de J/mol o Cal/mol. Recordemos que la entalpia es una variable extensiva pero dividida entre los moles la convierte en una propiedad intensiva.

14. Energía de las Reacciones Químicas

Entalpía normal de Formación ($\Delta H_{f,T}^\circ$)

Entalpía normal de formación de una sustancia pura es el cambio de entalpía normal para el proceso de formación de un mol de esa sustancia en su estado normal a la temperatura T, a partir de los elementos que la constituyen en su forma de referencia a T.

- Rara vez medible directamente
- Calculable a partir de otras entalpías de reacción medibles (combustión...)

Estado de referencia de un elemento a T :

La forma mas estable de un elemento a T y P° 1bar.

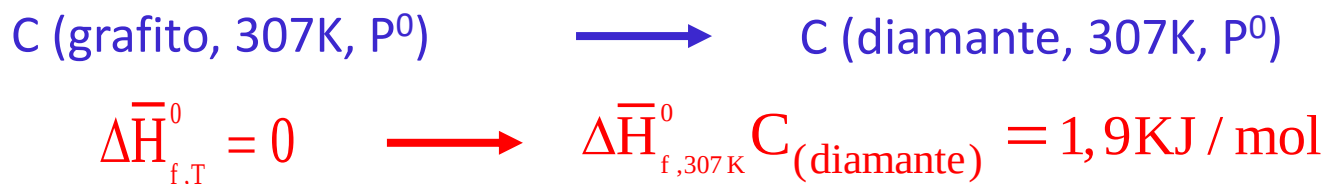
Arbitrariamente: La entalpía normal de formación de cualquier **elemento** en su forma de referencia a la temperatura T, es **cero**

$$\Delta H_{f,T}^\circ = 0 \quad \text{Elemento en su estado de referencia}$$

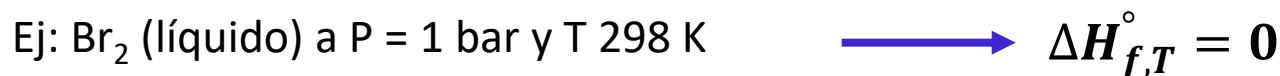
14. Energía de las Reacciones Químicas

Entalpia normal de Formación ($\Delta H_{f,T}^\circ$)

¿Cuánto vale Entalpia de formación de...?



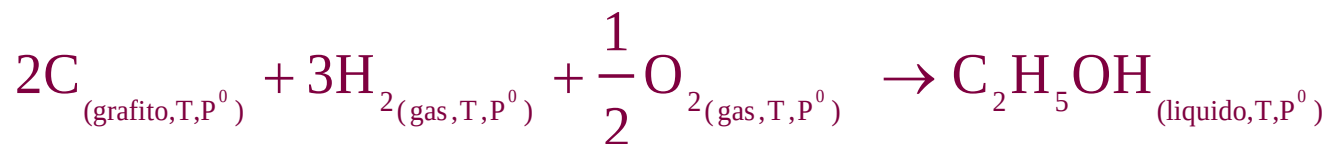
¿Cuánto vale Entalpia de formación de...?



14. Energía de las Reacciones Químicas

Entalpia normal de Formación ($\Delta H_{f,T}^{\circ}$)

¿Cuánto vale Entalpia de formación del Formaldehido?



$$\Delta H_f^{\circ} (\text{O}_2, \text{gas}, 298\text{K}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{C}, \text{s}, 298\text{K}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2, \text{gas}, 298\text{K}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{f,T}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) - 2\Delta H_{f,T}^{\circ} (\text{C}_{(\text{graf})}) - 3\Delta H_{f,T}^{\circ} (\text{H}_{2(\text{g})}) - \frac{1}{2}\Delta H_{f,T}^{\circ} (\text{O}_{2(\text{g})})$$

↑ (medida experimental) $\Delta H_{f, 298\text{K}}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{liq}) = -277.69 \text{ kJ/mol}$

Se miden algunas $\Delta H_{f,T}^{\circ}$, y se tabulan, lo que permite calcular las entalpías normales de reacción ΔH_T° :

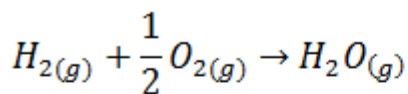
$$\Delta H_T^{\circ} = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \Delta H_{f,T}^{\circ} (\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \Delta H_{f,T}^{\circ} (\text{reac})$$

14. Energía de las Reacciones Químicas

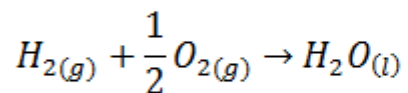
Tablas tabuladas Entalpías de Formación a 298K y 1 bar

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL ESTADO ESTANDAR A 25 °C y 1 BAR^a

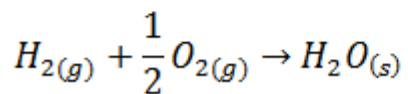
Sustancia	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S_m° J mol ⁻¹ K ⁻¹	$C_{p,m}^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
Ag ⁺ (aq)	105,56	77,09	72,8	
Br(g)	111,884	82,396	175,022	20,786
Br ⁻ (aq)	-121,55	-103,97	82,4	-141,8
Br ₂ (l)	0	0	152,231	75,689
Br ₂ (g)	30,907	3,110	245,463	36,02
C(grafito)	0	0	57,40	0,527
C(diamante)	1			
C(g)	716			
CF ₄ (g)	-925			
CH ₄ (g)	-74			
CO(g)	-110			
CO ₂ (g)	-393			
CO ₃ ²⁻ (aq)	-675			
COF ₂ (g)	-634			
C ₂ H ₂ (g)	226			
C ₂ H ₄ (g)	52			
C ₂ H ₆ (g)	-84			
C ₂ H ₅ OH(l)	-277			
(CH ₃) ₂ O(g)	-184			
C ₃ H ₈ (g)	-103			
C ₆ H ₆ (g)	82			
Cyclohexene(g) (C ₆ H ₁₀)	-5,36	107,0	310,86	105,02
α-D-Glucosa(c) (C ₆ H ₁₂ O ₆)	-1274,4	-910,1	212,1	218,8
Sucrosa(c) (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	-2221,7	-1543,8	360,2	425,5
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH(c)	-890,8	-314,5	455,2	460,7
CaCO ₃ (calcita)	-1206,92	-1128,79	92,9	81,88
CaCO ₃ (aragonita)	-1207,13	-1127,75	88,7	81,25
CaO(c)	-635,09	-604,03	39,75	42,80
Cl(g)	121,679	105,680	165,198	21,840
Cl ⁻ (aq)	-167,159	-131,228	56,5	-136,4
Cl ₂ (g)	0	0	223,066	33,907



$$\Delta H_f^\circ = -241,9 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f^\circ = -292,6 \text{ kJ/mol}$$

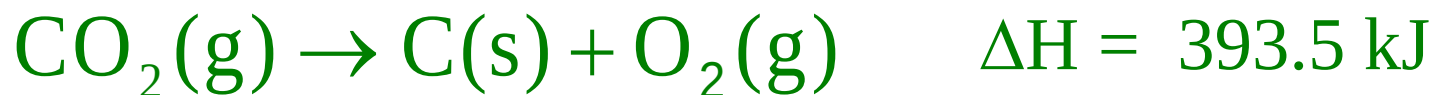
Sustancia	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S_m° J mol ⁻¹ K ⁻¹	$C_{p,m}^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
Cu(c)	0	0	33,150	24,435
Cu ²⁺ (aq)	64,77	65,49	-99,6	
F ₂ (g)	0	0	202,78	31,30
Fe(c)	0	0	27,28	25,10
Fe ³⁺ (aq)	-48,5	-4,7	-315,9	
H(g)	217,965	203,247	114,713	20,784
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ (g)	0	0	130,684	28,824
HD(g)	0,138	-1,464	143,801	29,196
D ₂ (g)	0	0	144,960	29,196
HBr(g)	-36,40	-53,45	198,695	29,142
HCl(a)	-92,307	-95,299	186,908	29,12
	-271,1	-273,2	173,779	29,133
	294,1	328,1	238,97	43,68
	-285,830	-237,129	69,91	75,291
	-241,818	-228,572	188,825	33,577
	-187,78	-120,35	109,6	89,1
	-20,63	-33,56	205,79	34,23
	-252,38	-283,27	102,5	21,8
	-436,747	-409,14	82,59	51,30
	0	0	32,68	24,89
	147,70	113,10	148,650	20,786
	-601,70	-569,44	26,94	37,15
	472,704	455,563	153,298	20,786
	0	0	191,61	29,125
	-46,11	-16,45	192,45	35,06
	-528,10	-368,44	103,51	99,20
	90,25	86,55	210,761	29,844
	33,18	51,31	240,06	37,20
	-207,36	-111,25	146,4	-86,6
	9,16	97,89	304,29	77,28
	107,32	76,761	153,712	20,786
	-240,12	-261,905	59,0	46,4
NaCl(c)	-411,153	-384,138	72,13	50,50
O(g)	249,170	231,731	161,055	21,912
O ₂ (g)	0	0	205,138	29,355
OH ⁻ (aq)	-229,994	-157,244	-10,75	-148,5
PCl ₃ (g)	-287,0	-267,8	311,78	71,84
PCl ₅ (g)	-374,9	-305,0	364,58	112,80
SO ₂ (g)	-296,830	-300,194	248,22	39,87
Si(g)	455,6	411,3	167,97	22,251
SiC(β, cúbico)	-65,3	-62,8	16,61	26,86
SiO ₂ (cuarzo)	-910,94	-856,64	41,84	44,43
Sn(gris)	-2,09	0,13	44,14	25,77
Sn(blanco)	0	0	51,55	26,99
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909,27	-744,53	20,1	-293,

^a Datos obtenidos principalmente por conversión a partir de valores de D. D. Wagman et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. Stand. Tech. Notes 270-3, 270-4, 270-5, 270-6, 270-7 y 270-8, Washington, 1968-1981. Se ha usado para los solutos los estados estándar en la escala de modalidades.

14. Energía de las Reacciones Químicas

Ley de Lavoisier - Laplace

El cambio energético que acompaña a una reacción química es de magnitud igual, pero de signo opuesto al que va asociado a la reacción de sentido opuesto.



H: función de estado

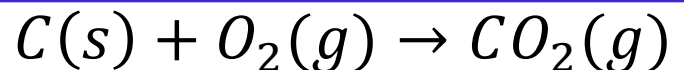
14. Energía de las Reacciones Químicas

Ley de Hess – Calculo de la entalpia de reacción

La energía intercambiada en forma de calor en una reacción química es la misma tanto si la reacción ocurre en una etapa como si ocurre en varias.

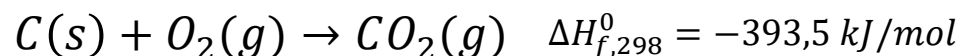
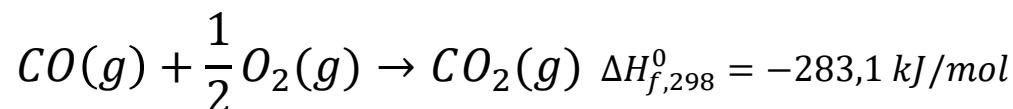
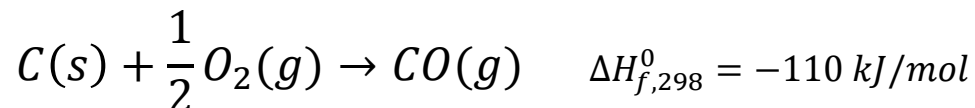


UNA ETAPA



$$\Delta H_{f,298}^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

VARIAS ETAPAS



Se desprende la misma cantidad de calor

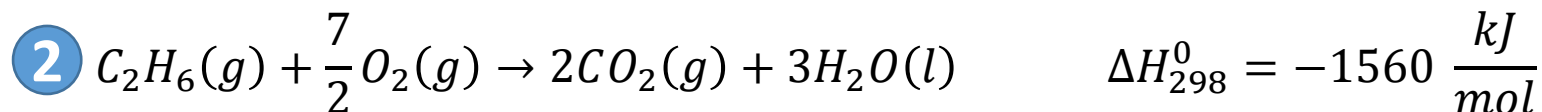
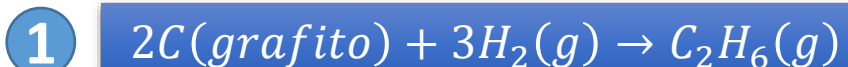


Por H (función de estado)

14. Energía de las Reacciones Químicas

Ley de Hess – Calculo de la entalpia de reacción

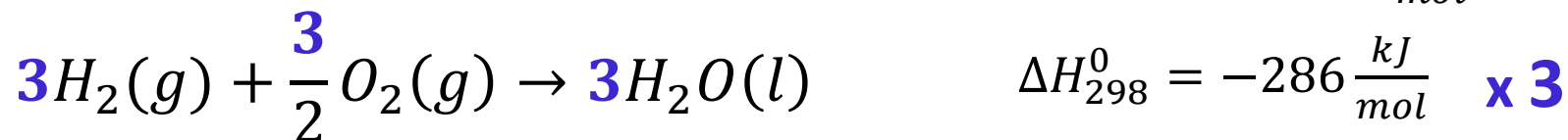
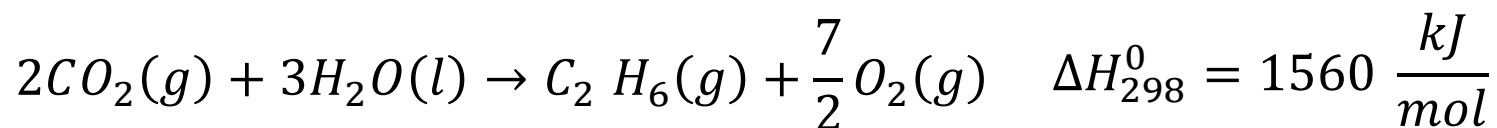
Ejemplo: Formación de etano a partir de C(grafito) e H_2 (g). La combinación de reacciones nos pueden llevar a la reacción de formación de etanol (g). → [Ley de Hess](#)



14. Energía de las Reacciones Químicas

Ley de Hess – Calculo de la entalpia de reacción

Mediante la Ley de Hess



14. Energía de las Reacciones Químicas

Calculo de la entalpia de reacción

Usando la definición

$$\Delta H_T^0 = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \Delta H_{f,T}^0 (\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \Delta H_{f,T}^0 (\text{reac}) \quad \text{A } 25^\circ\text{C y 1 BAR}^a$$



	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	$C_{P,m}^\circ$
Ag ⁺ (aq)	105,56	77,09	72,8	
Br(g)	111,884	82,396	175,022	20,786
Br ⁻ (aq)	-121,55	-103,97	82,4	-141,8
Br ₂ (l)	0	0	152,231	75,689
Br ₂ (g)	30,907	3,110	245,463	36,02
C(grafito)	0	0	5,740	8,527
C(diamante)	1,897	2,900	2,377	6,115
C(g)	716,682	671,257	158,096	20,838
CF ₄ (g)	-925	-879,	261,61	61,09
CH ₄ (g)	-74,81	-50,72	186,264	35,309
CO(g)	-110,525	-137,168	197,674	29,116
CO ₂ (g)	-393,509	-394,359	213,74	37,11
CO ₃ ²⁻ (aq)	-677,14	-527,81	-56,9	
COF ₂ (g)	-634,7	-619,2	258,60	46,82
C ₂ H ₂ (g)	226,73	209,20	200,94	43,93
C ₂ H ₄ (g)	52,26	68,15	219,56	43,56
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	-32,82	229,60	52,63

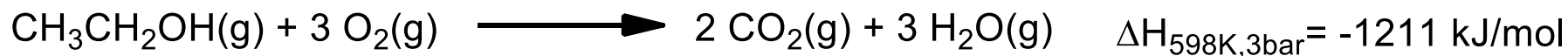
$$\Delta H_T^0 = 1 \cdot \Delta H_f^0(C_2H_6(g)) - 3 \cdot \Delta H_f^0(H_2(g)) - 2 \cdot \Delta H_f^0(C(\text{grafito})) = -85 \text{ KJ/mol}$$

Sustancia	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	$C_{P,m}^\circ$
Cu ²⁺ (aq)	64,77	65,49	-99,6	
F ₂ (g)	0	0	202,78	31,30
Fe(c)	0	0	27,28	25,10
Fe ³⁺ (aq)	-48,5	-4,7	-315,9	
H(g)	217,965	203,247	114,713	20,784
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ (g)	0	0	130,684	28,824

14. Energía de las Reacciones Químicas

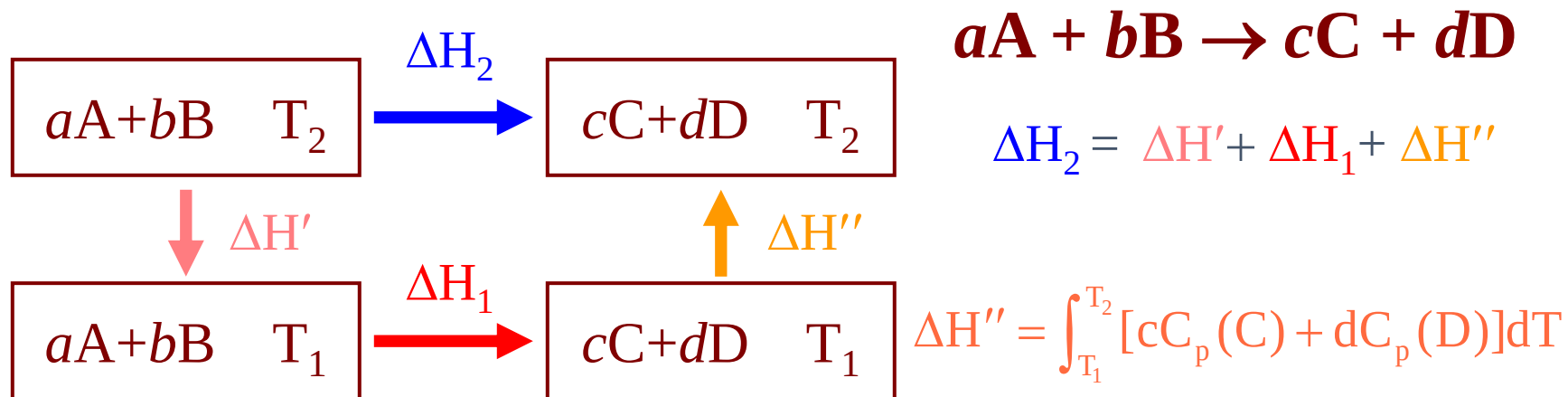
Entalpía de Combustión

- Una **combustión** es una reacción de oxidación completa con $O_2(g)$
- La **entalpía de combustión** es la variación de entalpía en una reacción de combustión de un mol de combustible
 - Medible directamente, ya que las reacciones de combustión son realizables
 - Las entalpías de combustión estándar se usan para calcular y tabular entalpías de formación estándar



14. Energía de las Reacciones Químicas

Efecto de la Temperatura en la Entalpia de Reacción



$$\Delta H' = \int_{T_2}^{T_1} [aC_p(A) + bC_p(B)]dT = -\int_{T_1}^{T_2} [aC_p(A) + bC_p(B)]dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} [cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)]dT}_{\Delta C_p}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Ecuación de Kirchhoff

14. Energía de las Reacciones Químicas

Efecto de T en la Entalpia de Reacción: Ejemplo

Halle las entalpias normales de reacción a 298K y 370K de la reacción



Datos termodinámicos (a 298 K y 1 bar)

	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔG_f^0 (kJ/mol)	S^0 (kJ/mol)	C_p^0 (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.8	37.1
H ₂ O (l)	-285.8	-237.1	70.0	75.3
H ₂ O (g)	-241.8	-228.6	188.8	33.6
H ₂ O ₂ (l)	-187.78	-120.35	109.6	89.1
SO ₂ (g)	-296.8	-300.1	248.2	39.9
H ₂ S (g)	-20.63	-33.4	205.8	34.2
N ₂ (g)			191.6	29.1
O ₂ (g)			205.2	29.4

$$\Delta H_{298}^0 = -1124.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{370}^0 = \text{???? kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \Delta C_p = 2 \cdot \frac{39.9 \text{ J}}{\text{molK}} + 2 \cdot \frac{75.3 \text{ J}}{\text{molK}} - 2 \cdot 34.2 \frac{\text{J}}{\text{molK}} - 3 \cdot \frac{29.4 \text{ J}}{\text{molK}} = 49.8 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) = -1124.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0.0498 \frac{\text{KJ}}{\text{molK}} \cdot (370 - 298) \text{K} = -1120.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$