



QUÍMICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 2

Primer Principio de la Termodinámica

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

mer Principio de la Termodinámica. Energía interna

ermoquímica: Entalpía

2.2.1 Relación entre ΔU y ΔH

2.2.2 Estados normales de las sustancias puras

2.2.3 Entalpías normales de reacción, entalpías
normales de formación

2.2.4 Ley de Hess

2.2.5 Efecto de la temperatura sobre la entalpía
de reacción: Ecuación de Kirchhoff

2.2.6 Determinación experimental de calores de
reacción. Valor energético de los alimentos

The logo for Cartagena99 features the word "Cartagena99" in a stylized, green, cursive font. The text is positioned above a graphic element consisting of a blue and orange shape that resembles a stylized map of the city of Cartagena or a similar geographical feature.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



El primer principio de la termodinámica es una **generalización del principio de conservación de la energía**: "en cualquier proceso termodinámico, la energía total (sistema + alrededores) se mantiene constante"

$$E_{sis} + E_{med} = \text{constante} \Rightarrow \Delta E_{sis} + \Delta E_{med} = 0 \Rightarrow \Delta E_{sis} = - \Delta E_{med}$$

$$\text{Energía del sistema es: } E_{sis} = K + V + U$$

donde: $K \equiv$ Energía cinética; $V \equiv$ Energía potencial; $U \equiv$ Energía interna

En la mayor parte de las aplicaciones termodinámicas:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Sistema en reposo (} K = 0 \text{)} \\ \text{Ausencia de campos externos (} V = 0 \text{)} \end{array} \right\} E_{sis} = U$$

U consecuencia de:
- movimientos moleculares
- interacciones intermoleculares

Por lo tanto, estrictamente, la Termodinámica no se ocupa de la estructura molecular de la

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



En un determinado proceso se realiza trabajo y se intercambia calor entre el sistema y sus alrededores, **el trabajo no es**, en general, **igual al calor**. La primera ley se traduce en una variación de la propia energía del sistema (energía interna):

$$\Delta E_{sist} = Q + W$$

En un proceso infinitesimal:	$dU = \delta q + \delta w$	} expresiones matemáticas del primer principio - <i>sistema cerrado, en reposo, sin campos</i> -
En un proceso finito:	$\Delta U = Q + W$	

La energía interna es, como P , V o T , una función de estado extensiva

La energía interna depende de los estados inicial y final del sistema y no del camino

Si el sistema va del estado 1 al 2 a través de cualquier **proceso**:

$$U_2 - U_1 = U_{final} - U_{inicial}$$

Si los estados 1 y 2 coinciden, es decir, si el sistema describe un **ciclo**:

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



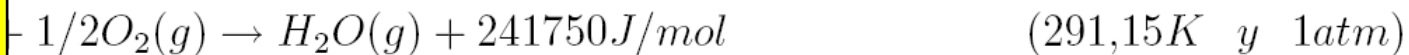
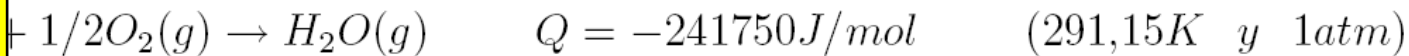
la química estudia los intercambios de calor (Q) que acompañan a las reacciones químicas (**calores de reacción**) ← **aplicación del primer principio**

Como consecuencia de una reacción química puede producirse un flujo de

energía desde el sistema a los alrededores: reacción **exotérmica** ($Q < 0$)

energía desde los alrededores al sistema: reacción **endotérmica** ($Q > 0$)

¿cómo se escribe una reacción química exotérmica?



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

los que el calor equivale a una función de estado:

función a volumen constante:

$$dU = W + Q$$

$$dU = \delta w + \delta q = -PdV + \delta q$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$dU = \delta q$$

función a presión constante:

$$\Delta U = Q + W$$

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

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$H \equiv U + PV$$

$$Q_P = \Delta H$$



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

entre ΔU y ΔH

la definición de entalpía $H \equiv U + PV$ podemos escribir:

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

ión en la que sólo intervienen sólidos y/o líquidos:

$$\Delta H \simeq \Delta U$$

ión en la que intervienen gases y puede suponerse comportamiento

$$\Delta H \simeq \Delta U + \Delta \nu RT$$

erencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos y la de los reactivos.



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

normales de las sustancias puras *Tema 2. Primer Principio Termodinámica*

Las funciones termodinámicas (U , H , etc.) dependen del estado del sistema, es necesario establecer unos estados normales o estándar o de referencia:

Una sustancia pura sólida o líquida: *la propia sustancia a la presión de 1 bar y a la temperatura de trabajo*

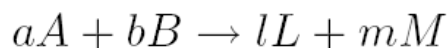
Una sustancia pura gaseosa: *la propia sustancia, supuesta gas ideal, a la presión de 1 bar y a la temperatura de trabajo*

Representación habitual: H_T^0 , U_{298}^0 , etc.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

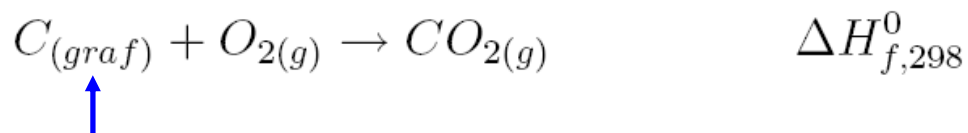


Entalpía normal de reacción, ΔH_T^0 , a la variación de entalpía cuando los estequiométricos de los reactivos puros, en sus respectivos estados normales, se transforman en productos, también puros”



$$\Delta H_T^0 = lH_{L,T}^0 + mH_{M,T}^0 - (aH_{A,T}^0 + bH_{B,T}^0)$$

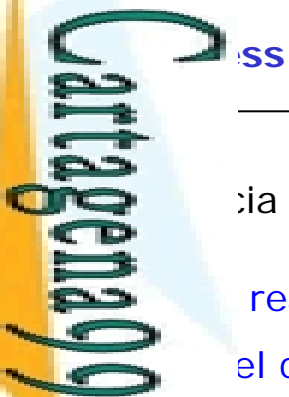
Entalpía normal de formación es la variación de entalpía cuando se forma **un mol** de un compuesto a partir de sus elementos en sus formas más estables, a la presión de **1 bar**”



↑
Forma alotrópica más estable del C

Entalpía de los elementos en sus formas más estables, a 25 °C y 1 bar, es cero

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

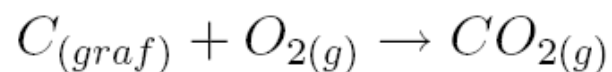


...ia de que U y H son funciones de estado

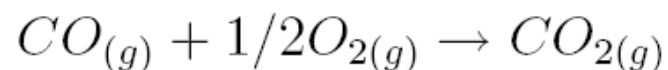
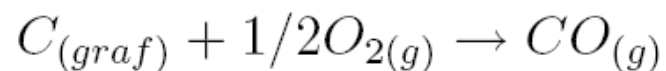
...reacción, a volumen o presión constantes, depende sólo de los estados inicial y el camino recorrido"

...o ΔU de una reacción, es la suma de los correspondientes valores de los pasos pueda dividirse

...entalpía de la reacción:



...de las correspondientes a :



...álculo de entalpías de reacción a partir de valores conocidos de otras reacciones -

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

T sobre la entalpía de reacción.
de Kirchoff



P)

ón de Kirchoff permite obtener la variación de la entalpía de reacción con tura a presión constante

$\delta q_p = dH$, la ecuación $c_p = \frac{1}{n} \frac{\delta q_p}{dT}$ puede escribirse :

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

a entalpía de reacción:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p$$

reacción: $aA + bB \rightarrow lL + mM$

$$\Delta c_p = lc_p(L) + mc_p(M) - ac_p(A) - bc_p(B)$$

ndo entre dos temperaturas, T_1 y T_2 :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

Ecuación de Kirchoff

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

de considerarse independiente de T :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p(T_2 - T_1)$$

depende de T : $C_p = a + bT + cT^2$ o $C_p = a + bT + cT^2$, donde a , b y c son constantes características de cada sustancia, obtenidas a partir de datos experimentales (tablas), y se utiliza para obtener ΔH a T_2

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Medición experimental de calores

En reacciones, el calor de reacción puede medirse con aparatos llamados

calorímetros

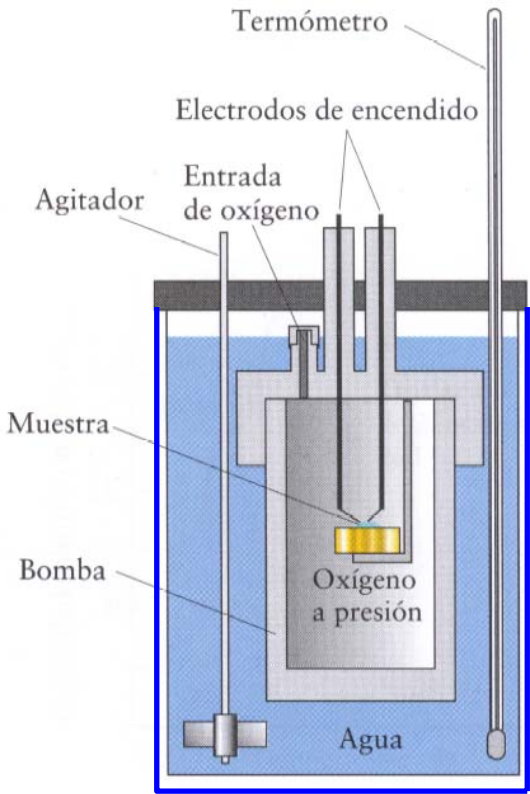
Calorímetros adiabático o bomba calorimétrica:

Calorímetros con paredes adiabáticas: recipiente donde tiene lugar la reacción con paredes diatérmicas. El calor de reacción se mide por el cambio de temperatura del agua que rodea al calorímetro.

Estimación del calor de reacción:

Calor que intercambia calor con el agua: $Q = m c_e \Delta T$

El calor que intercambia sólo el agua desprende o absorbe calor- sino el resto del calorímetro



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Medición experimental de calores
5n



Para calibrar el calorímetro. Dos formas:
1) que tenga lugar una reacción de calor conocido
2) introducir un calor conocido mediante el paso a través de una resistencia situada en el agua de una corriente eléctrica de intensidad conocida

Global:

$$K(T_1) \rightarrow P(T_2) + K(T_2) \quad \Delta U_T = 0 \quad (\text{calorímetro adiabático})$$

Procesos que idealmente descomponemos el proceso global en dos, **reacción** y **enfriamiento**:

$$K(T_1) \rightarrow P(T_1) + K(T_1) \quad \Delta U_1$$

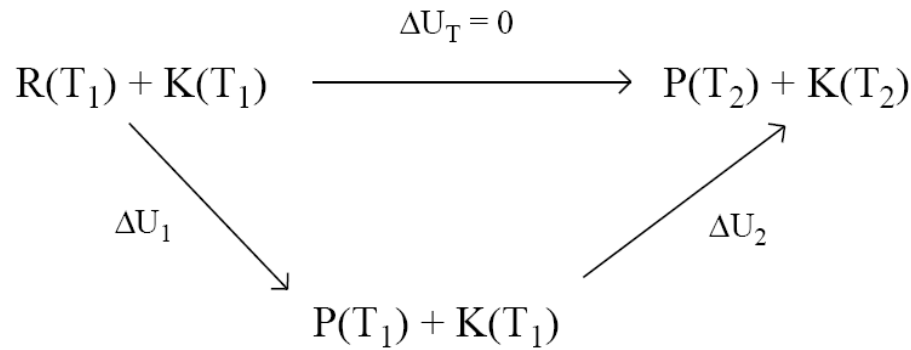
$$P(T_1) \rightarrow P(T_2) + K(T_2) \quad \Delta U_2$$

La suma de los dos procesos individuales es igual al proceso global"

Como el proceso global es adiabático, $Q = 0$ (paredes adiabáticas) y $W \approx 0$ ($\Delta V \approx 0$) $\Rightarrow \Delta U_T = 0$ "

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

www.cartagena99.com no se hace responsable de la información contenida en el presente documento en virtud al Artículo 17.1 de la Ley de Servicios de la Sociedad de la Información y de Comercio Electrónico, de 11 de julio de 2002. Si la información contenida en el documento es ilícita o lesiona bienes o derechos de un tercero háganoslo saber y será retirada.



Energía interna, función de estado, sólo depende de los estados inicial y final:

$$\Delta U_T = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2$$

El calor de reacción a V cte) se determina midiendo el calor necesario para llevar los reactivos de T_1 a $T_2 \Rightarrow$ se hace pasar una corriente eléctrica de intensidad I a través de una resistencia eléctrica (R) sumergida en el agua, con una diferencia de potencial (V), durante el t necesario para pasar de T_1 a T_2 . Según la Ley de Joule, el calor disipado por la corriente eléctrica es:

$$Q_{el} = \Delta U_2 = I^2 R t = I V t \quad \Delta U_1 = - Q_{el}$$

El calor de una reacción química para poder medir su calor de reacción así:

- rápida
- calor elevado en valor absoluto

Ej. REACCIONES DE COMBUSTIÓN

En reacciones en las que no influyen gases, se puede utilizar un calorímetro adiabático y se determina ΔH

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Medición experimental de calores
5n



energético de los alimentos:

bre puede obtener energía (capacidad para realizar trabajo) a partir de hidratos de
, lípidos, proteínas y alcohol, presentes en alimentos y bebidas”

gía bruta de un alimento depende de su contenido en nutrientes energéticos, que
medirse en una bomba calorimétrica

en el **metabolismo de los alimentos** los mecanismos de **oxidación** no son los
que en una **bomba calorimétrica**, el hecho de que a **V** o **P** ctes, el **Q** sea
ente a la variación de funciones de estado, ΔU y ΔH , hace que sólo dependa del
nicial y final y no del camino recorrido, hace válido el método de la bomba
étrica para determinar la **energía bruta de un alimento**

or liberado en la oxidación de **glúcidos, grasas y alcohol** en la bomba calorimétrica
ticamente equivalente a la energía obtenida por el organismo, mientras que la
on de proteínas a nivel celular es incompleta (dando urea y amoniaco entre sus
os finales) no pudiéndose utilizar el método

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70