

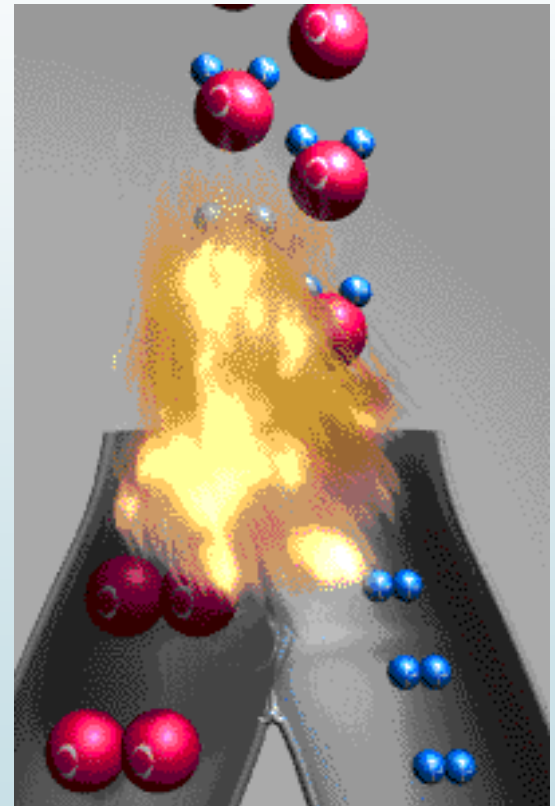


UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

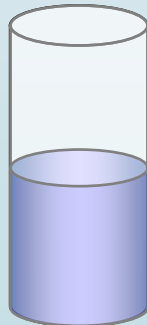
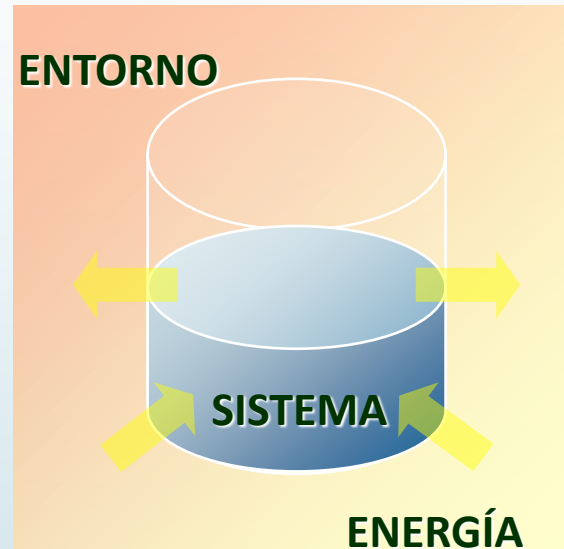
TERMODINÁMICA TERMOQUÍMICA



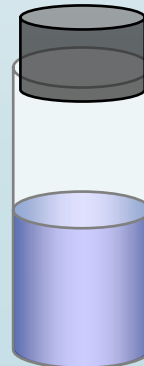
TERMODINÁMICA

Estudio de las transformaciones de la energía desde una forma a otra.

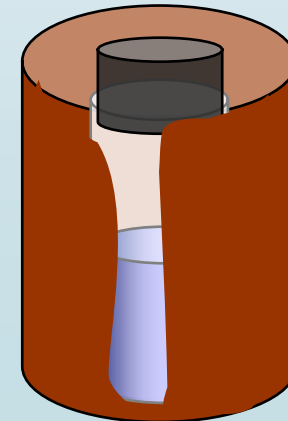
SISTEMAS, ESTADOS Y ENERGÍA



Abierto



Cerrado



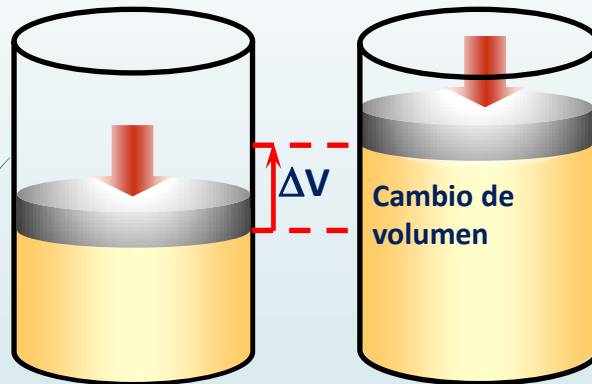
Aislado

TRABAJO Y ENERGÍA

Se define como Trabajo (W) a la transferencia de energía a un sistema por un proceso determinado.

El trabajo es el proceso que permite lograr movimiento contra una fuerza que se opone. Ejemplo: elevar o bajar un peso contra la fuerza de gravedad.

Presión externa



$$\text{Presión} = F / A$$

$$\text{Volumen} = d \times A$$

$$\text{Trabajo} = F \times d$$

$$w = P \cdot A \cdot d$$

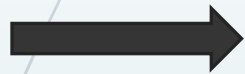
$$W_{\text{Expansión}} = - P \cdot \Delta V$$

En Termodinámica la capacidad de un sistema para realizar trabajo, su reserva total de energía, se denomina energía interna U .

- El trabajo es transitorio.
- El efecto neto del trabajo es cambiar la U del sistema y del medio.
- La cantidad de trabajo se puede calcular a partir del cambio en la energía.
- Trabajo sobre el sistema $w = (+)$, trabajo desde el sistema $w = (-)$

CALOR

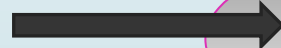
El calor (q) es la transferencia de energía como resultado de una diferencia de temperatura. Cuando la energía se transfiere sólo por medio de calor (no hay expansión ni compresión) $\Delta U = q$



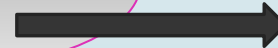
- El calor es transitorio
- Calor sobre el sistema $q = (+)$, calor desde el sistema $q = (-)$

Convención de signos

$$w = +$$
$$q = +$$



Sistema



$$w = -$$
$$q = -$$

Unidad del SI: joule (J)
También: cal o Cal (kcal)

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Para un sistema que no es aislado:

$$\Delta U = q + w$$

A volumen constante: $\Delta U = q$

“La energía interna U de un sistema aislado es constante”

$$\Delta U_{\text{Total}} = \Delta U_{\text{Sistema}} + \Delta U_{\text{Medio}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{Sistema}} = - \Delta U_{\text{medio}}$$

“La energía interna U es una función de estado”

FUNCIONES DE ESTADO

Una función de estado es una propiedad que sólo depende del estado actual del sistema. El cambio de una función entre dos estados es independiente del camino seguido entre ellos.

La energía interna es una función de estado. La presión, el volumen, la densidad y la temperatura de un sistema, también lo son.

El trabajo y el calor no lo son.

ENERGÍA INTERNA U

Es la suma de todas las formas de energía de un sistema:

- **Energía cinética** de las moléculas.
- **Energía potencial** de los constituyentes del sistema.
- La energía interna en forma de vibraciones y rotaciones moleculares.
- La energía almacenada en forma de enlaces químicos.

“La energía interna U es una función de estado”

Para un Gas Ideal, U depende solamente de la temperatura y es independiente del volumen. Por consiguiente, para una expansión o compresión isotérmica de un gas ideal, $\Delta U = 0$

- a) Un gas se expande en forma isotérmica al recibir calor y realizar un trabajo***
- b) Un gas se expande en forma isotérmica en el vacío***

El cambio en la energía interna es el mismo para ambos procesos, sin embargo, el intercambio de calor y trabajo es diferente en cada caso.

ENTALPÍA H

La función de estado que permite seguir los cambios de energía a presión constante se denomina entalpía:

$$H = U + PV$$

A presión constante: $\Delta H = q$

Un cambio en la entalpía de un sistema es igual al calor absorbido o liberado a presión constante.

Para un proceso endotérmico ΔH es > 0

Para un proceso exotérmico ΔH es < 0

Medición del calor:

Capacidad calorífica: Es la relación entre el calor aportado y la elevación de la temperatura producida. Las transferencias de calor se miden con un calorímetro calibrado.

$$C = \frac{q}{T_f - T_i} = \frac{q}{\Delta T}$$

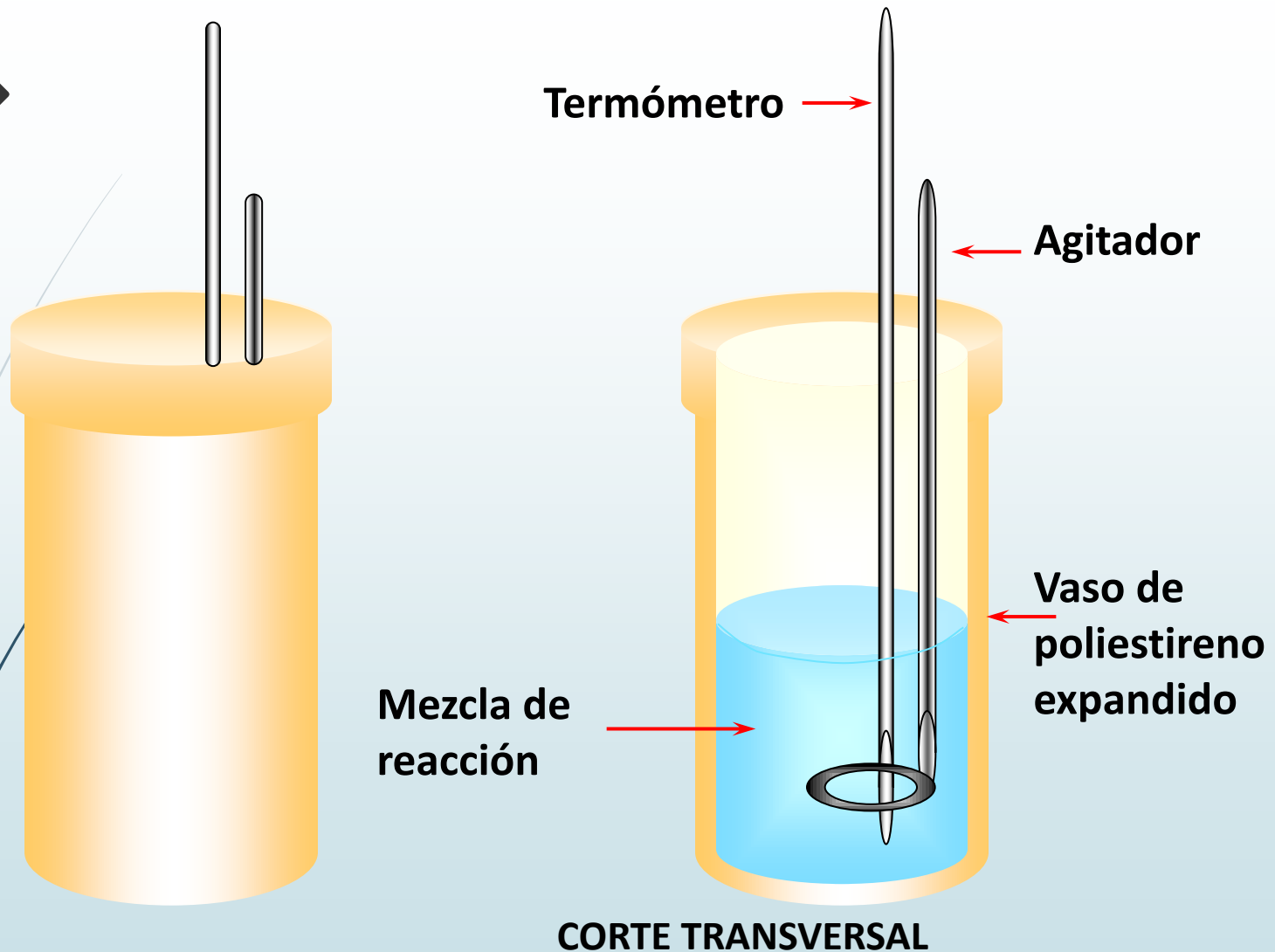
“La capacidad calorífica es una propiedad extensiva”

Para el agua líquida a temperatura ambiente:

$$C_e = 4,18 \text{ J } (^{\circ} \text{C})^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ ó } 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

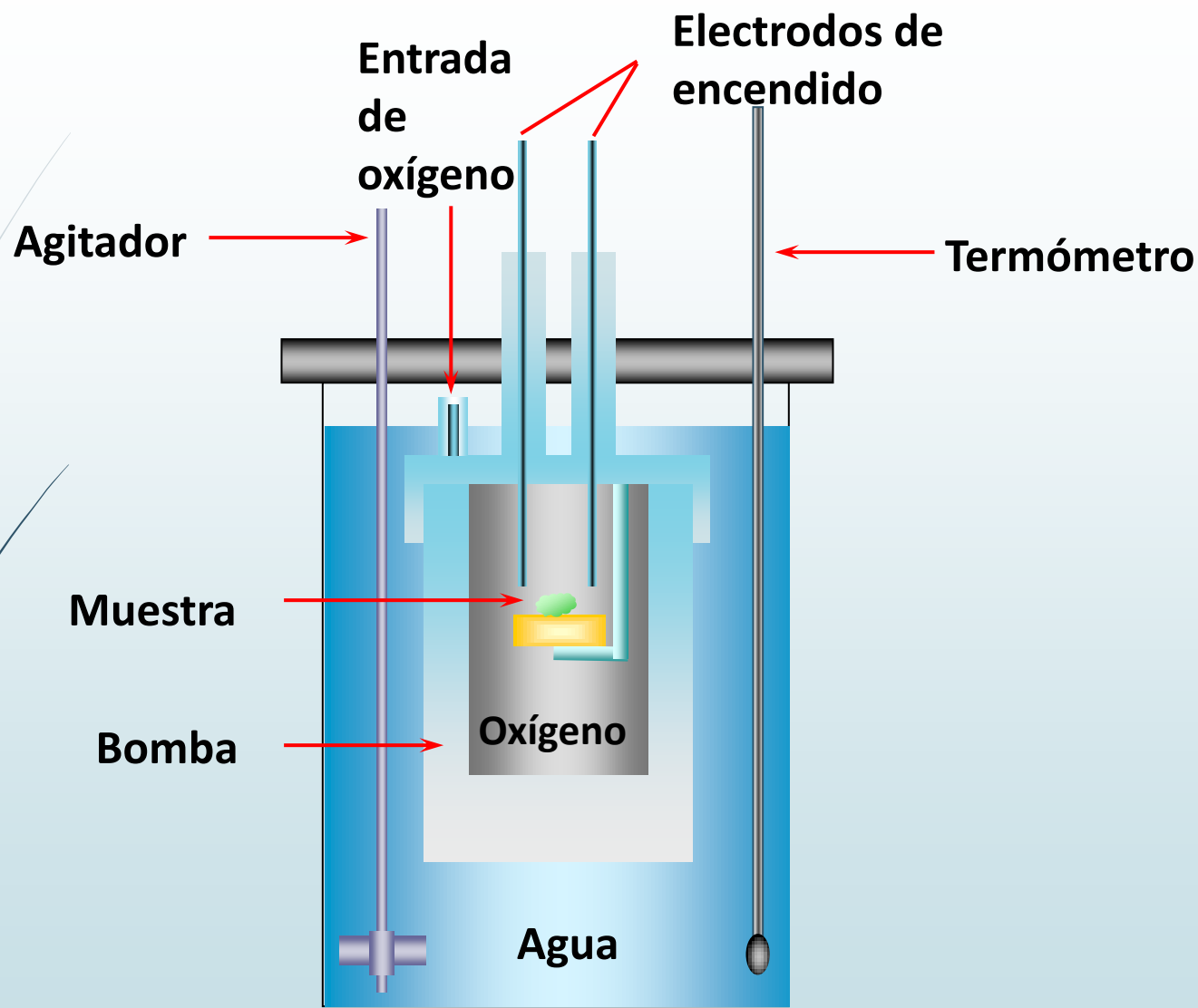
$$C_m = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

CALORÍMETRO A PRESIÓN CONSTANTE



Calorímetro a presión constante (ΔH): $q(\text{reacción}) + q(\text{solución}) = 0$
 $q \text{ reacción} = -q \text{ solución}$
 $q \text{ solución} = (C_e \text{ solución}) \times (\text{masa solución}) \times (\Delta T)$

CALORÍMETRO A VOLUMEN CONSTANTE: BOMBA CALORIMÉTRICA



Calorímetro a volumen constante (ΔU): $q(\text{reacción}) + q(\text{bomba}) + q(\text{agua}) = 0$
 $q \text{ reacción} = - C \text{ calorímetro} \cdot \Delta T$

Un calorímetro que opera con **volumen constante** mide el cambio de **energía interna, ΔU** .

$$Cv = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Un calorímetro que opera a **presión constante** mide el cambio de **entalpía, ΔH** .

$$Cp = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

RELACIÓN ENTRE ΔH y ΔU

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n_{(\text{gas})}$$

Para un gas ideal:

$$Cp = Cv + nR$$

Guía de Trabajos Prácticos de Aula

Determine el ΔH de combustión (ΔH_c) a 298 K, a partir de los datos experimentales obtenidos en una bomba calorimétrica. Capacidad calorífica del calorímetro: 3647 cal/°C. Calor específico del agua 1 cal/g = 4,184 J/g.

SUSTANCIA	MASA (g)	T _i (°C)	T _f (°C)	ΔU (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)
Etanol _(l)	2,5 0	23,275	28,127		
Benceno _(l)	1,05	23,48	25,50		
Tolueno _(l)	0,695	24,48	26,43		
Hidracina _(l)	1,00	23,93	25,20		

TERMOQUIMICA

Estudio del calor que acompaña a las reacciones químicas.

Sistema
Reactor

reacción química.
vaso de precipitado, tubo de ensayo.

Calor

ΔH P constante

ΔU V constante

ENTALPIA ESTANDAR (ΔH°)

Estado Estándar

Sustancia pura – solución 1 M- gas ideal

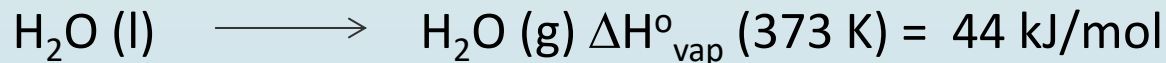
Presión 101,32 kPa ó 1 bar

Temperatura especificada

Entalpía Estándar

Productos en estado estándar

Reactivos en estado estándar



Una ecuación termoquímica es la representación de una ecuación química y el cambio de entalpía correspondiente a los números estequiométricos de moles de las sustancias. La entalpía de reacción es el cambio de la entalpía por mol de moléculas expresados por los números estequiométricos en la ecuación química.

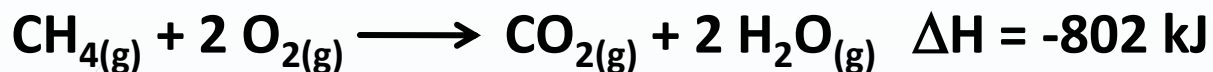


TIPOS DE ENTALPIAS DE CAMBIOS FÍSICOS Y QUÍMICOS

- Entalpías de reacción.
- Entalpías de combustión.
- Entalpías de atomización, Entalpías de enlace.
- Entalpías de disolución, de dilución y de ionización.
- Entalpías de cambio de fase.

ENTALPÍAS DEL CAMBIO QUÍMICO

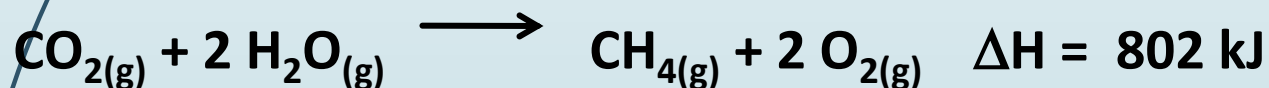
ENTALPÍAS DE REACCIÓN



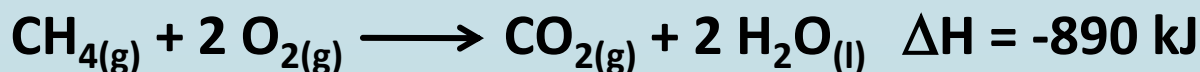
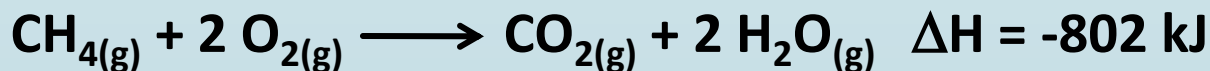
Ecuación termoquímica

PAUTAS PARA UTILIZAR ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

- 1- La entalpía es una propiedad extensiva. En el ejemplo anterior, la combustión de 2 moles de $\text{CH}_{4(g)}$ con 4 moles $\text{O}_{2(g)}$ libera 1604 KJ.
- 2- El cambio de entalpía tiene la misma magnitud pero signo opuesto que la variación de entalpía para la reacción inversa (Ley de Lavoisier – Laplace):



- 3- El cambio de entalpía para una reacción depende del estado de agregación de los reactivos y de los productos:



ENTALPÍAS DE FORMACIÓN ESTÁNDAR

Es la entalpía de reacción estándar para la formación de una sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable. Pueden combinarse para obtener la entalpía estándar de cualquier reacción.

ENTALPÍAS DE REACCIÓN ESTÁNDAR

Se refieren a reacciones en las que los reactivos y los productos están en sus estados estándar .

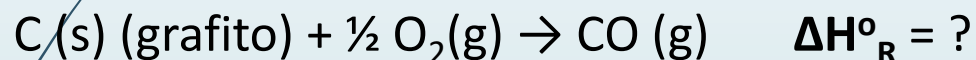
CÁLCULO DE EN TALPÍAS DE REACCIÓN ESTÁNDAR

$$\Delta H^{\circ}_{\text{R}} = \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{reactivos})$$

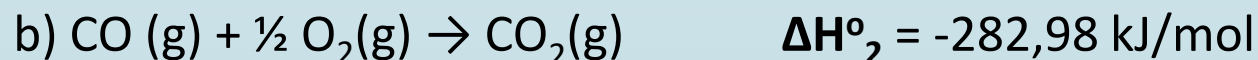
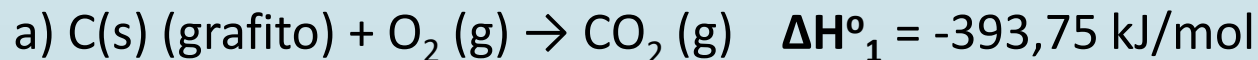
COMBINACIÓN DE LAS ENTALPÍAS DE REACCIÓN: LEY DE HESS

Las ecuaciones termoquímicas para los pasos individuales de una secuencia de reacciones pueden combinarse para dar la ecuación termoquímica para la reacción global. Este proceso se utiliza para aquellas reacciones que no son fáciles de realizar experimentalmente. Recordar que ΔH es una función de estado y por lo tanto sólo depende de los estados inicial y final.

Ejemplo: Hallar el ΔH de la siguiente reacción



Para ello es necesario acudir a tablas en las que se encuentran calculadas una cantidad muy importante de calores de reacción. En este caso se utilizarán:



¿Qué se puede hacer con estas reacciones?

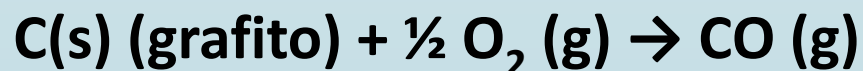
De acuerdo a la ley de Hess podemos sumar la reacción a) como está y la reacción b) a la inversa, por lo tanto ΔH°_2 cambia de signo.



Como se ve, hay especies en cantidades iguales a ambos lados como el $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ por lo que se pueden simplificar.

Por otro lado hay 1 mol de $\text{O}_2 \text{ (g)}$ a la izquierda y $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2 \text{ (g)}$ a la derecha por lo que balanceando queda $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2 \text{ (g)}$ a la izquierda.

La ecuación final resulta la que se deseaba obtener:



Determinar el ΔH°_R

Para su cálculo se procede de idéntica manera que la realizada arriba con las ecuaciones:

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 =$$

$$= (-393,75 \text{ kJ/mol}) + (282,98 \text{ kJ/mol}) = -110,77 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_R = -110,77 \text{ kJ/mol}$$

Guía de Trabajos Prácticos de Aula

El calor de combustión del acetileno (C_2H_2) a 25°C es $-1299,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

a- Determine por los dos métodos que conoce, la entalpía de formación del acetileno en kJ/mol sabiendo que:

$$\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

b- Determine el calor que se libera en la combustión de acetileno cuando se obtienen 300 litros de CO_2 medidos a 1 atm de presión y 450°C .

APLICACION DE CALCULOS Y MEDICIONES TERMOQUIMICAS

- COMBUSTIBLES
 - Carbón
 - Petróleo y derivados
- ALIMENTOS
- REACCIONES BIOQUIMICAS - MICROCALORIMETRIA
- CAMBIOS DE ESTADO



FASES Y TRANSICIONES DE FASES

UNA SUSTANCIA PUEDE EXISTIR EN DIFERENTES FASES O DIFERENTES FORMAS FÍSICAS.

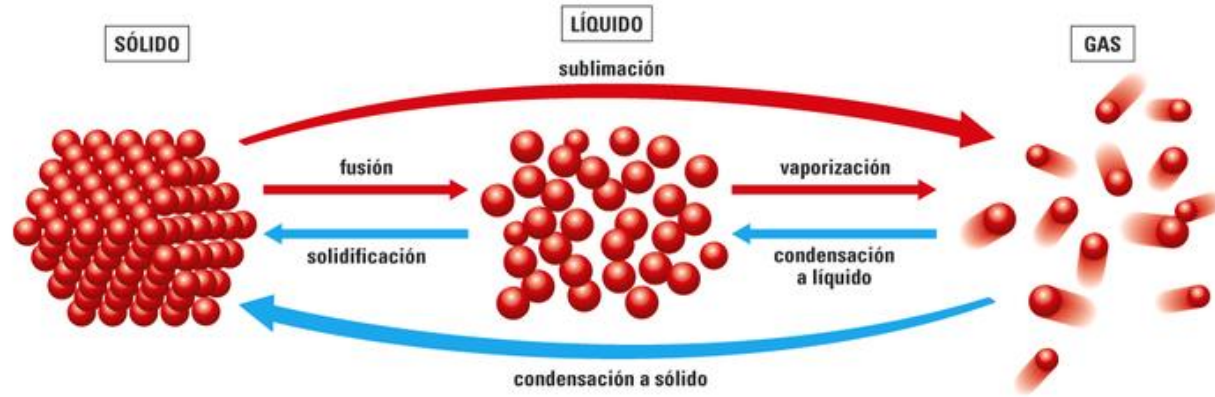
LA CONVERSIÓN DE UNA FASE A OTRA SE DENOMINA TRANSICIÓN DE FASES.

LAS TRANSICIONES DE FASES OCURREN A TEMPERATURA Y PRESIÓN DETERMINADAS Y DEPENDEN DE LA PUREZA DE LA SUSTANCIA.

LA NATURALEZA QUÍMICA DE LA SUSTANCIA NO SE MODIFICA.

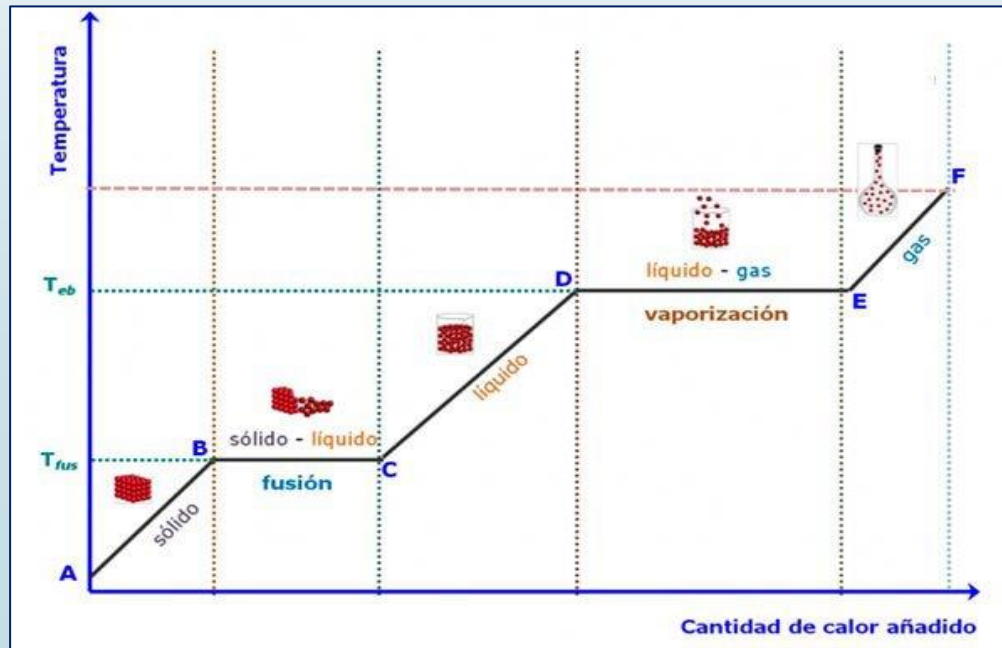
DURANTE EL CAMBIO SE ESTABLECE UN EQUILIBRIO DINÁMICO ENTRE LAS FASES.

Cambios de Estado



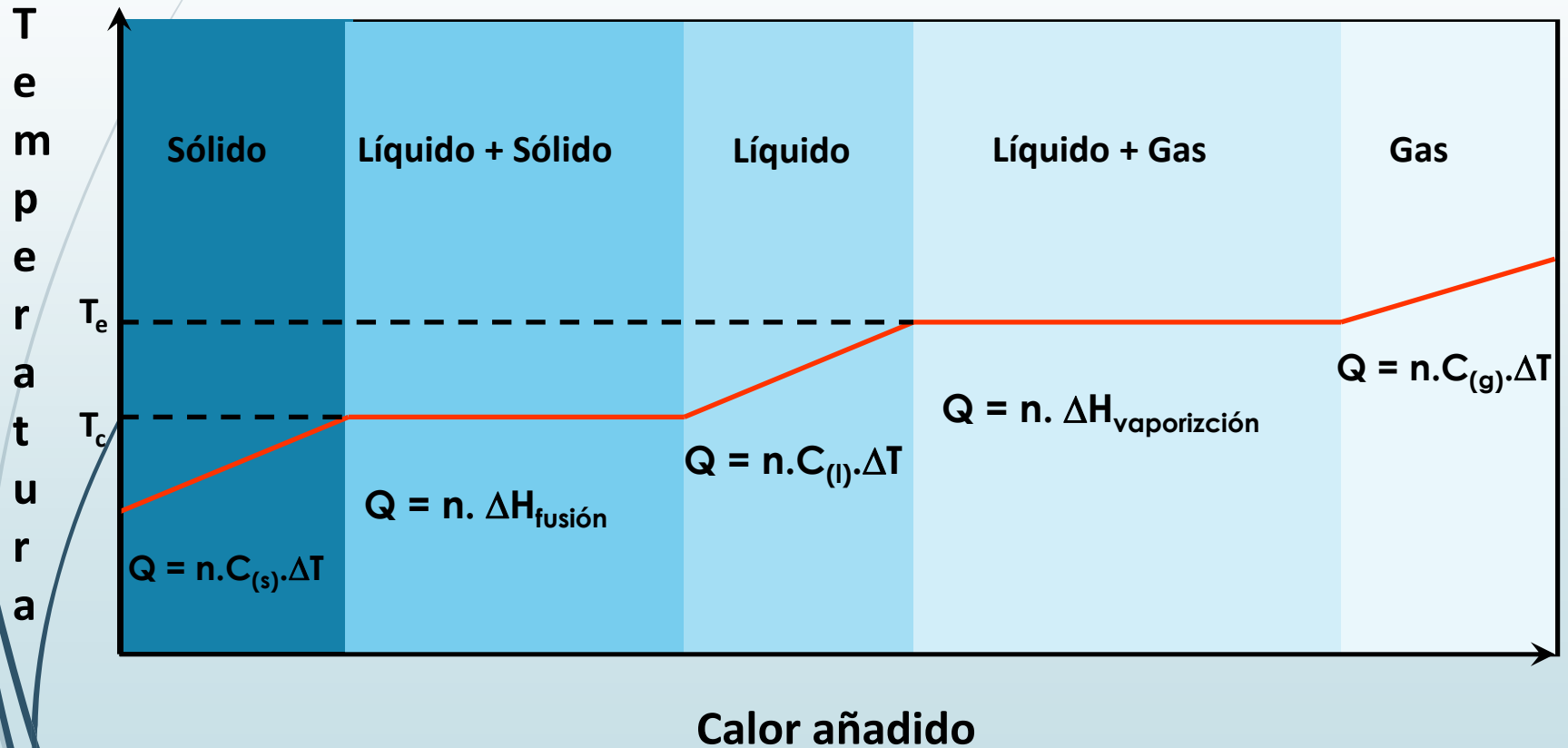
Curva de calentamiento

Representa como cambia la temperatura (T) de un sistema material a medida que se le entrega calor. Durante un cambio de Fase, la T siempre se mantiene constante.



ENTALPÍA DEL CAMBIO FÍSICO

Diagrama de calentamiento



Guía de Trabajos Prácticos de Aula

Se ha diseñado una experiencia de laboratorio a fin de que los estudiantes observen la vinculación que existe entre sustancias cristalinas, entre cambio de estado, temperatura y calor suministrado. La experiencia consistió en calentar 50g de hielo a temperatura $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ suministrando calor por medio de una resistencia eléctrica de 400 vatios en un recipiente aislado térmicamente a presión constante de una atmósfera hasta una temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un termómetro digital permite determinar la temperatura en cualquier momento de la experiencia y un visor con iluminación apropiada, observar el estado en que se encuentra la muestra. Construya el gráfico temperatura vs tiempo, indicando punto de fusión y de ebullición de la sustancia.

Realice un gráfico similar para el etanol a partir de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y hasta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

BIBLIOGRAFÍA

- Atkins, P. Jones, L. 2006. Principios de Química. Tercera edición. Ed. Panamericana.
- Brown, LeMay y Bursten. 1998. Química: La Ciencia Central. Séptima edición. Ed. Prentice Hall
- Chang, R. 1998. Química General. Sexta edición. Ed. Mc Graw Hill.
- Kotz, J. Treichel, M. 2003. Química y reactividad química. Quinta edición. Ed. Thomson.
- Petrucci, R. Harwood, W. Herring F. 2002. Química General. Vol. I y II. Octava edición. Ed. Prentice Hall.
- Whiten, Davis y Peck. 2015. Química General. Octava edición. Ed. Mc Graw Hill.