

TERMODINÁMICA

THERMOS => Calor

DYNAMIS => Fuerza, Potencia

ES UNA CIENCIA EXPERIMENTAL BASADA EN UN PEQUEÑO NUMERO DE PRINCIPIOS QUE SON GENERALIZACIONES TOMADAS DE LA EXPERIENCIA

ES UNA DE LAS DISCIPLINAS DE LA CIENCIAS NATURALES QUE FUNDAMENTA Y APOYA EL DESARROLLO DE LA FISICOQUÍMICA

"A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability. Therefore the deep impression that **classical thermodynamics** made upon me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced **will never be overthrown**, within the framework of applicability of its basic concepts." (c.1940)



Albert Einstein
(1879-1955)

“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you anymore.”

Atribuida a Arnold Sommerfeld (c.1950)

(Cuando le preguntaron por qué nunca había escrito un libro sobre el tema)

Sommerfeld escribió libros sobre mecánica, óptica, electrodinámica, etc. etc.

OBJETIVOS DE LA TERMODINÁMICA

OBJETIVO GENERAL:

EXPRESAR, EN TÉRMINOS DE MAGNITUDES MACROSCÓPICAS (MEDIBLES EXPERIMENTALMENTE), LOS CAMBIOS DE ENERGÍA QUE OCURREN CUANDO UN SISTEMA MATERIAL EXPERIMENTA TRANSFORMACIONES QUÍMICAS Y/O FÍSICAS

ESTABLECER CRITERIOS DE ESPONTANEIDAD

ESTABLECER LA POSICIÓN DEL EQUILIBRIO

DEFINICIONES BÁSICAS Y CONCEPTOS PREVIOS

SISTEMA: ES AQUELLA REGIÓN DEL UNIVERSO QUE SERÁ OBJETO DEL ESTUDIO TERMODINÁMICO

Esta región está incluida en una superficie cerrada, llamada límite del sistema.

Este límite puede ser real o imaginario

EL ENTORNO COMPRENDE A TODA LA REGIÓN EXTERNA AL SISTEMA .

SE CARACTERIZA SOLAMENTE POR SU ESTADO TÉRMICO (TEMPERATURA) Y NO DEPENDE DE CAMBIOS DE CONFIGURACIÓN DEL SISTEMA

EI UNIVERSO ESTÁ FORMADO POR EL SISTEMA Y SU ENTORNO

DEFINICIONES BÁSICAS Y CONCEPTOS PREVIOS

LOS SISTEMAS PUEDEN SER:

ABIERTOS
CERRADOS
AISLADOS

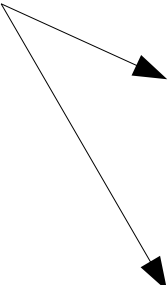
UN **SISTEMA AISLADO** CONSTITUYE EN SÍ MISMO UN
UNIVERSO

Características de los sistemas:

Homogéneos
Heterogéneos

Descripción Macroscópica

- No hace hipótesis sobre la estructura microscópica de la materia
- El sistema se describe con un número reducido de variables

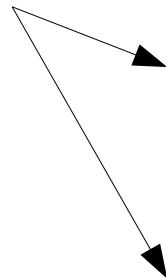


Nos las sugieren, mas o menos directamente nuestros sentidos

En general pueden medirse directamente

Descripción Microscópica

- Se hacen hipótesis sobre la estructura de la materia (por ejemplo se postula la existencia de moléculas)
- Deben especificarse un numero muy grande de magnitudes



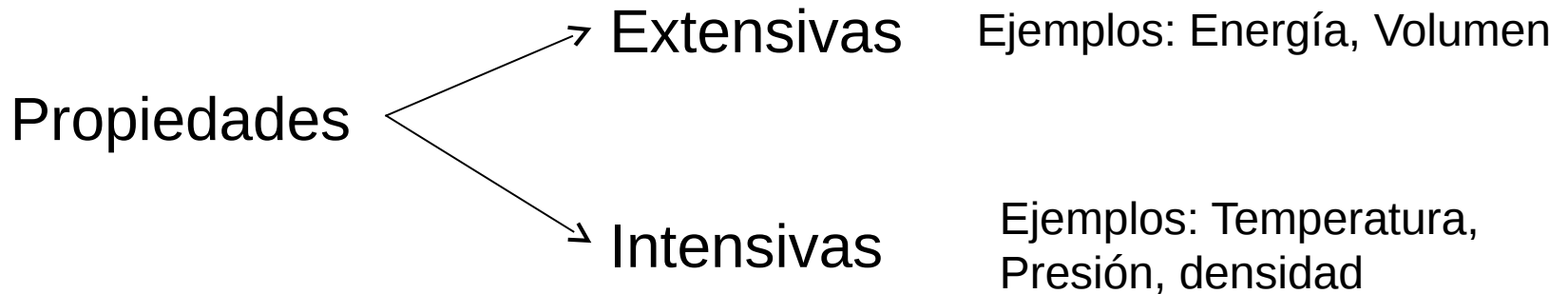
No son sugeridas por nuestros sentidos

No pueden medirse directamente

- Se requiere información molecular
- Este enfoque es la base para el desarrollo de la **Termodinámica estadística**

Enfoque macroscópico

El estado de un sistema termodinámico queda determinado por los valores de ciertas magnitudes medibles experimentalmente llamadas propiedades o **variables de estado**



Equilibrio Termodinámico

Un sistema cerrado se encuentra en equilibrio termodinámico cuando las variables T , P y V tienen valores definidos y permanecen constantes a lo largo del tiempo (siempre que los factores externos no cambien).

Esto implica que T y P tienen los mismos valores en cualquier porción del sistema

El estado termodinámico del sistema está definido y permanece constante en el tiempo

PROCESOS TERMODINÁMICOS

Un sistema experimenta un ***proceso o transformación termodinámica***, si alguna de las variables macroscópicas que se emplean para describir el estado de equilibrio del sistema (P , T , x , V) sufre alguna modificación

TIPOS DE PROCESOS

Los procesos pueden clasificarse como:

- ***ESPONTÁNEOS (IRREVERSIBLES)***

El sistema evoluciona hacia el equilibrio.

Ocurren en la naturaleza

- ***ARTIFICIALES***

Alejan al sistema del equilibrio.

No se observan en la naturaleza

- ***REVERSIBLES:***

El sistema evoluciona a través de una sucesión de estados de equilibrio. Tampoco se observan en la naturaleza.

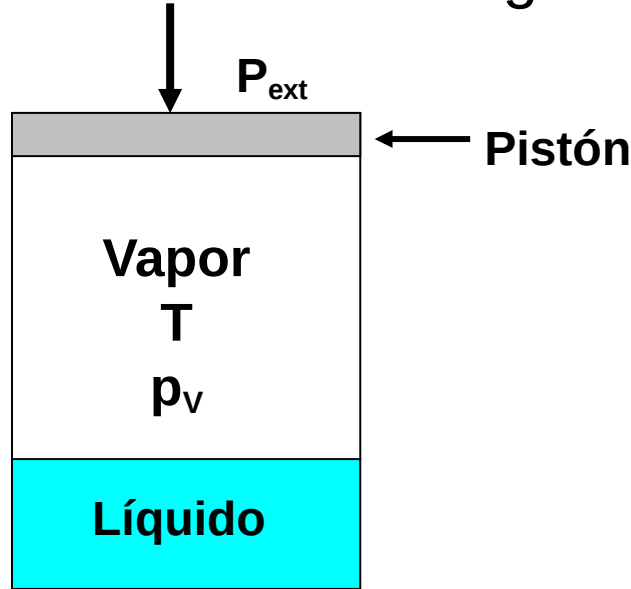
PROCESOS REVERSIBLES

Tienen lugar de tal forma que al finalizar el mismo, tanto el sistema como su entorno pueden ser reintegrados a sus estados iniciales **sin ocasionar ningún cambio permanente en el resto del universo.**

ESTE TIPO DE PROCESOS SERÁ DE MUCHA UTILIDAD PARA ESTUDIAR LAS TRANSFORMACIONES TERMODINÁMICAS,

Análisis de estos procesos

- Consideremos el siguiente proceso:



n líquido \rightarrow n vapor

- Caso 1: $P_{\text{ext}} < p_v$
Caso 2: $P_{\text{ext}} > p_v$
Caso 3: $P_{\text{ext}} = p_v$

- CASO 1:** EL SISTEMA EVOLUCIONA **ESPONTÁNEAMENTE** HASTA QUE SE DETIENE EL PROCESO O SE EVAPOR TODO EL LÍQUIDO Y LA PRESIÓN DEL SISTEMA ES LA EXTERNA
- CASO 2:** ES UN **PROCESO IMAGINARIO** QUE ALEJA AL SISTEMA DEL EQUILIBRIO,
- CASO 3:** **EL PROCESO ES REVERSIBLE** Y EL SISTEMA EVOLUCIONA A TRAVÉS DE UNA SUCESIÓN DE ESTADOS DE EQUILIBRIO

Para que un proceso evolucione reversiblemente se deben cumplir las siguientes condiciones:

- EQUILIBRIO TÉRMICO: que el estado térmico (Temperatura) del sistema sea el mismo a través de todo el sistema y el exterior
- EQUILIBRIO MECÁNICO: no deberá haber movimientos macroscópicos dentro del sistema, o del sistema con respecto al entorno. Uniformidad de presión (si no se tiene en cuenta el efecto de la gravedad)
- EQUILIBRIO QUÍMICO: La composición no varía con el tiempo
- EQUILIBRIO DE FASES
- Equilibrio eléctrico, Magnético, etc.

CONCEPTO DE EQUILIBRIO TÉRMICO. TEMPERATURA. SU MEDIDA Y ESCALA DE TEMPERATURA.

Ley cero de la termodinámica.

El equilibrio térmico es transitivo: Si el cuerpo A está en equilibrio térmico con un cuerpo B y este en equilibrio térmico con un tercer cuerpo C, entonces A y C están en equilibrio térmico.

TEMPERATURA

La temperatura mide el estado térmico de los cuerpos macroscópicos.

Cuando dos o más cuerpos presenten diferencias en sus estados térmicos (o temperaturas) PODRÁ existir transferencia de energía bajo la forma de calor desde el cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura.

Las paredes que separan estos cuerpos o partes del sistema y permiten el flujo de energía en forma de calor (pero no de masa), se dicen **DIATERMAS**.

TODOS LOS SISTEMAS EN CONTACTO TÉRMICO RECÍPROCO, SEPARADOS POR PAREDES DIATERMAS (AL MENOS DE A PARES), SE HALLAN EN EQUILIBRIO TÉRMICO CUANDO LA TEMPERATURA ES LA MISMA EN TODAS SUS PARTES. (Ley cero de la termodinámica).

Las paredes que no permiten el flujo de energía como calor se dicen **ADIABÁTICAS**. Tampoco permiten el flujo de materia.

CONCEPTO DE EQUILIBRIO TÉRMICO. TEMPERATURA. SU MEDIDA Y ESCALA DE TEMPERATURA.

Termómetros.

Un termómetro es un instrumento que responde a los cambios térmicos de un sistema con el que se encuentra en equilibrio térmico recíproco.

Esta respuesta implica que debe existir alguna propiedad “termométrica” que puede medirse de manera sencilla y sobre la base de la cual puede construirse una escala de temperatura.

Tipo de termómetro	Propiedad termométrica
Termómetro de gas (a V constante)	presión
Resistencia (diferencia de potencial constante)	Ω
Par termoeléctrico	Fuerza electromotriz (FEM) térmica
Sal paramagnética	Susceptibilidad magnética (χ)
Radiación del cuerpo negro	Emisividad
Termistor	Diferencia de potencial (corriente cte.)

TEMPERATURA. SU MEDIDA Y ESCALA DE TEMPERATURA.

XXII Conferencia internacional de Pesos y Medidas (1967/68)

Escala de temperatura.

Una unidad Kelvin se define estrictamente como $1/273,16$ de la temperatura del punto triple del agua (condición en la que existen agua sólida, agua líquida y agua vapor en equilibrio).

$\Delta T/K = 1 = \Delta t/^{\circ}\text{C} = 1$. La relación entre las escalas es lineal.

El punto de fusión del agua (hielo fundente) se ubica a $273,15\text{ K}$.

La definición de la escala centígrada es $t/^{\circ}\text{C} = T - 273,15$.

La temperatura del punto triple en la escala centígrada es $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La temperatura θ en la escala Kelvin se define sobre la base de los termómetros de gases, en los que se debe cumplir

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{P_{P.\text{triple}}}{P_{\theta}} = \frac{273,16}{\theta}$$

Si para termómetros diferentes al de gas (a volumen constante) se emplea una propiedad termométrica X , entonces, se puede definir la temperatura $\theta(X)$ tomando como referencia el valor de la propiedad a $273,16\text{ K}$ ($X_{273,16}$).

$$\frac{X_{P.\text{triple}}}{X} = \frac{273,16}{\theta}$$

TEMPERATURA. SU MEDIDA Y ESCALA DE TEMPERATURA.

Escala de temperatura.

De esta forma, se puede hallar una escala propia en la propiedad (que no es lineal en la escala del gas ideal) como puede apreciarse en la siguiente tabla, y contrastando los valores de $\theta(X)$ entre distintos termómetros, los números que se asignan como temperatura no son iguales. El único valor común es el correspondiente al agua en su punto triple.

Punto fijo	Par termoelectrico (cobre-constantán)		Resistencia de Pt		Termómetro de hidrógeno (V cte) La masa de gas en el termómetro varía			
	$\varepsilon(\text{FEM})/\text{mV}$	$\theta(\varepsilon)$	R/Ω	$\theta(\Omega)$	p_1	$\theta(p_1)$	p_2	$\theta(p_2)$
N ₂ (PEN)	0,73	31,85	1,96	54.47	1,82	73,10	0,29	79,22
O ₂ (PEN)	0,95	41,45	2,50	69.47	2,13	85,56	0.33	90,14
CO ₂ (PSN)	3,52	153,6	6,65	184.79	4,80	192.81	0.72	196,66
H ₂ O (PT)	6,26	273,16	9,83	273.16	6,80	273,16	1,00	273,16
H ₂ O (PEN)	10,05	438,54	13,65	379,31	9,30	373,57	1,367	373,40
Sn (PFN)	17,50	763,63	18,56	515,75	12,76	512.56	1,85	505,35

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

CIENTÍFICOS QUE SENTARON LAS BASES DEL PRIMER PRINCIPIO

✚ **James Prescott Joule** (1818-1889) fue un físico inglés nacido en Mánchester, y es reconocido por sus contribuciones en termodinámica, electricidad (efecto Joule) y para la formulación del principio de conservación de la energía. Asociado con William Thomson (Lord Kelvin) descubrió el efecto que lleva el nombre de ambos (Efecto Joule-Thomson) y en la creación de la escala absoluta de temperatura. Fue alumno particular de John Dalton y colaborador científico de Lord Kelvin. Sus descubrimientos los inicia con 23 años

✚ **William Thomson, (Lord Kelvin)** (1824-1907), fisicomatemático inglés, realizó contribuciones significativas al campo de la termodinámica. Desarrolló la escala de temperatura que lleva su nombre. Tuvo un prestigio muy grande en su época. Comprendió la necesidad de desarrollar alternativas eólicas para la generación de energía. En 1853 propuso la idea de la disipación de la energía en los procesos reales. Las primeras investigaciones las publicó antes de los 20 años.

✚ **Julius von Mayer** (Alemania, 1814-1878) fue un médico devenido en físico. Fue médico de la buques holandeses. La observación de los cambios metabólicos en la sangre venosa de los marinos en las regiones árticas y tropicales despertó su interés en los procesos físicos. En forma independiente a Joule descubrió la equivalencia entre calor y trabajo. En 1846 enuncia el principio de conservación de la energía y establece las bases del primer principio de la termodinámica. Estableció la diferencia entre las capacidades caloríficas C_p y C_v , conocida como la relación de Mayer.

✚ **Hermann von Helmholtz** (Alemania, 1821-1894): médico y físico alemán estableció el primer principio sobre una base matemática publicando tratamiento cuantitativo de la conservación de la energía en el que incluía también las energías eléctrica, magnética y química. Como médico, a sus 25 años, descubrió que la sangre no transportaba el calor producido durante la contracción muscular, sino que era producido en los propios músculos.

Rechazó la teoría de las fuerzas vitales en biología

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

LA ENERGÍA DE UN SISTEMA AISLADO ES CONSTANTE

independientemente de las transformaciones que ocurran en él

LA ENERGÍA NO SE CREA NI SE DESTRUYE, SE CONSERVA FRENTE A CUALQUIER TRANSFORMACIÓN

LA ENERGÍA DE UN SISTEMA ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO.

- **DESDE EL PUNTO DE VISTA TÉRMICO, LOS PROCESOS PUEDEN SER:**
 - ✓ **Exotérmicos** (ceden energía en forma de calor) y,
 - ✓ **Endotérmicos** (absorben energía como calor)

TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA

- **ENERGÍA**: ESTÁ ASOCIADA CON LA CAPACIDAD DE UN SISTEMA MATERIAL PARA REALIZAR TRABAJOS.
 - **LA ENERGÍA INTERNA (U)** ES LA RESULTANTE DE LA CONTRIBUCIÓN DE LAS ENERGÍAS DE MOVIMIENTO Y LA ENERGÍA POTENCIAL DE LAS MOLÉCULAS.
 - **SE TRATA DE UNA FUNCIÓN DE ESTADO**
- **TRABAJO (w)**: ES LA MEDIDA DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL SISTEMA Y EL ENTORNO CUYO EFECTO EXTERNO PERMITE MODIFICAR LA ALTURA DE UNA PESO.
- **NO ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO**
- Se ejecuta TRABAJO cuando se mueve un objeto **contra una fuerza** que se opone al movimiento.
- **CALOR (q)**: TRANSFERENCIA DE ENERGÍA A TRAVÉS DE LOS LÍMITES DE UN SISTEMA CUANDO EXISTE UNA DIFERENCIA DE TEMPERATURA ENTRE ESTE Y EL ENTORNO
- **NO ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO**

ENERGÍA Y TEMPERATURA

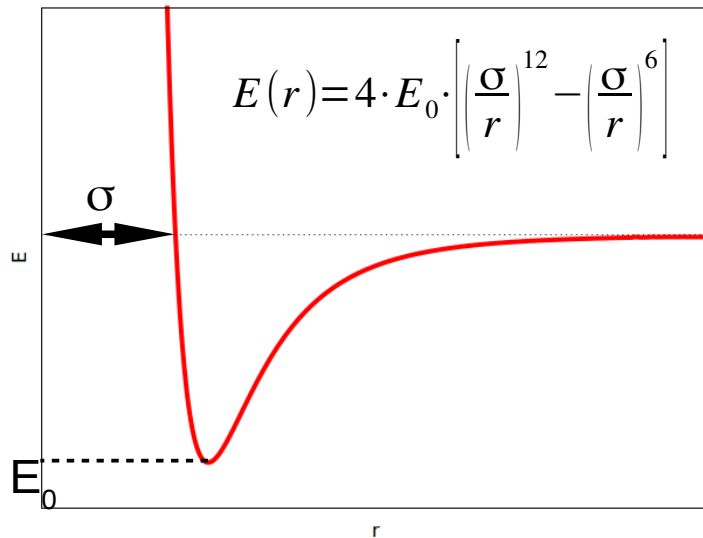
Energía Interna U:

- Energía cinética molecular
(traslación, rotación, vibración)**
- Energía potencial**

TEMPERATURA: movimiento caótico molecular.

**ENERGÍA POTENCIAL INTERMOLECULAR :
interacciones intermoleculares: atracción y repulsión.**

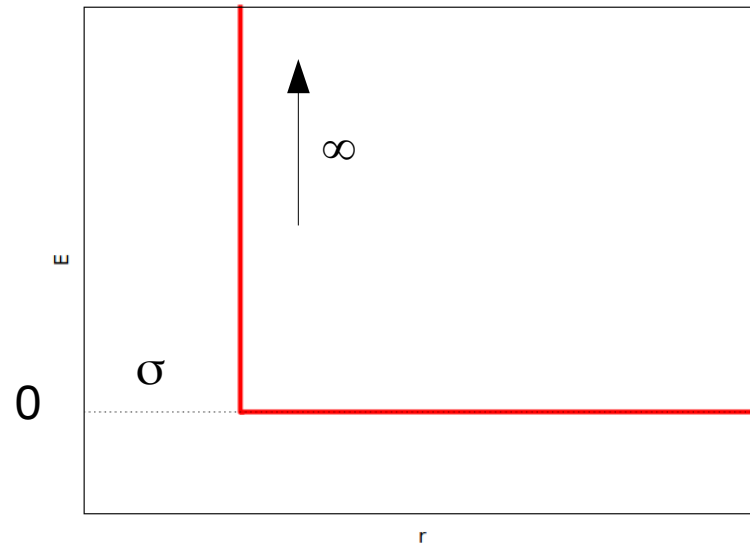
Potencial de Lennard-Jones



Fuerzas de Interacción :
 Dipolo- dipolo
 Dipolo – dipolo inducido
 Dispersivas (London)

Repulsión por solapamiento de las
 Densidades de probabilidad electrónicas

Potencial de Esferas duras



$$E = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases}$$

CALOR Y TRABAJO

Tanto el **calor** como el **trabajo** pueden observarse durante un proceso, son **formas de transferencia de energía** que pueden manifestarse a través de los límites del sistema.

No existen como formas de la energía en un sistema en equilibrio

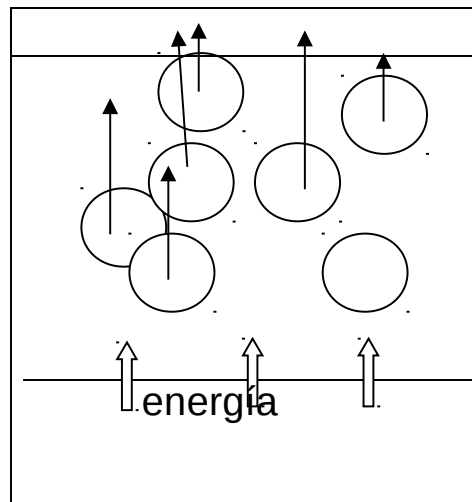
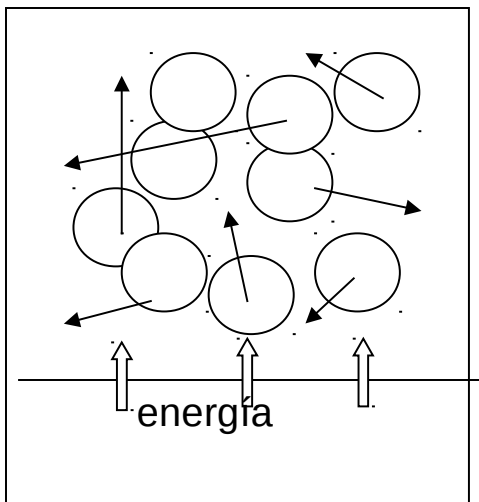
CALOR Y TRABAJO

INTERPRETACIÓN MOLECULAR DEL CALOR Y EL TRABAJO

- **EL CALOR** ESTÁ RELACIONADO CON LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RESULTANTE **DEL MOVIMIENTO DESORDENADO DE LAS MOLÉCULAS (MOVIMIENTO TÉRMICO)**

- *LA ENERGÍA QUE SE TRANSFIERE A LOS ALREDEDORES FAVORECE EL MOVIMIENTO DESORDENADO DE LAS PARTÍCULAS EN LOS ALREDEDORES. (ESQUEMA 1)*

- **EL TRABAJO** ESTÁ RELACIONADO CON LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA QUE REQUIERE DE UN **MOVIMIENTO ORGANIZADO DE LAS PARTÍCULAS**



CONVENCIONES PARA EL CALOR Y EL TRABAJO

- *Convención adquisitiva (egoísta)*: todo lo que contribuya a aumentar la energía interna del sistema es positivo, mientras que todo lo que contribuya a su disminución es negativo.

Adoptaremos la siguiente **convención**:

Calor $q > 0$ si ingresa al sistema

Trabajo $w > 0$ si lo ejecuta el sistema **contra** el exterior

AUMENTO DE ENERGÍA INTERNA

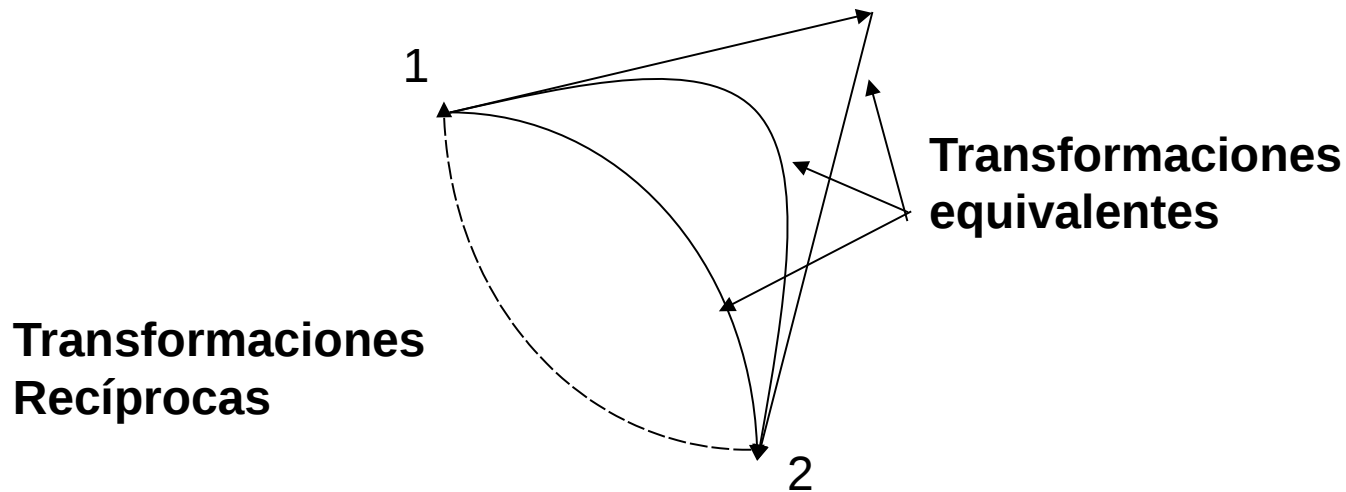
- En un proceso que nos lleva de un **estado inicial de equilibrio a otro final de equilibrio**, cuyas energías internas son U_i y U_f respectivamente, se denominará ***aumento de energía interna*** ΔU a la diferencia entre U_f y U_i

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Este aumento puede ser positivo, negativo o nulo.

PROCESOS EQUIVALENTE, RECÍPROCOS Y CÍCLICOS

- Ciclo

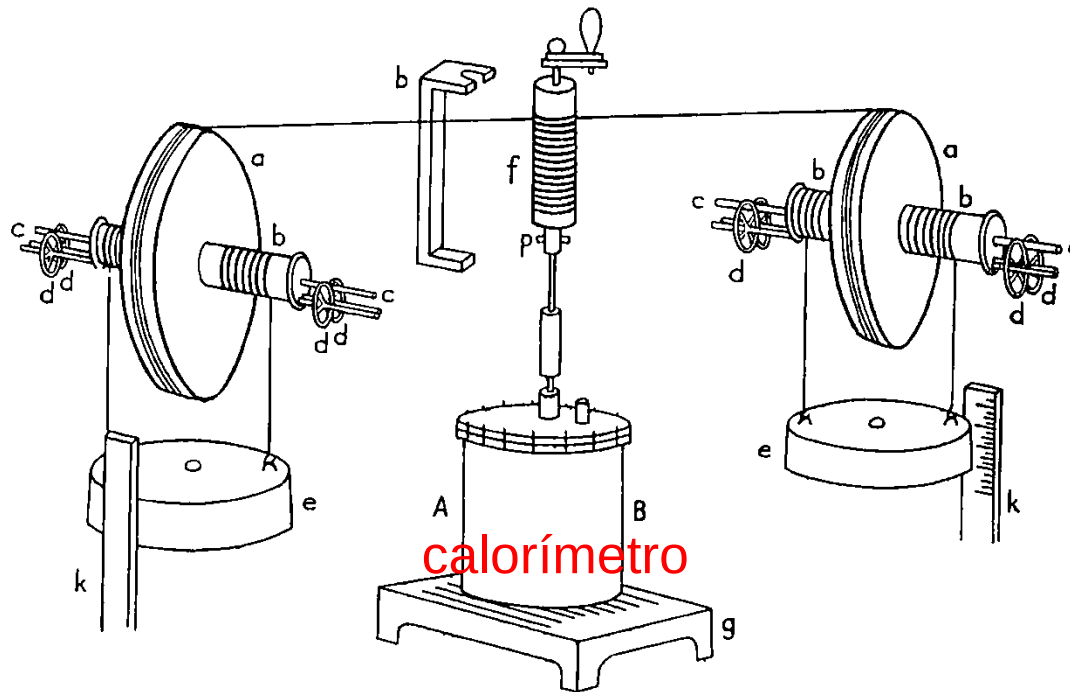


CICLO: es la composición de una transformación equivalente cualquiera y una recíproca.

En un ciclo el estado inicial y final son coincidentes.

PROCESOS EQUIVALENTE, RECÍPROCOS Y CÍCLICOS

- **EVIDENCIAS EXPERIMENTALES:** Experimento de Joule de la equivalencia entre calor y trabajo
- **IDEA CENTRAL** del experimento: convertir una determinada y perfectamente conocida cantidad de energía mecánica en calor.



poleas

Dispositivo empleado en el experimento original de Joule

Experimentos de Joule

1843 – El calor producido por corrientes inducidas en una bobina que rota en un campo magnético se transfiere al agua donde la bobina está sumergida y se compara con el trabajo hecho por los pesos que provocan el giro de la bobina.

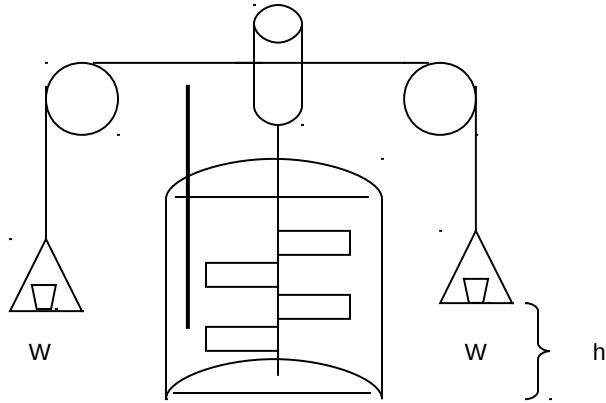
1845-9 – El calor producido al agitar agua, aceite o mercurio se comparó con el trabajo hecho por los pesos en caída que provocaban el giro de las paletas del agitador.

1844-5 – El trabajo hecho al comprimir aire se comparó con el calor producido

1867 – El calor producido por el pasaje de corriente eléctrica a través de una bobina inmersa en un calorímetro se comparó con la energía consumida para producir esta corriente.

PROCESOS EQUIVALENTE, RECÍPROCOS Y CÍCLICOS

- Descripción del experimento de Joule



La caída desde una altura h , lleva asociada una variación de energía potencial

$$E_{\text{pot}} = 2.W.h$$

Esta variación se traduce en un aumento de la temperatura del calorímetro

Existe una relación entre la variación de energía y la energía que se gasta en el roce que es independiente de W , h , y la forma de llevar a cabo el experimento. Esta relación existe y vale 4,184 J/cal.

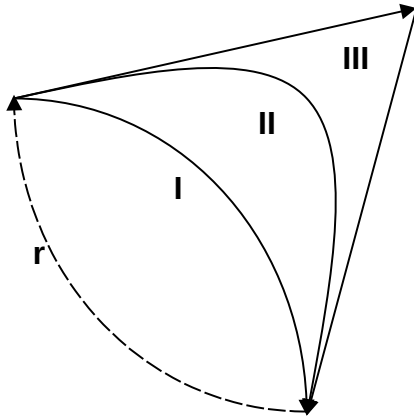
Joule demostró que la cantidad de energía requerida para retornar al estado inicial es la misma que la involucrada en el proceso previo.

La importancia del experimento es la de mostrar que las energías mecánica y térmica son equivalentes entre sí, dando base a la formulación del principio de equivalencia

CONCLUSIÓN:

$$q_{\text{ciclo}} - w_{\text{ciclo}} = 0$$

PRIMER PRINCIPIO



CICLO 1 = proceso I + proceso r
 $(q-w)_I + (q-w)_r = 0$

CICLO 2 = proceso II + proceso r
 $(q-w)_{II} + (q-w)_r = 0$

CICLO 3 = proceso III + proceso r
 $(q-w)_{III} + (q-w)_r = 0$

- **LUEGO**

$$(q-w)_I = (q-w)_{II} = (q-w)_{III} = - (q-w)_r \quad (\text{EC. 1})$$

- **OBSERVAR:**

$$q_I \neq q_{II} \neq q_{III}$$

$$w_I \neq w_{II} \neq w_{III}$$

PRIMER PRINCIPIO

$$(q-w)_I = (q-w)_{II} = (q-w)_{III} = - (q-w)_r \quad \textbf{(EC. 1)}$$

- *El resultado de esta ecuación es independiente del tipo de proceso (camino) elegido y de la transformación recíproca elegida*
- *Es un resultado general*
- EXPRESA EL INCREMENTO DE ENERGÍA INTERNA DEL SISTEMA

$$\Delta U = q - w$$

- La ecuación 1 garantiza la condición de conservación de la energía

TIPOS DE TRABAJOS QUE PUEDEN EJECUTARSE SOBRE UN SISTEMA

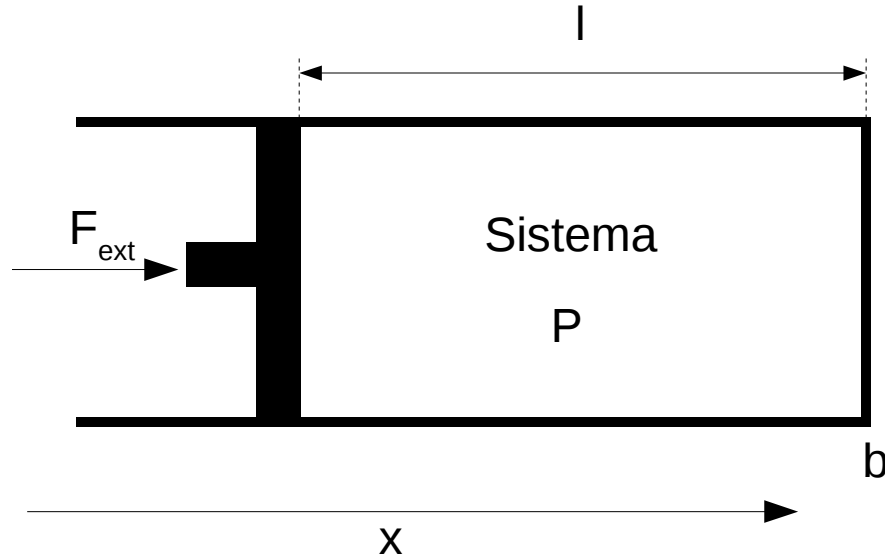
- *TRABAJO DE CAMBIO DE VOLUMEN*

$$\delta w_{\text{exp}}$$

- *TRABAJO INDEPENDIENTES DE CAMBIO DE VOLUMEN O EXTRAS (Eléctrico, superficie, magnético, etc)*

$$\delta w^*$$

Expresión general para el trabajo de cambio de volumen o de expansión



$$\delta w_{\text{exp}} = -F_{\text{ext}} \cdot dx$$

$$P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{A}$$

$$\delta w_{\text{exp}} = -P_{\text{ext}} \cdot A \cdot dx$$

$$V = A \cdot l = A \cdot (b - x) = A \cdot b - A \cdot x$$

$$dV = -A \cdot dx$$

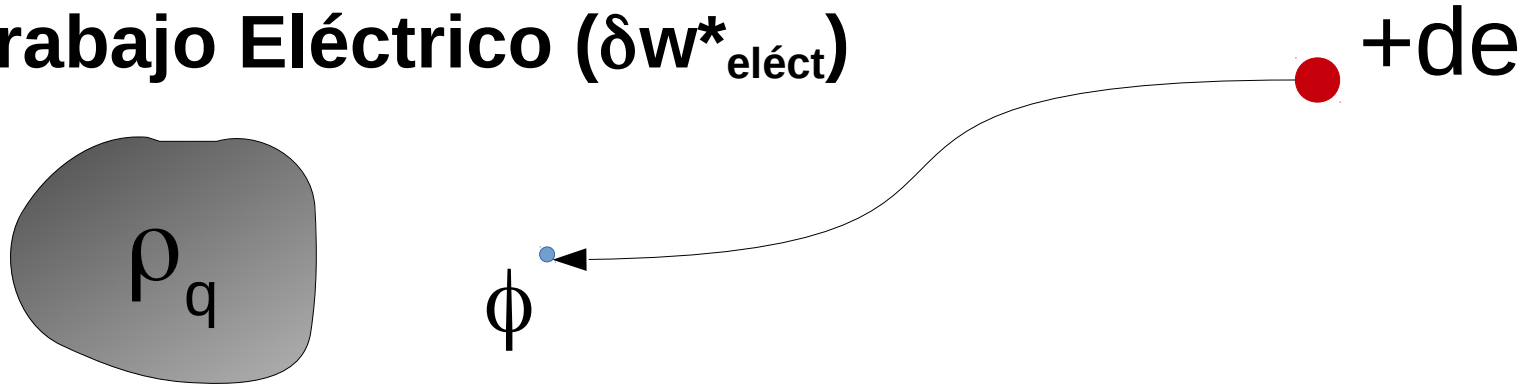
$$\delta w_{\text{exp}} = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Es una expresión general y puede aplicarse a cualquier tipo de trabajo que vaya acompañado de cambio de volumen

TIPOS DE TRABAJOS QUE PUEDEN EJECUTARSE SOBRE UN SISTEMA

TRABAJOS INDEPENDIENTES DE CAMBIO DE VOLUMEN O EXTRAS

Trabajo Eléctrico ($\delta w^*_{\text{eléct}}$)



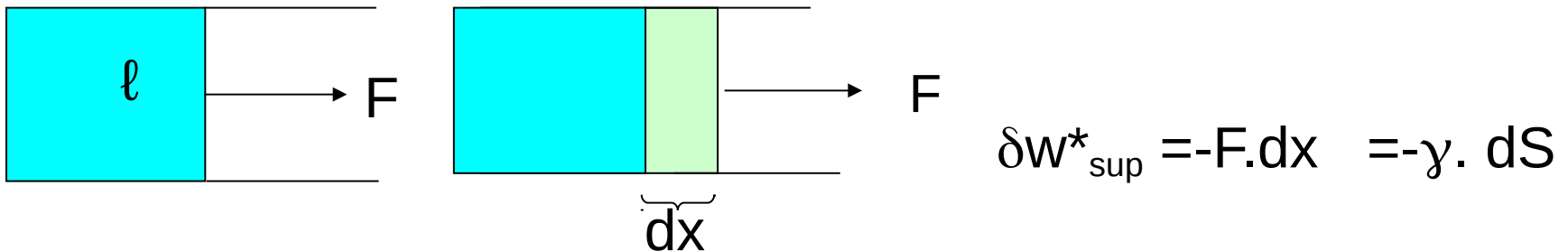
El potencial eléctrico (ϕ) en un punto, generado por una distribución de carga es el trabajo por unidad de carga que se requiere para traer una partícula de carga **+de** desde el infinito hasta ese punto. En este caso, se entrega energía bajo la forma de trabajo y se almacena como energía potencial,

$$\delta w^*_{\text{elect}} = -\Phi \cdot de$$

Φ : *potencial eléctrico*
 de : *carga*

TIPOS DE TRABAJOS QUE PUEDEN EJECUTARSE SOBRE UN SISTEMA

- *TRABAJO INDEPENDIENTES DE CAMBIO DE VOLUMEN O EXTRAS*
- **Trabajo de superficie:**
 - Consideremos la superficie expuesta de un líquido como se ve en la figura.
 - La superficie puede modificarse desplazando una varilla montada sobre ese cabestrillo, para lo cual debe aplicarse una fuerza F perpendicular a la varilla de longitud ℓ para desplazarla una distancia dx .
 - **En estado de equilibrio, el sistema tiende a ofrecer la menor superficie libre, por lo que desplazar la varilla, se produce un incremento en la superficie para lo que se debe entregar energía bajo la forma de trabajo, y esta queda almacenada como energía potencial en la superficie.**



- γ = Tensión superficial (o energía libre superficial)

TIPOS DE TRABAJOS QUE PUEDEN EJECUTARSE SOBRE UN SISTEMA

- **EXPRESIÓN GENERAL DEL TRABAJO EN UN SISTEMA**
- Si I es una variable intensiva y E su variable extensiva conjugada, el trabajo se expresa como

$$\delta w = I \cdot dE$$

TIPOS DE TRABAJOS QUE PUEDEN EJECUTARSE SOBRE UN SISTEMA

$$\delta w = I \cdot dE$$

Sistema	Variable Intensiva	Variable Extensiva	Trabajo hecho por el sistema
Fluido	P (presión)	V (volumen)	P dV
Película superficial	γ (tensión superficial)	A (área)	$-\gamma dA$
alambre	F (tensión)	L (longitud)	$-F dl$
Celda electroquímica	E (FEM)	Q (carga)	$-E dQ$

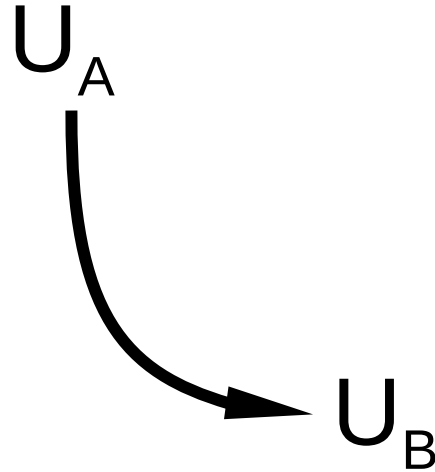
EXPRESIÓN GENERAL DEL PRIMER PRINCIPIO

$$dU = \delta q - \delta w_{\text{exp}} - \delta w^*$$

$$\int_{\text{ciclo}} dU = 0$$

$$\int_A^B dU = U_B - U_A$$

$$\Delta U = q - w_{\text{exp}} - w^*$$



$$\delta q = dU + P_{\text{ext}} dV + \delta w^*$$

ENERGÍA INTERNA

$$dU = \delta q - P_{ext} \cdot dV - \delta w^*$$

En sistemas homogéneos de un componente $\delta w^* = 0$

La función de estado U puede expresarse como función de cualquier conjunto de magnitudes macroscópicas (p , T , V , concentraciones, etc).

Consideremos la situación simple en la que $U(x,y)$,

x e y son dos magnitudes cuyos cambios conducen a una modificación de la energía interna

Si $x \rightarrow x+dx$ e $y \rightarrow y+dy$ entonces $U \rightarrow U + dU$

Luego,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy$$

ENERGÍA INTERNA

- Órdenes de magnitud en los cambios de energía interna en distintos procesos
- Los cambios (aumentos) de energía interna pueden ser positivos, negativos o nulos, dependiendo de la naturaleza del proceso observado y sus valores pueden variar (en valor absoluto) desde pocos julios a cientos de billones de julios, tal como se aprecia en la siguiente tabla para algunos ejemplos seleccionados:

Proceso	$\Delta U/\text{J.mol}^{-1}$
$^{235}\text{U} + n \rightarrow \text{Ba} + \text{Kr} + 3n$ (reacción nuclear exotérmica)	$\sim - 2 \times 10^{13}$
$\text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g})$ (recombinación electrón-protón)	$\sim - 1,3 \times 10^6$
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (reacción química)	$\sim - 2,5 \times 10^5$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (cambio de fase)	$\sim + 4 \times 10^4$
$\text{Ar}(\text{g}, 1000\text{K}, p) \rightarrow \text{Ar}(\text{g}, 300\text{K}, p)$ (enfriamiento de un gas)	$\sim - 1,5 \times 10^4$
Energía asociada a un enlace puente hidrógeno	$\sim - 1,2 - 3 \times 10^4$ 46

CALOR Y TRABAJO

Son formas de “energías en tránsito”.

No son funciones de estado, pero pueden observarse durante el cambio,

El calor y el trabajo asociado con un cambio infinitesimal se expresan de la siguiente forma: **δq y δw** .

Este símbolo δ expresa la condición de no ser funciones de estado, y por lo tanto, en general, en un ciclo, tanto el calor neto como el trabajo neto pueden ser mayor, menor o igual a cero

$$\oint \delta w \geq 0 \qquad \oint \delta q \geq 0$$

INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENERGÍA INTERNA, TRABAJO Y CALOR

La energía interna (U) es una Función de Estado: su valor sólo depende de las variables que lo caracterizan: presión, volumen, composición, etc.

Si el sistema fuese un gas ideal: $U_m = U_{m(0)} + \frac{3}{2}RT$

(no se consideran otras contribuciones)

$U_m(0)$ es la energía interna molar en el cero absoluto.

En términos de la distribución de estados/niveles (con número de ocupación dados por la ley de Boltzmann)

$$U = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i$$

diferenciando:

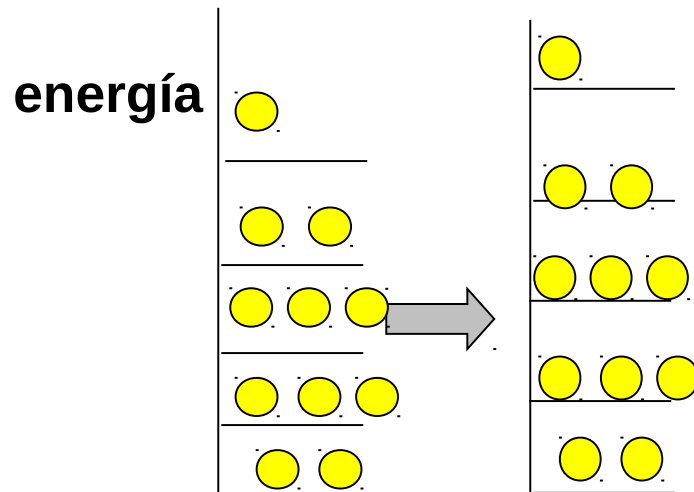
$$dU = \sum_i \varepsilon_i \cdot dn_i + \sum_i n_i \cdot d\varepsilon_i$$

INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENERGÍA INTERNA, TRABAJO Y CALOR

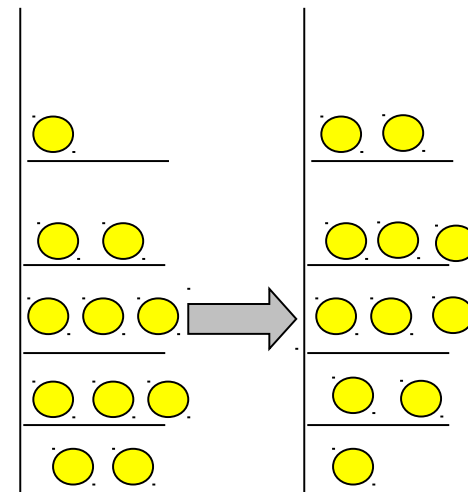
El resultado previo permite interpretar:

Trabajo como una transformación en la que la población de los niveles no varía y si lo hacen los niveles de energía,

Calor como una transformación en la que los niveles de energía no varían y si lo hacen las poblaciones de los niveles.



La ejecución de trabajo no modifica la distribución de moléculas



La absorción de calor modifica la distribución de moléculas en los niveles

Ejemplo 1

- Hallar una expresión para el trabajo de expansión resultante de comprimir un mol de un sólido de densidad ρ y masa molar M desde una presión P_1 a P_2 **en forma reversible** a la temperatura T . Se conoce el coeficiente de compresibilidad

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T$$

- **estado inicial)** 1 mol de sólido a T , p_1 y V_1
- **estado final)** 1 mol de sólido a T , p_2 y V_2

Ejemplo 1- Continuación

Por ser reversible $p_{\text{ext}}=p$, $\delta w = p dV$

$$w = \int_1^2 p \cdot dV \quad \text{Aquí } p = p(V)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow dV = -\beta \cdot V \cdot dp$$

$$w = -\int_1^2 p \cdot \beta \cdot V \cdot dp \simeq -\beta \cdot V \int_1^2 p \cdot dp = -\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot V \cdot (p_2^2 - p_1^2)$$

$$V_2 \simeq V_1 = \frac{M}{\rho}$$

Calcular:

$$\beta = 5 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}, M = 70 \text{ g/mol},$$

$$\delta = 10 \text{ g/cm}^3, p_1 = 1 \text{ atm}, p_2 = 100 \text{ atm}$$

$$\text{Rta: } -0,017733 \text{ J}$$

Ejemplo 2

- **Hallar una expresión para el trabajo de expansión resultante de calentar un mol de un liquido de densidad δ y masa molar M desde una temperatura T_1 a T_2 en forma reversible a la presión P constante. Se conoce el coeficiente de dilatación**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p$$

- **Estado inicial)** 1 mol de líquido a T_1 y V_1 a p cte
- **Estado final)** 1 mol de liquido a T_2 y V_2 a p cte

Ejemplo 2- Continuación

Por ser reversible, $\delta w = p \cdot dV$

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow dV = \alpha \cdot V \cdot dT$$

$$\delta w = p \cdot \alpha \cdot V dT \quad \text{Integrando :} \quad w = \int_1^2 \delta w = p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \alpha \cdot V \cdot dT$$

$$V_1 \approx V_2 = \frac{M}{\rho} \quad w \approx p \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \alpha (T_2 - T_1)$$

Calcular :

$$\alpha = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad M = 50 \text{ g/mol}, \quad \rho = 0,8 \text{ g/cm}^3, \\ T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 370 \text{ K}, \quad p = 1 \text{ atm.}$$

Rta. 0,0228 J

SEMINARIO 4 . Problema 2 - El Trabajo Reversible.

Se desea diferenciar una transformación reversible de otra que no lo es. Para ello se imagina el siguiente proceso:

Un mol de gas ideal se confina a un recipiente cilíndrico de altura suficiente. La tapa superior es un pistón que por sí solo ejerce una presión de 1 atm. Sobre él se colocan 2000 pesitas idénticas, de forma que la presión total, incluido el pistón, sea de 2 atm. El sistema se halla en contacto con una fuente térmica a la temperatura de 300K y por simplicidad exteriormente se ha practicado vacío.

La presión final en cada transformación será la que ejerce el pistón (1 atm). Con el sistema en esas condiciones se realizan los siguientes procesos (en todos los casos se parte siempre de las condiciones iniciales)

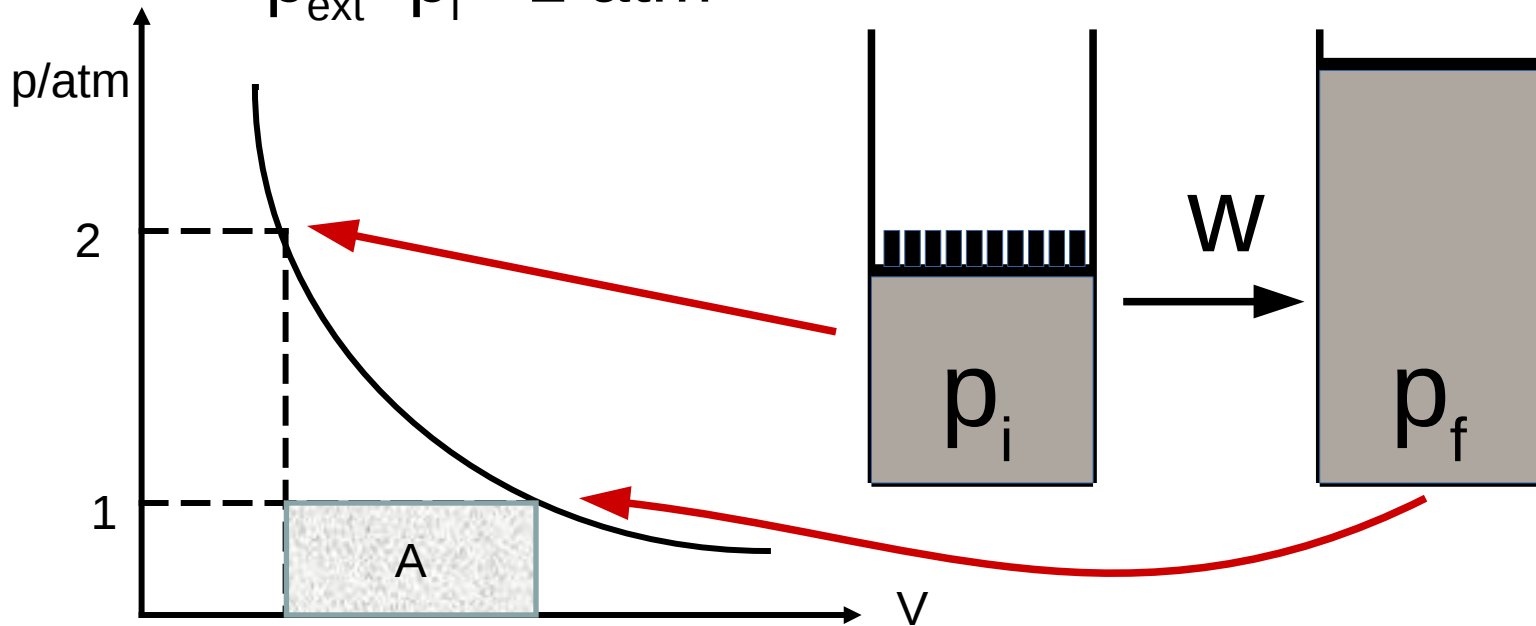
- (i) Se retiran todas las pesas y se libera el pistón
- (ii) Se retira la mitad de las pesas en una primera etapa y luego se retiran las pesas restantes
- (iii) Se retiran números idénticos de pesas en cuatro etapas.
- (iv) Se retiran números idénticos de pesas en diez etapas.
- v) Se retiran las pesas de a una en cada etapa.

Calcular el trabajo ejecutado en cada etapa y representar el área asociada bajo la isoterma en un diagrama P vs V . Discuta los resultados y compárelos con el trabajo que se hubiera ejecutado en un proceso estrictamente reversible.

- SEMINARIO 4, PROBLEMA 1f, CONTINUACIÓN.
- (i) Se retiran todas las pesas y se libera el pistón.

$$p_i = 2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{ext}} = p_f = 1 \text{ atm}$$

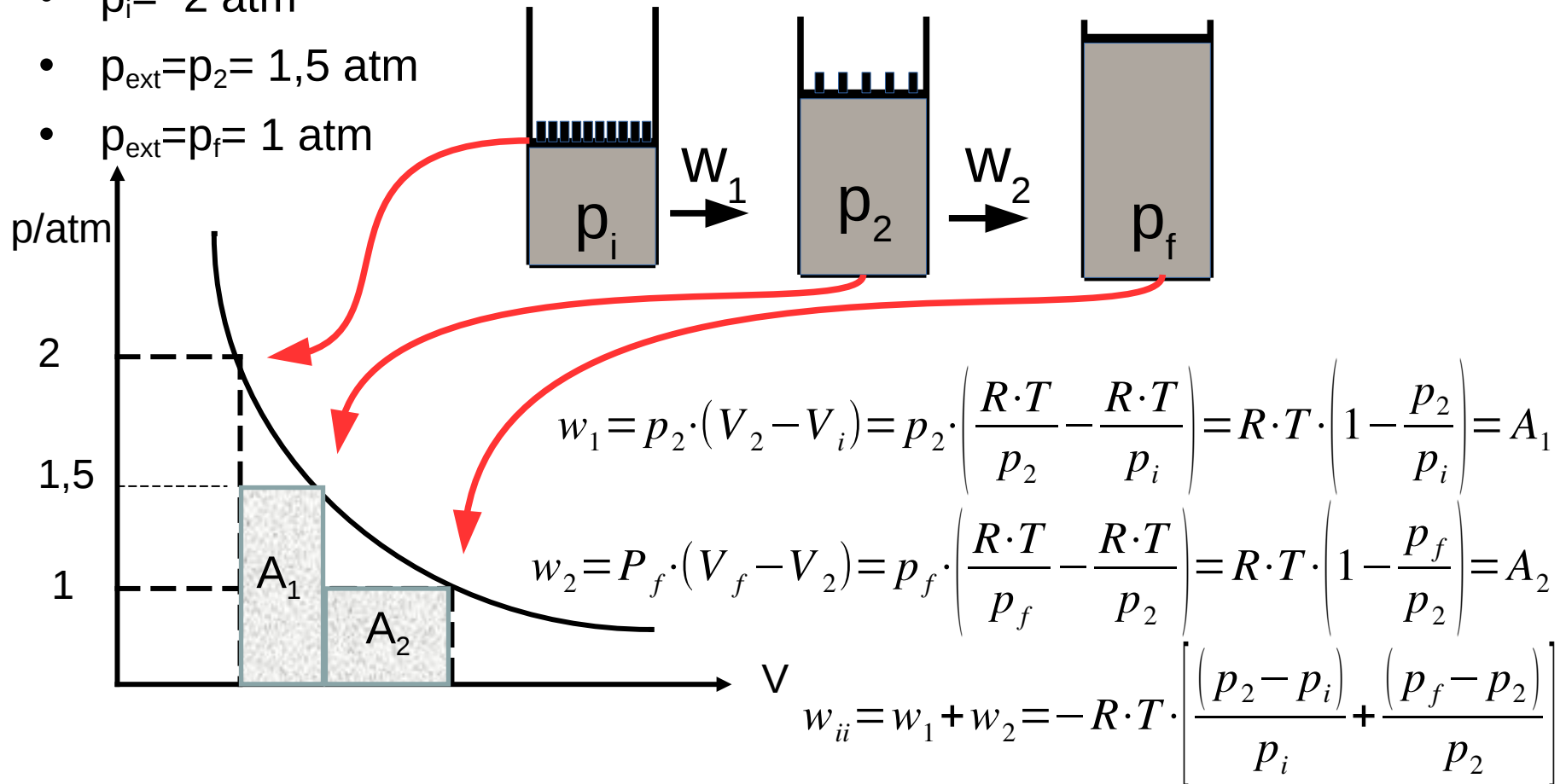


$$w = P_{\text{ext}} \cdot (V_f - V_i) = p_f \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p_f} - \frac{R \cdot T}{p_i} \right) = R \cdot T \cdot \left(1 - \frac{p_f}{p_i} \right) = A$$

$$w_i = \frac{R \cdot T}{2} = 1246,5 \text{ J}$$

- **SEMINARIO 4, PROBLEMA 1f, CONTINUACIÓN**
- **(ii) Se retira la mitad de las pesas en una primera etapa y luego se retiran las pesas restantes.**

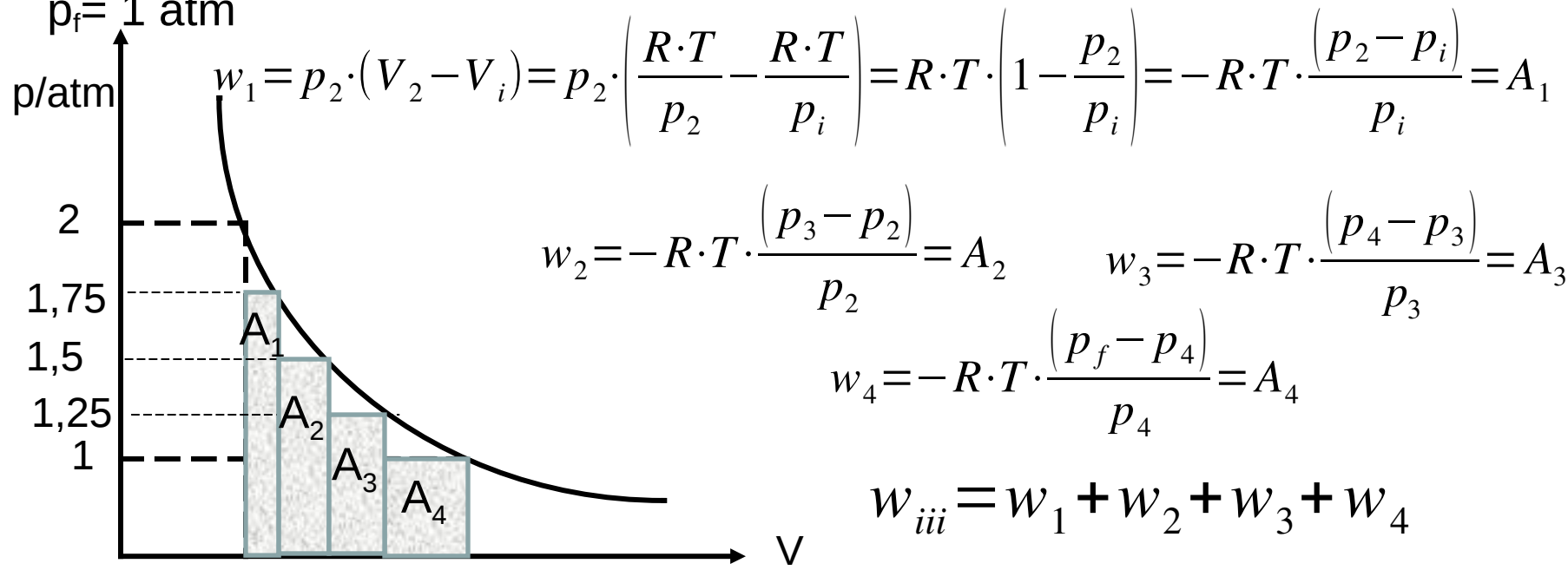
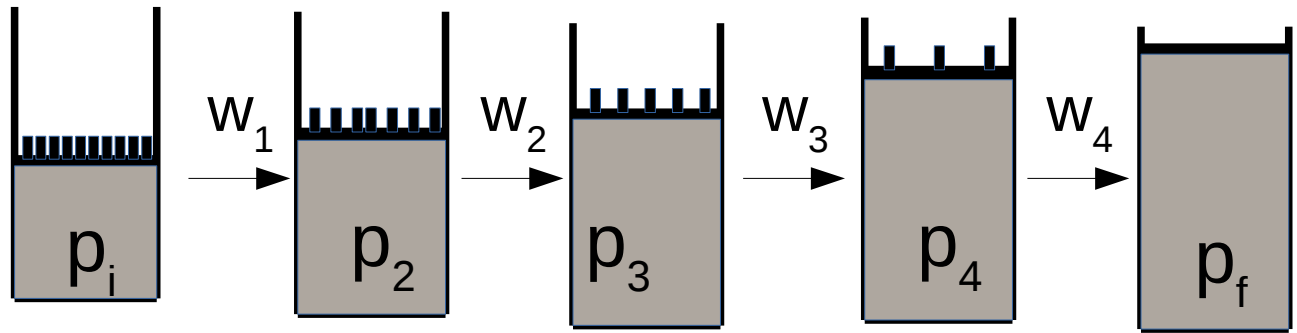
- $p_i = 2 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_2 = 1,5 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_f = 1 \text{ atm}$



COMPARAR el proceso (i) con el proceso (ii): **$A < A_1 + A_2 = 1454,2 \text{ J}$**

- **SEMINARIO 4, PROBLEMA 1f, CONTINUACIÓN.**
- **(iii) Se retiran números idénticos de pesas en cuatro etapas.**

- $p_i = 2 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_2 = 1,75 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_3 = 1,5 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_4 = 1,25 \text{ atm}$
- $p_f = 1 \text{ atm}$



AL COMPARAR LOS PROCESOS (i) Y (ii) CON EL PROCESO (iii)

$$w_i < w_{ii} < w_{iii} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 1581,9$$

• **SEMINARIO 4, PROBLEMA 1f, CONTINUACIÓN.**

• **(iv) Se retiran números idénticos de pesas en 10 etapas.**

- $p_i = 2 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_2 = 1,9 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_3 = 1,8 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_4 = 1,7 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_5 = 1,6 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_6 = 1,5 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_7 = 1,4 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_8 = 1,3 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_9 = 1,2 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_{10} = 1,1 \text{ atm}$
- $p_{\text{ext}} = p_f = p_{11} = 1 \text{ atm}$

$$w_{iv} = -R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^{10} \frac{(p_{(k+1)} - p_k)}{p_k} = -R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^{10} \frac{\Delta p}{p_k}$$

$$w_{iv} = -R \cdot T \cdot \frac{(p_f - p_i)}{10} \sum_{k=1}^{10} \frac{1}{p_k}$$

$$w_{iv} = -R \cdot T \cdot \frac{(p_f - p_i)}{10} \sum_{k=1}^{10} \frac{1}{p_k} = 1667,2 \text{ J}$$

- **SEMINARIO 4, PROBLEMA 1f, CONTINUACIÓN.**
- **(v) Se retiran las pesas de a una (2000 etapas).**
- $p_i = 2 \text{ atm}$
- $p_f = 1 \text{ atm}$

$$w_v = -R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^{2000} \frac{p_{(k+1)} - p_k}{p_k} = -R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^{2000} \frac{\Delta p}{p_k}$$

$$w_v = -R \cdot T \sum_{k=1}^{2000} \frac{\Delta p}{p_i + (k-1) \cdot \Delta p}$$

$$\Delta p = \frac{(1-2)}{2000} \text{ atm}$$

$$w_v = 1727,7 \text{ J}$$

- SEMINARIO 4, PROBLEMA 1f, CONTINUACIÓN.

- $p_i = 2 \text{ atm}$
- $p_f = 1 \text{ atm}$

$$w = -R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^N \frac{\Delta p}{p_k}$$

En un proceso reversible $\Delta p \rightarrow 0$

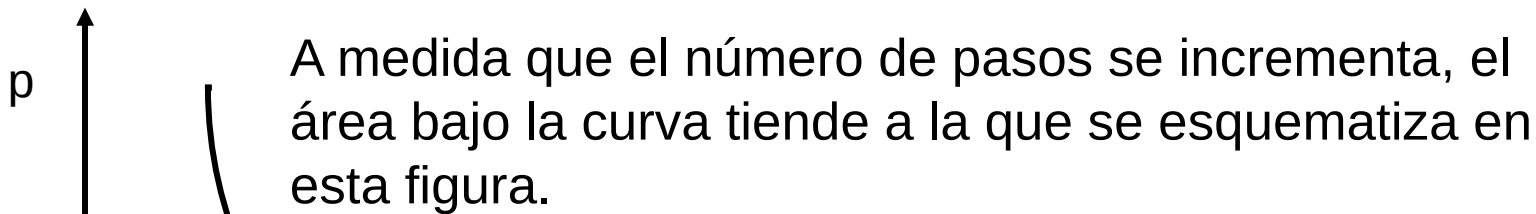
$$w_{rev} = -R \cdot T \cdot \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\Delta p}{p_k} = - \int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p} dp$$

$$w_{rev} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

$$w_{rev} = 1728,0 \text{ J}$$

- SEMINARIO 4, PROBLEMA 1f, CONTINUACIÓN.

Nro. de etapas	Δp	Area	w
1	-1 atm	1246,5	1246,5
2	-0,5 atm	1454,2	1454,2
4	-0,25 atm	1581,9	1581,9
10	-0,1 atm	1667,2	1667,2
2000	-0,0005 atm	1727,7	1727,7
reversible	$\rightarrow 0$	1728,0	1728,0



En el límite $\Delta p \rightarrow 0$, el trabajo coincide con el valor del área bajo la curva.

El **trabajo entregado** por el sistema en este proceso toma su valor máximo

Expansiones irreversibles

Expansión libre de un gas ($p_{\text{ext}} = 0$),

Proceso irreversible

$$W = 0$$

$$\Delta U = q$$

Expansión **contra** una presión externa constante $p_{\text{ext}} = p_2$.

Proceso irreversible

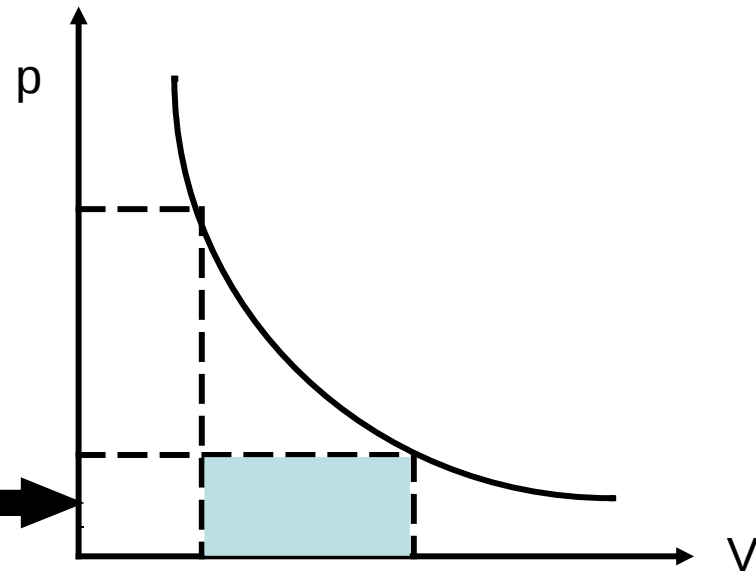
$$w = -p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$w = -$ área sombreada

Si el gas es ideal

$$w = -p_{\text{ext}} \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right)$$



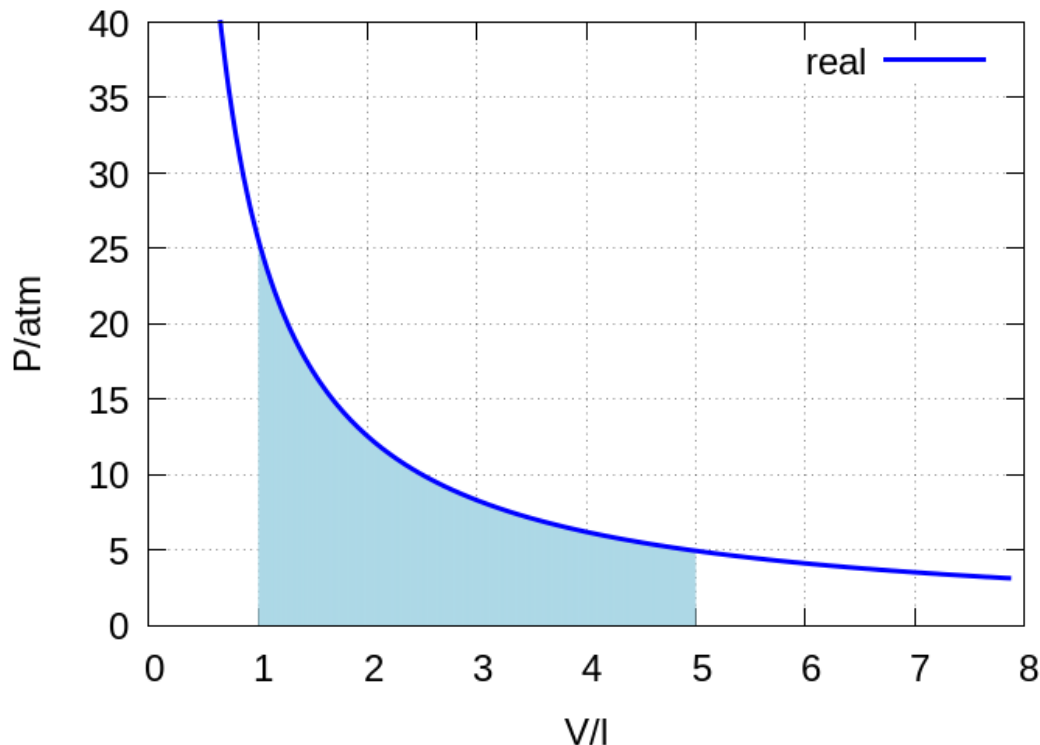
Expansión reversible de gases.

Caso 1: un mol de **gas real** se expande isotérmicamente desde un **estado inicial** (p_1, V_1) a un **estado final** (p_2, V_2)

Información $PV = RT + B_2 \cdot \frac{1}{V} + B_3 \cdot \frac{1}{V^2} + \dots$ ecuación de estado

El sistema evoluciona a través de una sucesión de estados de equilibrio

$$\int \delta w = \int P_{ext} dV = \int P dV$$



$$W = \int_1^2 \left(\frac{RT}{V} + B_2 \frac{1}{V^2} + B_3 \frac{1}{V^3} \right) dV$$

$$W = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} - B_2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + \dots$$

Caso 2:

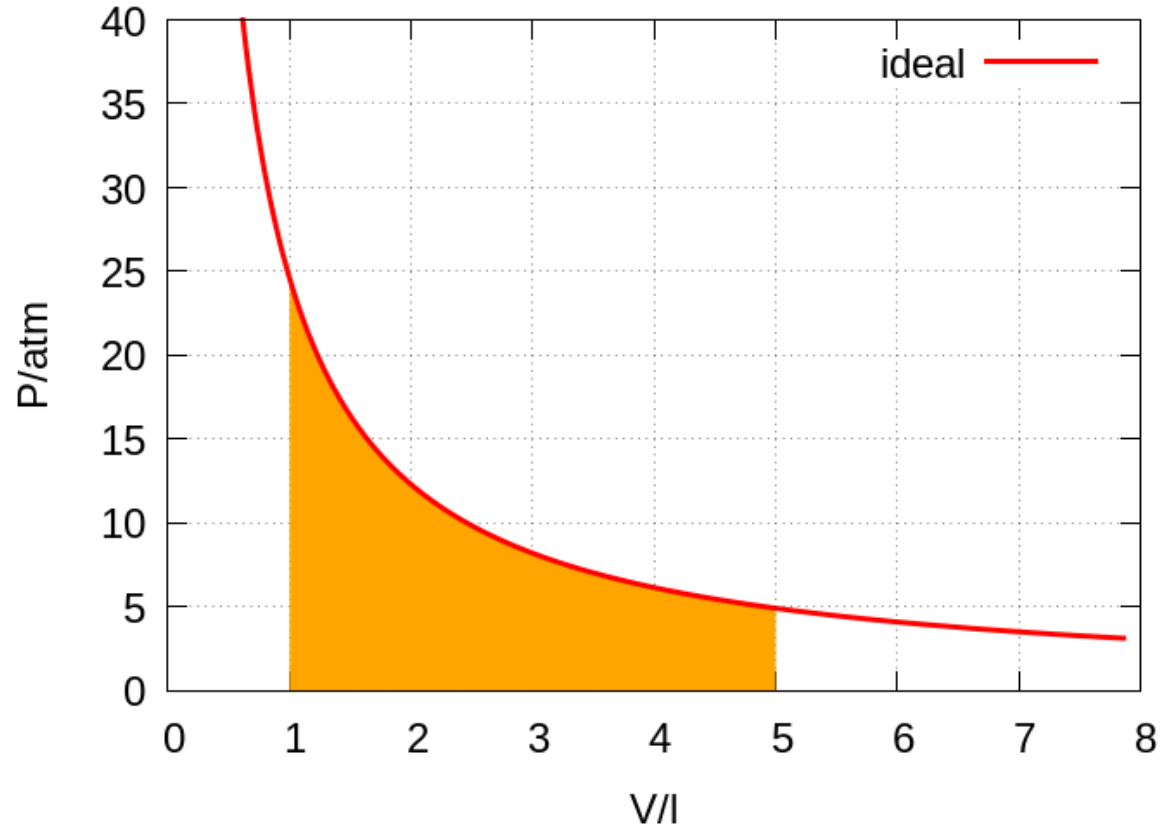
- Analice la **expansión reversible isotérmica** de un gas ideal entre los mismos límites que en el caso 1
- Ecuación de estado $PV = nRT$

$$\delta w = P_{ext} \cdot dV = p \cdot dV = n \cdot RT \frac{dV}{V} = n \cdot RT d \ln V$$

$$W = n \cdot RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = n \cdot RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

W=Area



EXPRESIÓN GENERAL PARA EL PRIMER PRINCIPIO

- La energía interna U de un sistema de masa w , puede expresarse como función de la temperatura y del volumen:

$$U(V,T)$$

- Como U es una función de estado, ADMITE UN DIFERENCIAL EXACTO:

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

- Para un sistema homogéneo** (solo trabajo de cambio de volumen)

$$\delta q = dU + p_{ext} \cdot dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p_{ext} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

A volumen constante,

$$\delta q_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT = C_v dT$$

C_v es la capacidad calorífica a volumen constante.

Luego,

$$\delta q = C_v dT + \left[p_{ext} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad \text{Esta ecuación es general.}$$

Capacidad Calorífica molar a volumen constante.

$$C_{vm} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v$$

C_v es una magnitud *extensiva* pero C_{vm} es *Intensiva*.

- **Presión interna**

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Tiene en cuenta la energía de interacción intermolecular,

Tiene unidades de presión,

Es una propiedad intensiva,

Para un **gas ideal** y para un **gas de esferas duras**, $\pi = 0$

Para un **gas de Van der Waals** $\pi = \frac{a}{V_m^2}$

$$dU = C_V \cdot dT + \pi dV$$

Procesos a presión constante – Entalpía

$$\delta q = dU + p_{ext} \cdot dV + \delta w^*$$

A presión constante $p = p_{ext}$: $\delta q_p = d(U + p \cdot V) + \delta w^*$

Si se considera que no existen trabajos extras involucrados ($\delta w^* = 0$)

$$\delta q_p = d(U + p \cdot V)$$

- **$U + pV$ es una función de estado que se denomina ENTALPÍA*, H**

$$H = U + p \cdot V$$

* Esta función fue introducida por Gibbs en 1870.

ENTALPÍA

Es una función auxiliar muy valiosa en cálculos que involucran la interacción del sistema con su entorno en procesos a presión constante.

Expresión para dH:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$$

$$dH = \delta q - P_{ext} \cdot dV - \delta w^* + P \cdot dV + V \cdot dP$$

A presión constante $dH = \delta q_p - \delta w^*$

En ausencia de δw^* , $dH = \delta q_p$

El calor absorbido a presión constante en ausencia de trabajos independientes de cambio de volumen, mide el aumento de la función entalpía del sistema

ENTALPÍA – CAPACIDAD CALORÍFICA A PRESIÓN CONSTANTE (C_p)

H puede expresarse como función de p y T a masa constante,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad \leftarrow$$

Se define como capacidad calorífica a presión constante C_p a

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

Esta magnitud mide cuanta energía bajo la forma de calor debe entregarse a una sustancia pura a presión constante para aumentar su temperatura en 1 K.

ENTALPÍA – COEFICIENTE ISOTÉRMICO DE JOULE

Vimos,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ Es el coeficiente isotérmico de Joule

Tiene en cuenta el efecto de las fuerzas intermoleculares,

Es una propiedad extensiva,

ENTALPÍA – COEFICIENTE ISOTÉRMICO DE JOULE $(\partial H/\partial P)_T$

- Vimos
 - $H=U+pV$
- **Para un GAS IDEAL**, $pV=RT$ por mol
- $H=U+RT$; luego H depende solamente de la temperatura,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

ENTALPÍA – COEFICIENTE ISOTÉRMICO DE JOULE $(\partial H/\partial P)_T$

Para un gas de esferas duras

$$p \cdot V = R \cdot T + b \cdot P$$

$$H = U + R \cdot T + b \cdot P$$

H depende de T y p

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = b$$

Para los gases reales, $(\partial H/\partial p)_T$ puede ser mayor, menor o igual a cero dependiendo de las condiciones de presión y temperatura.

PROBLEMA 2: **Expansión isotérmica de un gas ideal.**

(a) Calcular el aumento de energía interna ΔU cuando un mol de un gas ideal se expande desde 50 L a 100 L a 300 K.

¿Es necesario indicar si el proceso es reversible o irreversible?

Justifique. Tener presente que para un gas ideal, la presión interna es nula.

(b) Calcular el calor absorbido por el sistema en la expansión del inciso anterior, si el gas se expande

(i) en el vacío

(ii) contra una presión externa igual a la presión final

(iii) reversiblemente.

(c) Repetir los mismos cálculos que en los incisos previos, pero considerando 5 moles de gas.

$$dU = C_V \cdot dT + \pi \cdot dV$$

$$\Delta U = 0 = q - w$$

PROBLEMAS

Calcular ΔH para el proceso del problema anterior

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Gas ideal $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$

A temperatura constante ($dT=0$)

$$\Delta H = 0$$

PROBLEMAS

Evalúe el aumento de energía interna, entalpía y el calor puesto en juego cuando 1 mol de gas **esferas duras** se expande *reversiblemente* entre V_1 y V_2 a temperatura constante.

Estado inicial) 1 mol, T , V_1 , p_1

Estado final) 1 mol, T , V_2 , p_2

Gas de Van der Waals

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

En este gas **existen** fuerzas de atracción y por lo tanto debemos esperar que :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0$$

en el gas de van der Waals, el efecto de las fuerzas de interacción están incluidas en el término que corrige la presión, a/V^2

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$$

En este modelo, la presión interna es justamente este factor
Esto permite escribir:

$$dU = C_V \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV$$

Gas de Van der Waals

Presión interna y energía interna

A temperatura constante

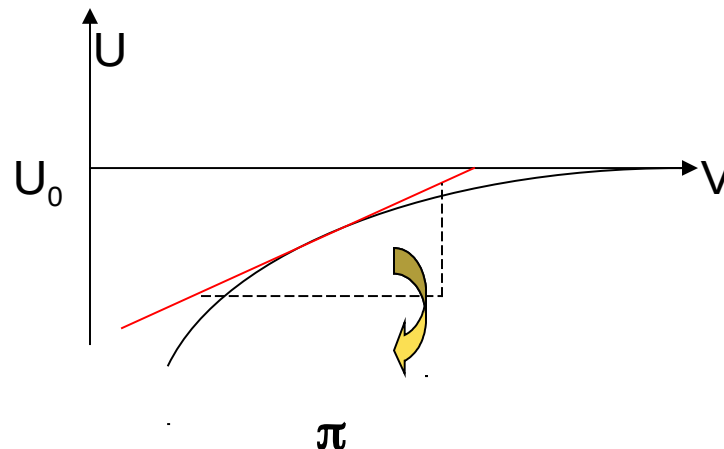
$$dU = \frac{a}{V^2} \cdot dV$$

La dependencia de la energía interna con el volumen resulta de integrar esta ecuación ($n=1$),

$$U = \int \pi \cdot dV = \int \frac{a}{V^2} \cdot dV = cte - \frac{a}{V}$$

$$U = U_0 - \frac{a}{V}$$

U_0 = Energía interna en condiciones donde las fuerzas de atracción desaparecen



PROBLEMA – GAS DE van der WAALS

Evalúe el aumento de energía interna, entalpía, el trabajo y el calor puesto en juego cuando 1 mol de gas de van der Waals se expande **reversiblemente** entre V_1 y V_2 en contacto con una fuente térmica a temperatura constante.

Estado inicial) 1 mol, T , V_1 , p_1

Estado final) 1 mol, T , V_2 , p_2

Como T es constante,
$$dU = \frac{a}{V^2} \cdot dV$$

Observar: como se trata de una función de estado, no importa conocer si el proceso es reversible o no.

$$\Delta U = -a \cdot \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) > 0$$

El proceso de expansión de este gas a temperatura constante **(es decir a energía cinética molecular promedio constante)**, va acompañado de un aumento de energía interna **(aumenta la energía potencial del sistema)**

PROBLEMA – GAS DE van der WAALS

Para evaluar el trabajo en un proceso isotérmico reversible se calcula siguiendo el esquema general:

$$\delta w = p_{ext} \cdot dV = p_{(V)} dV = \left(\frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \right) \cdot dV$$

$$W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \right) \cdot dV = RT \cdot \ln \left(\frac{V_2-b}{V_1-b} \right) + a \cdot \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\delta q = dU + \delta w = \left[C_V \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV \right] + p \cdot dV$$

$$\delta q_{rev} = C_V \cdot dT + \left[p + \frac{a}{V^2} \right] dV = C_V \cdot dT + \frac{RT}{(V-b)} \cdot dV$$

A Temperatura constante

$$Q_{rev} = RT \cdot \ln \frac{(V_2-b)}{(V_1-b)}$$

- DIFERENCIA DE CAPACIDADES CALORÍFICAS
- PAPEL DE LA PRESIÓN INTERNA
- ESTIMACIÓN DE LA PRESIÓN INTERNA A PARTIR DE LAS DIFERENCIAS DE CAPACIDADES CALORÍFICAS

Relación entre C_V y C_P

$$\delta q = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P_{ext} dV$$

$$\delta q_P = C_P dT = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

$P = \text{cte}$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$C_P \cancel{dT} = C_V \cancel{dT} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cancel{dT}$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Relación entre C_V y C_P

$$C_P - C_V = \underbrace{\pi \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{\text{Separar a las moléculas que interactúan mutuamente por la existencia de fuerzas de atracción y repulsión}} + \underbrace{P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{\text{Realizar un trabajo de expansión por unidad de temperatura}}$$

Separar a las moléculas que interactúan mutuamente por la existencia de fuerzas de atracción y repulsión

Realizar un trabajo de expansión por unidad de temperatura

(estas serán importantes en esta contribución cuando las presiones sean elevadas, más de 2000 atm por ejemplo)

La entrega de energía bajo la forma de calor es mayor en un proceso a presión constante que a volumen constante. Luego,

$$\underline{C_p - C_v > 0}, \quad \text{[resultado general].}$$

$$C_p - C_v$$

- Ejemplo 1: Gas ideal
- En esta sustancia, $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Luego
- $$C_p - C_v = p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$$
- En esta caso, se cumple que $C_p - C_v = R$,
- Esta diferencia expresa la energía asociada al trabajo realizado a p constante por cada 1 K contra el exterior.

$$C_p - C_v$$

Ejemplo 2: Gas real

- En los gases reales, $(\partial U / \partial V)_T > 0$. Por lo tanto, además de la energía para realizar un trabajo de expansión por cada K de aumento de temperatura, se requiere energía extra para separar a las moléculas.
- Luego, $C_p - C_v > R$. En general, esta diferencia se hace mayor cuanto mayor es la presión, tiende a pasar por un máximo y luego disminuir a presiones de varias decenas de atmósferas.

Cp-Cv en un gas de van der Waals

Para un gas de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{a \cdot b}{(RT)^2} \cdot p$$

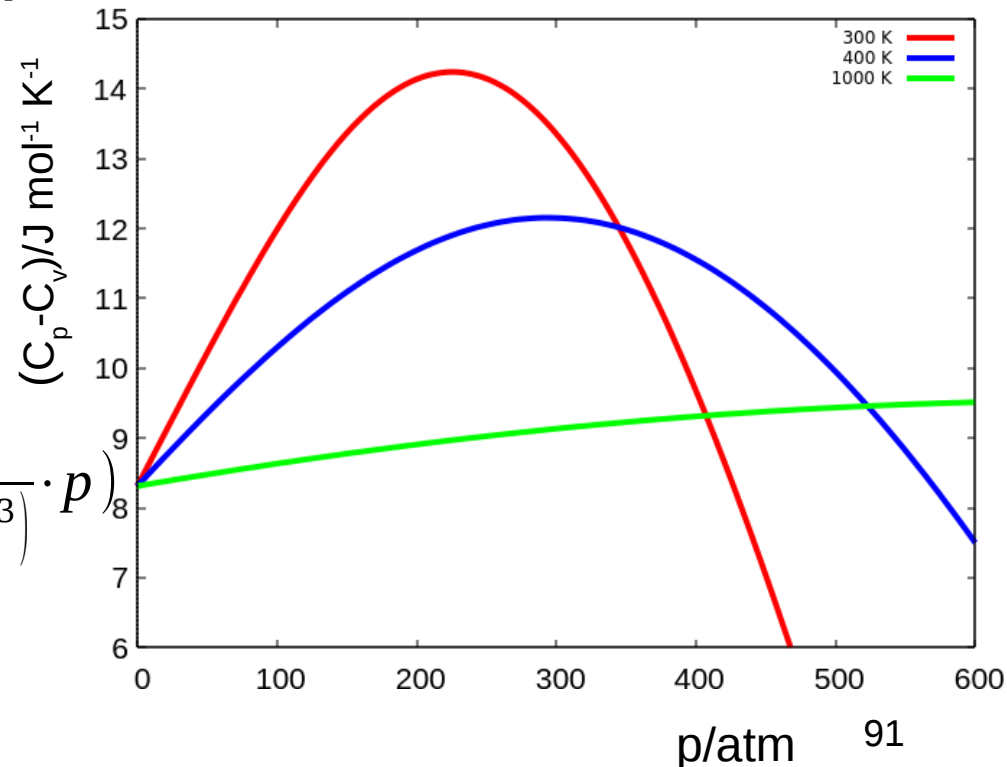
Como $C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

$$C_p - C_v = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - 2 \cdot \frac{a \cdot b}{(R^2 T^3)} \cdot p \right)$$

$$C_p - C_v = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - 2 \cdot \frac{a \cdot b}{(R^2 T^3)} \cdot p \right)$$


$$a = 1,39 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2} \quad b = 0,039 \text{ l mol}^{-1}$$



Cp-Cv en un líquido

- Ejemplo 3: *sólido (líquido)*

$$C_p - C_v < R \quad \text{PORQUÉ?}$$

- En general, $(\partial U / \partial V)_T$ debiera ser del orden de la energía para transferir moléculas desde la fase líquida hasta la fase gaseosa por unidad de volumen de fase líquida. Si se conoce la energía interna de vaporización $\Delta_m U_v$, y se considera el volumen molar de la fase líquida V_{Lm} :
- $(\partial U / \partial V)_T \sim \Delta_m U_v / V_{Lm}$ $\Delta_m U_v \sim 300-400 \text{ L.atm.mol}^{-1}$
- Luego, para un líquido de volumen molar del orden de 50-100 mL,
 $(\partial U / \partial V)_T \sim 2500-4000 \text{ atm}$
- El coeficiente de dilatación es del orden de $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
- Finalmente,

$$C_p - C_v \approx 0,03-0,04 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 3-4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Presión interna $(\partial U/\partial V)_T$

- VALORES APROXIMADOS DE $(\partial U/\partial V)_T$ PARA DISTINTOS ESTADOS DE AGREGACIÓN DE UNA SUSTANCIA
- GASES: 0,01 – 0.001 atm a 0°C y 1 atm
- LÍQUIDOS: 1500 – 5000 atm
- SÓLIDOS: > 15000 atm

SEMINARIO 4. PROBLEMA 11

- **Un mol de gas ideal se somete a un proceso reversible no especificado** desde sus condiciones iniciales a 0°C y 1 atm. En este proceso, el volumen del sistema se duplica, observándose un $\Delta H = 500$ cal/mol, mientras que el calor puesto en juego es de 400 cal/mol. Calcule la temperatura final, el ΔU y el trabajo realizado por el sistema en este proceso
- **Estado inicial:** V_1 , 273K, 1 atm, U_1 , H_1
- **Estado final :** $V_2 = 2.V_1$, T_2 , p_2 , U_2 , H_2

OBSERVAR; este proceso **NO** puede ser isotérmico, adiabático, isocoro, isobárico.

Luego es una combinación de procesos.

El trabajo se calcula de la aplicación del primer principio

EJERCICIOS

- Por ser un gas ideal,

$$dU = C_V \cdot dT \text{ pues } \pi = 0; \text{ y } dH = C_p \cdot dT \text{ pues } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0;$$

- Admitiendo que $C_V = 3/2 R$ (monoatómico), $C_p = ?$

- $$\Delta U = \frac{3}{2} R (T_2 - 273 K) \quad ; \quad \Delta H = 500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{5}{2} R (T_2 - 273)$$

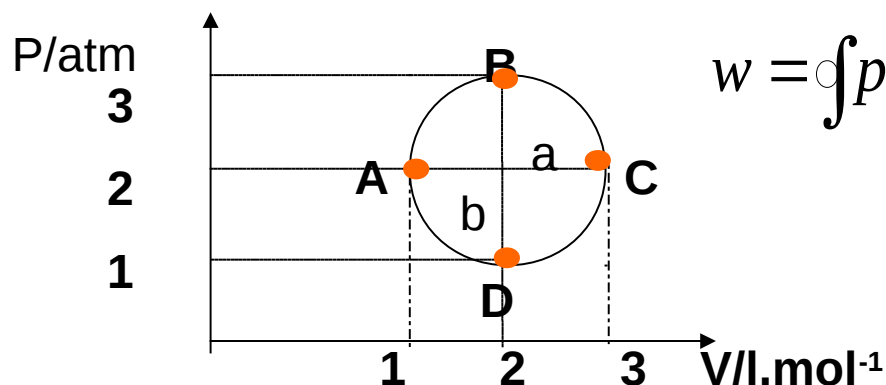
- $T_2 = 373,6 \text{ K} \qquad \Delta U = \frac{3}{5} \Delta H = 300 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Como $\Delta U \neq 0$ no es isotérmico
- $Q = 400 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \neq 0$, no es adiabático
- Como $Q \neq \Delta H$ no es isobárico
- Como el volumen se duplica no es isocórico.
- $Q - W = \Delta U \quad \Rightarrow \quad W = 100 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

EJERCICIOS

- Un mol de un gas ideal se somete a una transformación cíclica, como se indica en el siguiente diagrama P-V. Calcular, **empleando el menor número de relaciones termodinámicas**, (a) el trabajo y el calor neto en el ciclo (b) el ΔH y ΔU entre C y A (c) el calor absorbido al pasar de A a C por el camino A-B-C (d) idem A-D-C. Observe que ΔH no coincide con los valores de los calores calculados en los incisos (c) y (d) a pesar de que la presión inicial y final es la misma. Justifique su respuesta.

(a) Trabajo en el ciclo



$$w = \oint p dV = \text{área} = \pi \cdot a \cdot b = \pi \text{ L.atm.mol}^{-1}$$

$a = 1 \text{ L.mol}^{-1}$ y $b = 1 \text{ atm}$ (área encerrada por la trayectoria)

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

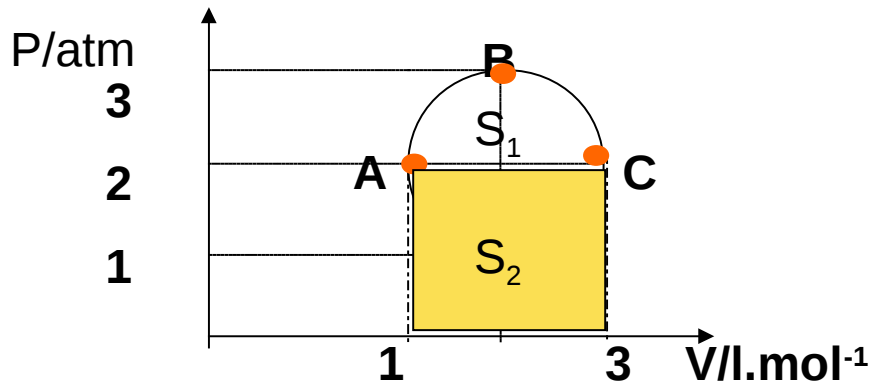
$$\Delta U_{A \rightarrow C} = C_V \cdot \Delta T$$

$$\Delta H_{A \rightarrow C} = C_p \cdot \Delta T$$

$$R \cdot \Delta T = R(T_C - T_A) = p_C \cdot V_C - p_A \cdot V_A$$

EJERCICIOS

- (c) el calor absorbido al pasar de A a C por el camino A-B-C (d) idem A-D-C. Observe que ΔH no coincide con los valores de los calores calculados en los incisos (c) y (d) a pesar de que la presión inicial y final es la misma. Justifique su respuesta.



Calor absorbido en el trayecto A-B-C.

Lo resolvemos considerando que el trabajo en ese trayecto es el área bajo la trayectoria cambiada de signo.

$$W_{A-B-C} = S_1 + S_2$$

$$S_1 = W_{\text{ciclo}}/2 \quad \text{y} \quad S_2 = 2 \times 2 = 4. \text{L.atm.mol}^{-1}$$

PRESTAR ATENCIÓN:

Pasar ΔU , ΔH , Q y W a J.mol^{-1} .

$\Delta H_{A \rightarrow C}$ ES INDEPENDIENTE DEL CAMINO

EL CALOR PUESTO EN JUEGO DEPENDE DE LA TRAYECTORIA. LUEGO, A PESAR DE ESTAR LOS ESTADOS A y C A LA MISMA PRESIÓN, Q_{A-B-C} NO COINCIDE CON $\Delta H_{A \rightarrow C}$.

PROCESOS IRREVERSIBLES

- LOS CAMBIOS EN LAS **FUNCIONES DE ESTADO** U y H , ASÍ COMO DE CUALQUIER OTRA FUNCIÓN DE ESTADO, SE PUEDEN CALCULAR **INDEPENDIENTEMENTE DEL PROCESO** SI ESTÁN BIEN DEFINIDOS EL ESTADO INICIAL Y FINAL
- PARA CALCULAR LOS **TRABAJO**S Y EL **CALOR** PUESTO EN JUEGO DURANTE LA TRANSFORMACIÓN ES NECESARIO CONOCER EL **CAMINO** SEGUIDO DURANTE LA TRANSFORMACIÓN.

PROCESOS IRREVERSIBLES

- SOLAMENTE ESTÁN DEFINIDOS EL ESTADO INICIAL Y FINAL
- LAS CONDICIONES INTERMEDIAS NO SE CORRESPONDEN A NINGUNA DE EQUILIBRIO,
- SI NO EXISTE EQUILIBRIO TÉRMICO, TAMPOCO EXISTE EQUILIBRIO MECÁNICO, DE FASES, ETC.

PROCESOS ISOTÉRMICOS IRREVERSIBLES

- **EN ESTE TIPO DE PROCESO, SOLO ESTÁ DEFINIDA LA TEMPERATURA DEL ENTORNO,**
- SE DICE ISOTÉRMICO PORQUE LA TEMPERATURA INICIAL Y FINAL DEL SISTEMA ES LA MISMA,
- **DURANTE LA TRANSFORMACIÓN** LA TEMPERATURA NO ESTÁ DEFINIDA PARA EL SISTEMA

PROCESOS ISOTÉRMICOS IRREVERSIBLES

- **Ejemplo 1**
- Expansión libre de un gas ($p_{\text{ext}} = 0$),
- ***Proceso irreversible***

$$W = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = q$$

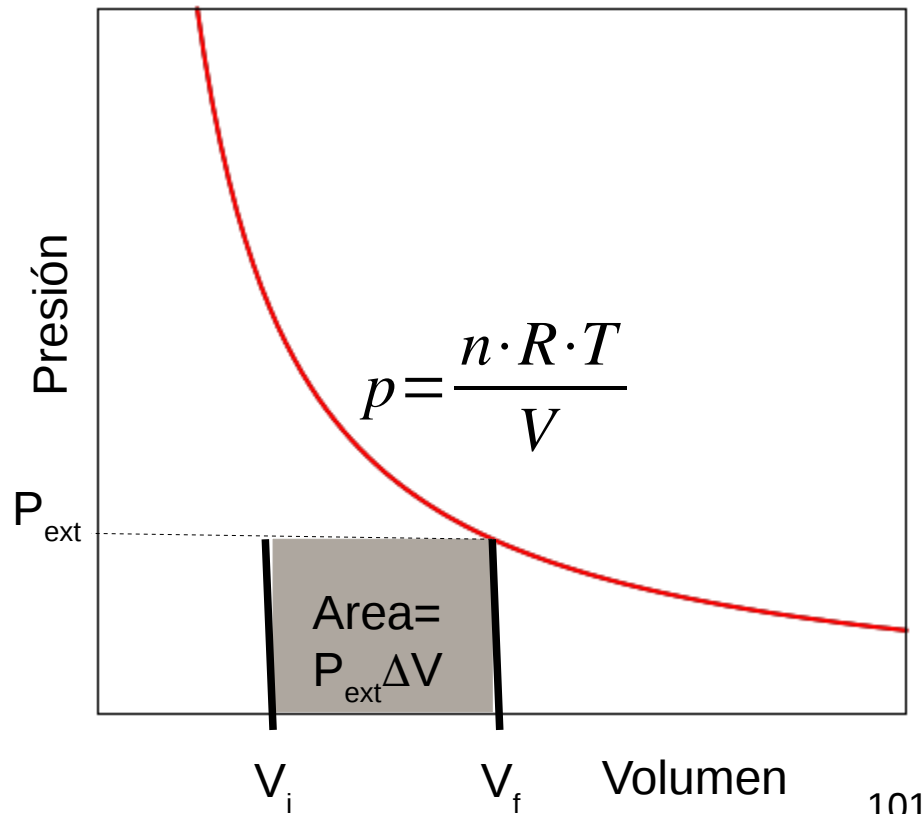
Ejemplo 2

Expansión **CONTRA** una presión externa constante.

$$w = - p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$W = - p_{\text{ext}} \Delta V = - \text{ÁREA}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$



PROCESOS ADIABÁTICOS REVERSIBLES

$$\delta q_{rev} = 0$$

$$dU + p dV = 0$$

$$C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p \cdot dV = 0$$

$$C_V dT = - \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

OBSERVAR (GENERAL)

- *En una expansión adiabática reversible el proceso siempre va acompañado de disminución de la temperatura del sistema independientemente de la naturaleza de la sustancia.*

PROCESO ADIABÁTICO REVERSIBLE PARA UN GAS IDEAL – ECUACIONES DE POISSON

$$\delta q = 0$$

Gas ideal

$$dU + \delta w = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$C_v dT + P dV = 0$$

$$C_{Vm} dT + \frac{RT}{V} \cdot dV = 0$$

$$P = \frac{RT}{V} \quad 1 \text{ mol}$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_{Vm}} \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$d \ln T + \frac{R}{C_{Vm}} \cdot d \ln V = 0$$

$$d \left(\ln T + \frac{R}{C_{Vm}} \cdot \ln V \right) = 0$$

PROCESO ADIABÁTICO REVERSIBLE PARA UN GAS IDEAL – ECUACIONES DE POISSON

$$d \left(\ln T + \ln V^{\frac{R}{C_{vm}}} \right) = 0$$

$$d \ln \left(T \cdot V^{\frac{R}{C_{vm}}} \right) = 0$$

Gas ideal

$$T \cdot V^{\frac{R}{C_{vm}}} = C_1$$

$$T = \frac{P \cdot V}{R}$$

$$C_P - C_V = R$$

$$p \cdot V^{\frac{R}{C_{vm}} + 1} = R C_1$$

$$p \cdot V^{\frac{R}{C_{vm}} + 1} = C_2$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$p \cdot V^\gamma = C_2$$

PROCESO ADIABÁTICO REVERSIBLE PARA UN GAS IDEAL – ECUACIONES DE POISSON

$$T \cdot V^{\gamma-1} = C_1$$

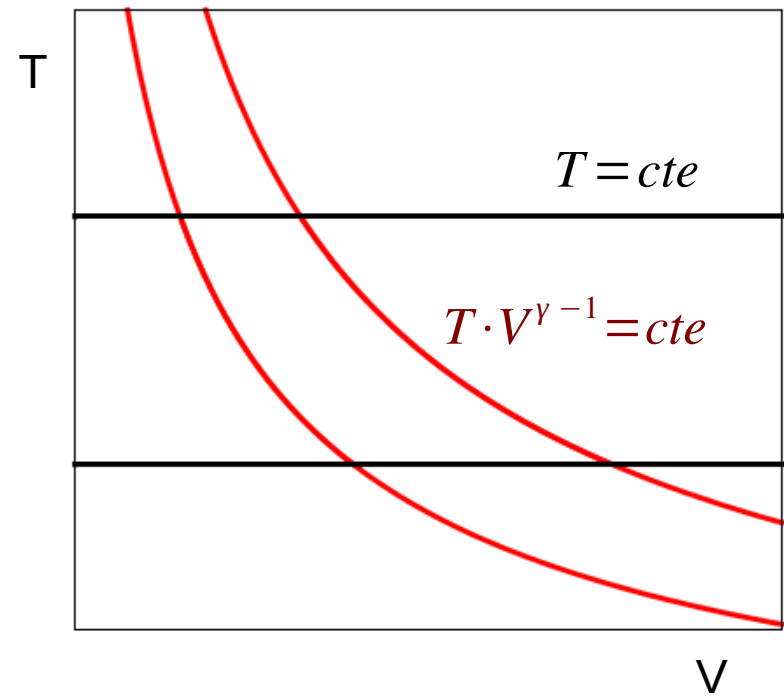
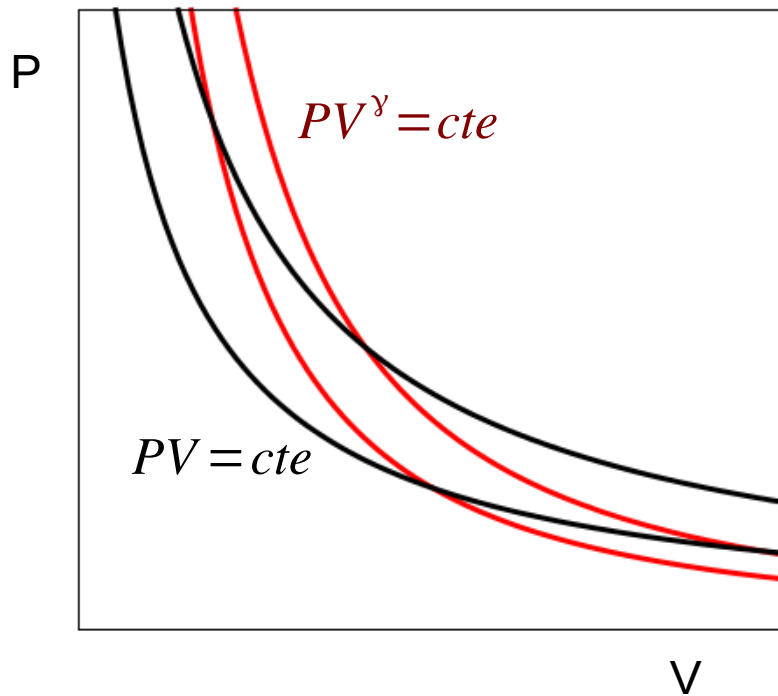
$$p \cdot V^{\gamma} = C_2$$

Ecuaciones de Poisson
procesos **adiabáticos**
reversibles
gas ideal

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

PROCESOS ADIABÁTICOS REVERSIBLES

Las adiabáticas tienen pendientes mayores que las isotermas



Observe:

Así como existen familias de isotérmicas, también existen familias de adiabáticas

PROCESOS ADIABÁTICOS – ESFERAS DURAS

La ecuación de estado de 1 mol de esferas duras, donde el potencial atractivo es nulo, cumple con la ecuación

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad p \cdot (V - b) = RT$$

La ecuación del primer principio, con $\delta q = 0$, se reduce a la siguiente expresión

$$C_v \cdot dT + \frac{RT}{(V - b)} \cdot dV = 0$$

Separando variables

$$C_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{R}{(V - b)} \cdot dV = 0$$

$$d \ln T + \frac{R}{C_v} d \ln (V - b) = d \left[\ln T + \frac{R}{C_v} \ln (V - b) \right] = 0$$

PROCESOS ADIABÁTICOS – ESFERAS DURAS

$$d \ln T + \frac{R}{C_V} d \ln (V - b) = d \left[\ln T + \frac{R}{C_V} \ln (V - b) \right] = 0$$

$$d \ln \left[T \cdot (V - b)^{\frac{R}{C_V}} \right] = 0$$

$$T \cdot (V - b)^{\frac{R}{C_V}} = C_1$$

$$P \cdot (V - b)^{\frac{C_p}{C_V}} = C_2$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma > 1$$

PROCESOS ADIABÁTICOS IRREVERSIBLES

Analizaremos este tipo de procesos para un gas ideal y lo compararemos con una expansión adiabática reversible entre ***los mismos límites de volumen***.

En ambos procesos $\delta q = 0$ y se cumple que $dU = -\delta w$.

Entonces, ¿que diferencia un proceso del otro?

Los cambios energéticos no son iguales.

- ***En el proceso reversible:***

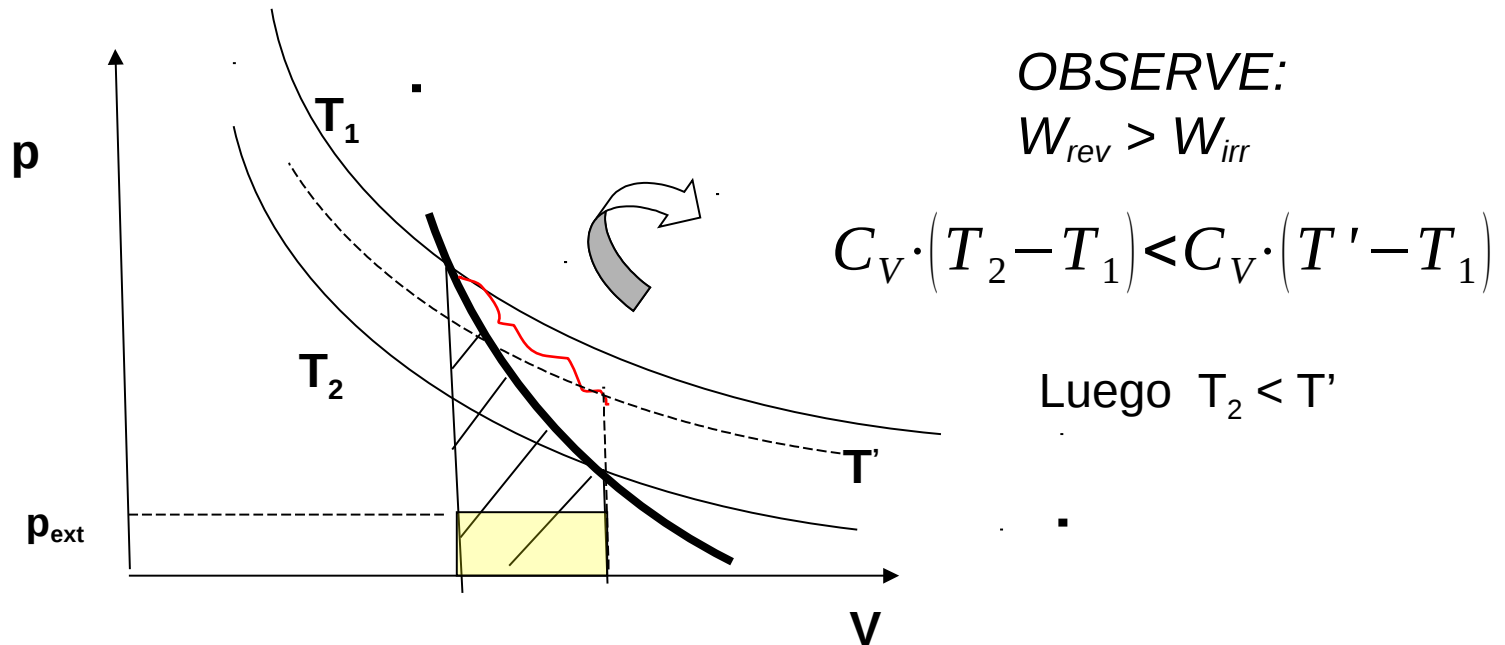
- $$W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = -C_V \cdot (T_2 - T_1) = C_V T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} \right]$$


En el proceso irreversible :

$$W_{irr} = P_{ext} \cdot (V_2 - V_1) = -\Delta U = -C_V \cdot \Delta T' = -C_V \cdot (T' - T_1)$$

PROCESOS ADIABÁTICOS IRREVERSIBLES

compare el trabajo reversible con el trabajo ejecutado en el proceso irreversible. Para ello compararemos las áreas en el siguiente diagrama.



Nota: La línea  **no representa** la trayectoria del proceso irreversible. Solo indica simboliza la irreversibilidad del proceso entre el estado inicial y final

PROCESOS ADIABÁTICOS IRREVERSIBLES

- En conclusión, **para el mismo cambio de volumen:**
- ***Partiendo del mismo estado, EL DESCENSO DE TEMPERATURA ES MAYOR EN EL PROCESOS REVERSIBLE QUE EN EL IRREVERIBLE***
- ***Es decir, la temperatura final en el proceso irreversible es mayor que en el reversible.***

PROCESOS ADIABÁTICOS IRREVERSIBLES

- *LUEGO: el estado final del sistema se halla sobre otra adiabática diferente de la de partida*
- *¡!!!!!! **RESULTADO GENERAL y muy importante como veremos más adelante.***
- *El mismo comportamiento se observará en una compresión adiabática irreversible.*

PROCESOS **ADIABÁTICOS** IRREVERSIBLES

- La comparación se resume en la siguiente tabla. En ambos casos se parte de los mismos estados iniciales y experimentan los mismos cambios de volumen. Este resultado es independiente de la naturaleza de la sustancia.

PROCESO REVERSIBLE	PROCESO IRREVERSIBLE
$\delta q_{\text{rev}} = 0$ $dU + p dV = 0$ T_{final}	$\delta q = 0$ $dU + p_{\text{ext}} dV = 0$ $T'_{\text{final}} > T_{\text{final}}$

APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A SISTEMAS HETEROGÉNEOS

Hemos visto

$$dU = \delta q - \delta W_{\text{exp}} - \delta W^*$$

Como los trabajos dependen del tipo de procesos, puede ocurrir que se observen trabajos extras (w^*) en algunos sistemas y en otros no estén presentes.

ANALIZAREMOS AQUELLOS CASOS
DONDE $W^* = 0$

CAMBIOS DE FASE REVERSIBLES

Analizaremos un cambio de fase que experimenta una sustancia pura de masa molar M a presión y temperatura constante. Si F_1 es una fase y F_2 es la otra, el proceso a estudiar se describe de la siguiente manera : **$F_1 (p,T) \rightarrow F_2 (p,T)$**

Este proceso, si no involucra superficies curvas, no presenta trabajos extras (de superficie en este caso). Los estados se caracterizan mediante la siguiente información:

Estado inicial) $F_1, p, T, U_1, H_1, V_1, \rho_1, n=1$

Estado final) $F_2, p, T, U_2, H_2, V_2, \rho_2, n=1$

El aumento de energía interna para la transferencia de 1 mol desde la fase 1 a la fase 2 será:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

El aumento de entalpía que acompaña a este proceso es

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

El trabajo realizado en este proceso:

$$W = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot \left(\frac{M}{\rho_2} - \frac{M}{\rho_1} \right)$$

CAMBIO DE FASE REVERSIBLE

Aplicando el primer principio

$$\Delta U = Q - p.\Delta V$$

Como el proceso es a presión constante,

$$Q = \Delta H$$

$$\text{De esta manera } \Delta H = \Delta U + p.\Delta V$$

recordar que $w^*=0$

a.- Vaporización($L \rightarrow V$)

El trabajo de expansión estará dado por $W_{\text{exp}} = p.(V_V - V_L)$.

Si estamos alejados del estado crítico, el volumen de la misma masa de un vapor es mucho mayor que la del líquido. Entonces, $W_{\text{exp}} \approx p.V_V$. Si ahora el vapor se considera ideal, $W_{\text{exp}} \sim RT$. Luego,

$$\Delta_v H_m - \Delta_v U_m \approx RT \text{ (por mol)}$$

CAMBIO DE FASE REVERSIBLE

Aplicando el primer principio

$$\Delta U = Q - p.\Delta V$$

Como el proceso es a presión constante, $Q = \Delta H$

De esta manera $\Delta H = \Delta U + p.\Delta V$

b.- sublimación ($S \rightarrow V$)

El análisis es similar, pero la entalpía de sublimación es la magnitud que se asocia al calor absorbido a presión constante en este proceso ($\Delta_s H_m$).

$$\Delta_s H_m - \Delta_s U_m \approx RT \text{ (por mol)}$$

c.- fusión ($S \rightarrow L$)

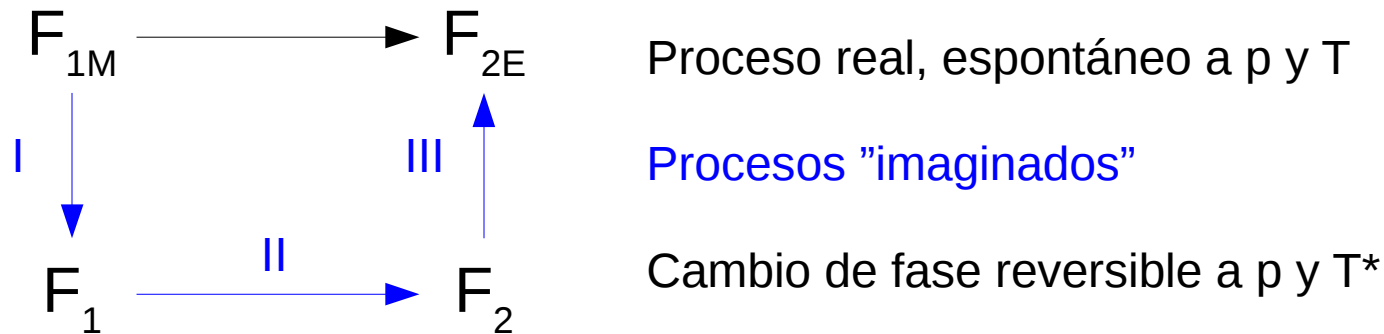
En este proceso, no pueden aplicarse las consideraciones previas, ya que las densidades de las fases involucradas son similares. En consecuencia W_{exp} es pequeño y

$$\Delta_f H_m \approx \Delta_f U_m$$

Cambios de fases irreversibles

Este tipo de transformaciones de fase involucran una fase metaestable (F_{1M}) de partida y una fase estable como estado final (F_{2E}).

Consideremos el siguiente proceso combinado con uno equivalente pero reversible, tal como se muestra



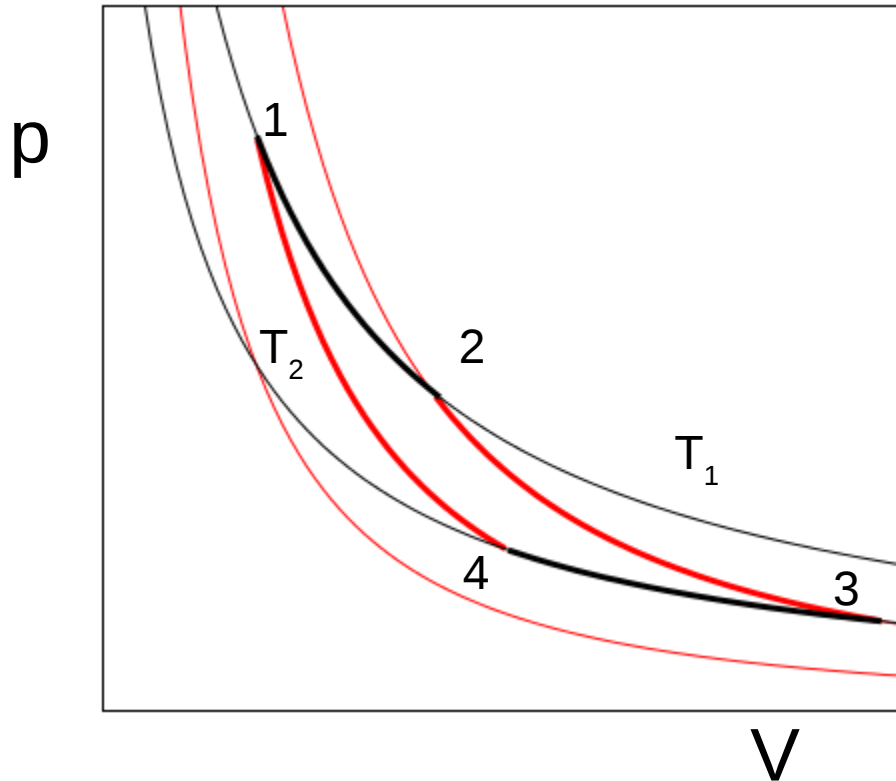
Así, el cambio de entalpía asociada al proceso real (que coincide con el calor puesto en juego en el mismo, ya que consideramos que $w^* = 0$) se calculará como:

$$\Delta H_m = \Delta H_{m,I} + \Delta H_{m,II} + \Delta H_{m,III}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{m,I} &= \int_{T^*}^{T^*} C_{p,1} \cdot dT \\ \Delta H_{m,III} &= \int_{T^*}^T C_{p,2} \cdot dT \end{aligned} \right\} \Delta H_m = \Delta H_{m,II} + \int_{T^*}^T (C_{p,2} - C_{p,1}) \cdot dT$$

CICLOS REVERSIBLES – CICLO DE CARNOT

- Un ciclo de Carnot, **por definición** es un ciclo reversible que funciona entre dos fuentes térmicas a las temperaturas T_1 y $T_2 < T_1$.



Estado 1: T_1, V_1, p_1

Estado 2: T_1, V_2, p_2

Estado 3: T_2, V_3, p_3

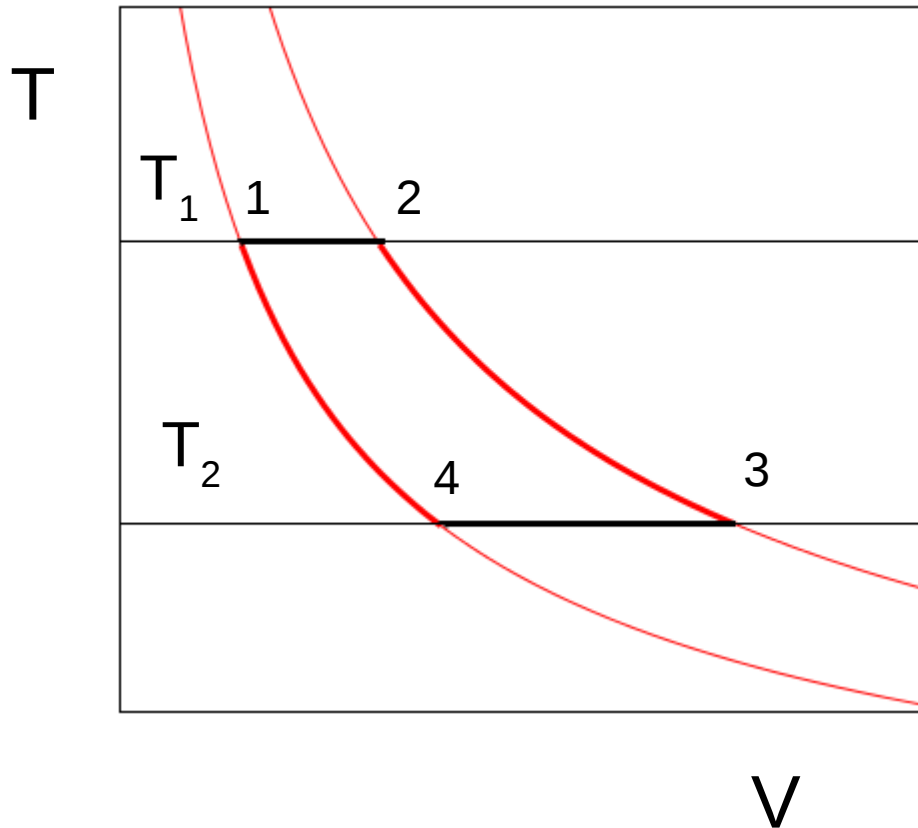
Estado 4: T_2, V_4, p_4

El trabajo neto W_{neto} en el ciclo se asocia al área encerrada por la curva que describe la trayectoria, y por el principio de conservación de la energía, coincide con el calor neto Q_{neto} en ese proceso.

$$\oint dU = 0$$

CICLOS REVERSIBLES – CICLO DE CARNOT

Un ciclo de Carnot, **por definición** es un ciclo reversible que funciona entre dos fuentes térmicas a las temperaturas T_1 y $T_2 < T_1$.



Estado 1: T_1, V_1, p_1

Estado 2: T_1, V_2, p_2

Estado 3: T_2, V_3, p_3

Estado 4: T_2, V_4, p_4

$$\oint dU = 0$$

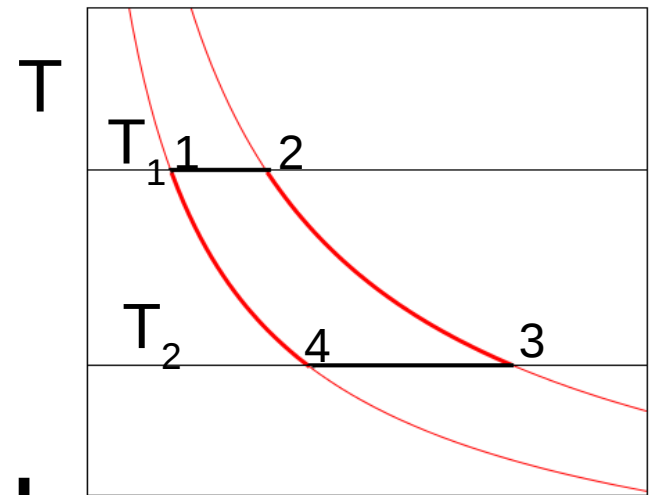
CICLO DE CARNOT

RENDIMIENTO $\eta = \frac{W_{neto}}{Q_{1 \rightarrow 2}}$ $\frac{\text{Trabajo producido}}{\text{Energía consumida}}$

$Q_{1 \rightarrow 2} = Q_{12}$ es el calor absorbido en la etapa isotérmica.

En el ciclo: $W_{neto} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = Q_{12} + Q_{34}$

$$\eta = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}}$$



ESTA RELACIÓN ES GENERAL

CICLO DE CARNOT – GAS IDEAL

Etapla 1: Expansión isotérmica a T_1 desde el estado (1) al estado (2).

Como T es constante, $dT=0$, y $dU = 0$ pues $(\partial U/\partial V)_T = 0$ para el gas ideal ($\Delta U_{12}=0$). Luego, el trabajo en esta etapa.

$$Q_{12} = W_{12} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Además, el aumento de entalpía $dH=0$, pues $(\partial H/\partial p)_T=0$ por que en el gas ideal no existen fuerzas de interacción. Luego, ($\Delta H_{12}=0$).

CICLO DE CARNOT – GAS IDEAL

Etapa 2: Expansión adiabática desde el estado (2) al estado (3)

T no es constante y cambia con el volumen. La ecuación de Poisson que se cumple es la siguiente:

$$T_1 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_3^{\gamma-1} \quad \longrightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

Por ser un proceso adiabático $Q_{23}=0$

Luego,

$$W_{23} = -\Delta U_{23} = -n \cdot C_{V,m} \cdot (T_2 - T_1)$$

CICLO DE CARNOT – GAS IDEAL

- Etapa 3: Compresión isotérmica a T_2 desde el estado (3) al estado (4)

Como T es constante, $\Delta U_{34}=0$, entonces

$$Q_{34} = W_{34} = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

El aumento de entalpía $\Delta H_{34}=0$

CICLO DE CARNOT – GAS IDEAL

Etapa 4: Compresión adiabática desde el estado (4) al estado (1)

T no es constante y cambia con el volumen. La ecuación de Poisson que se cumple es la siguiente:

$$T_2 \cdot V_4^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} \quad \longrightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Por ser un proceso adiabático $Q_{23}=0$

Luego,

$$W_{41} = -\Delta U_{41} = -n \cdot C_{V,m} \cdot (T_1 - T_2)$$

La suma de las energías internas y la suma de entalpías calculadas en cada etapa es cero (condición de función de estado).

El trabajo neto en el ciclo será:

$$W_{neto} = Q_{12} + Q_{34}$$

es decir:

$$W_{neto} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

BALANCE DEL CICLO DE CARNOT

De las expresiones para las adiabáticas se verifica:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \longrightarrow \quad \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

reemplazando en la expresión para el trabajo neto se obtiene:

$$W_{neto} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$W_{neto} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

BALANCE DEL CICLO DE CARNOT

$$W_{neto} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Sacando factor común:

$$W_{neto} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

EXPRESIÓN PARA EL RENDIMIENTO DEL CICLO DE CARNOT

$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}}$$

- La expresión para el rendimiento será:

$$\eta = \frac{n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)}{n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

EXPRESIÓN PARA EL RENDIMIENTO DEL CICLO DE CARNOT

$$\eta = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Observar:

El rendimiento NO depende ni del tamaño del ciclo ni del número de moles de gas con el que se hace funcionar el ciclo.

El rendimiento del ciclo depende solamente de las temperaturas de las fuentes térmicas entre las cuales se le hace evolucionar.

CICLO DE CARNOT – GAS DE ESFERAS DURAS

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = ?$$

Etapla 1: $\Delta U_{12} = 0$

$$Q_{12} = W_{12} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) \quad \Delta H_{12} = b \cdot (p_2 - p_1)$$

Etapla 2: $\Delta U_{23} = C_{V,m} \cdot (T_2 - T_1)$

$$Q_{23} = 0 \quad W_{23} = -\Delta U_{23} = -C_{V,m} \cdot \Delta T \quad \Delta H_{23} = C_{P,m} \cdot \Delta T + b \cdot (p_2 - p_1)$$

Etapla 3: $\Delta U_{34} = 0$

$$Q_{34} = W_{34} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_3 - b}{V_4 - b} \right) \quad \Delta H_{34} = b \cdot (p_4 - p_3)$$

Etapla 4: $\Delta U_{41} = C_{V,m} \cdot (T_1 - T_2)$

$$Q_{41} = 0 \quad W_{41} = -\Delta U_{41} = C_{V,m} \cdot \Delta T \quad \Delta H_{41} = -C_{P,m} \cdot \Delta T + b \cdot (p_2 - p_1)$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

CICLO DE CARNOT – GAS DE ESFERAS DURAS

$$W_{neto} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_4 - b}{V_3 - b} \right)$$

Además se debe cumplir (a partir de las ecuaciones de Poisson para estas adiabáticas

$$\frac{V_2 - b}{V_1 - b} = \frac{V_3 - b}{V_4 - b}$$

Reemplazando

$$W_{neto} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) = Q_{12} - Q_{12} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

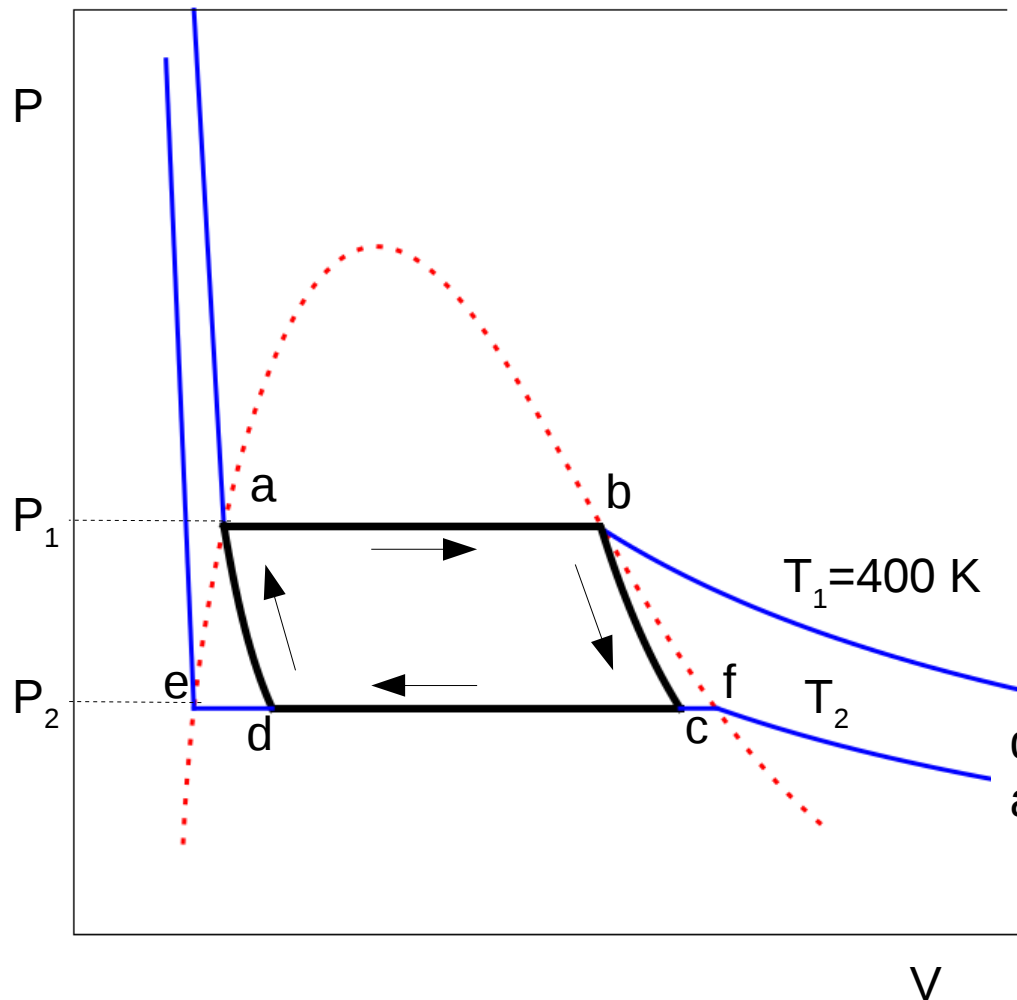
$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

El rendimiento de este ciclo NO depende de la naturaleza de la sustancia entre las mismas fuentes térmicas

Verificar que se cumple también para el gas de Van der Waals
seminario 4. problema 4

Ciclo de Carnot en la región líquido-vapor

Seminario 4. problema 5



a→b vaporización de un mol de líquido a la presión p₁. Isotérmico e isobárico

$$Q_{ab} = \Delta H_{ab} \quad W_{ab} = P_1 \cdot \Delta V_1 \approx RT_1$$

b→c expansión adiabática

$$Q_{bc} = 0 \quad W_{bc} = -\Delta U_{bc}$$

En el estado c tenemos equilibrio líquido (título x_c) - vapor (título y_c) a T_2 y P_2 , además $x_c + y_c = 1$

c→d condensación parcial de un vapor desde un título y_c hasta el título y_d

d→a cierra el ciclo con una compresión adiabática hasta el estado inicial

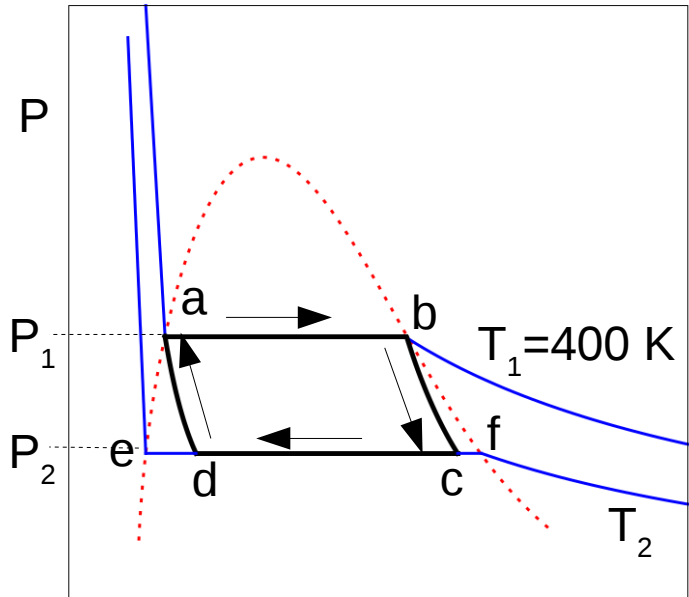
En el estado e, un mol de líquido a P_2 y T_2 y en el estado f un vapor en las mismas condiciones.

Ciclo de Carnot en la región líquido-vapor

Seminario 4. problema 5

Datos: $P_1=3 \text{ atm}$; $P_2= 1\text{atm}$; $T_1=400 \text{ K}$;
 $y_c=0,97$, $\Delta H_{ab}=10 \text{ Kcal mol}^{-1}$

calcular: T_2
 η (rendimiento del ciclo de carnot)
 W en las etapas isotérmicas
 W total en las etapas adiabáticas
 W_{neto}
 y_d



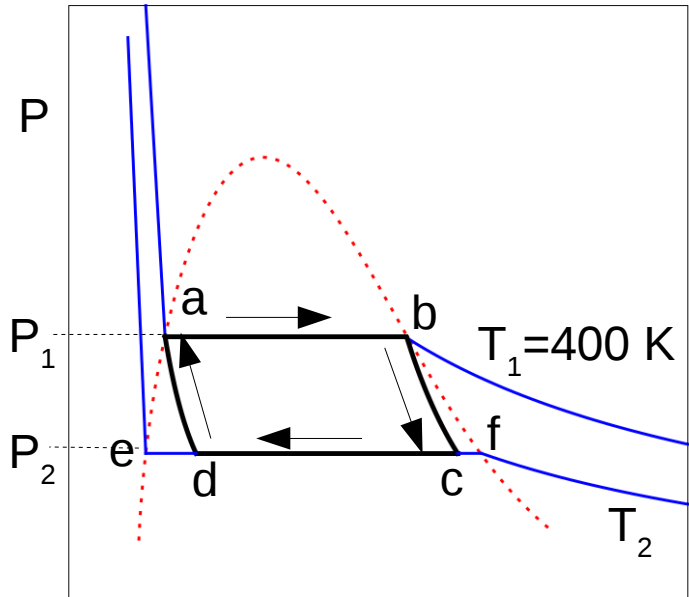
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{12}}{RT^2} \longrightarrow \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{12}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \longrightarrow T=367,9 \text{ K}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{367,9 \text{ K}}{400 \text{ K}} = 0,08$$

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{\Delta H_{ab}} \longrightarrow W_{\text{neto}} = \eta \cdot \Delta H_{ab} = 0,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

Ciclo de Carnot en la región líquido-vapor

Seminario 4. problema 5



Datos: $P_1 = 3 \text{ atm}$; $P_2 = 1 \text{ atm}$; $T_1 = 400 \text{ K}$;
 $y_c = 0,97$, $\Delta H_{ab} = 10 \text{ Kcal mol}^{-1}$

calcular: $T_2 = 367,9 \text{ K}$ ✓
 $\eta = 0,08$ ✓
 W en las etapas isotérmicas
 W total en las etapas adiabáticas
 $W_{\text{neto}} = 0,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ✓
 y_d

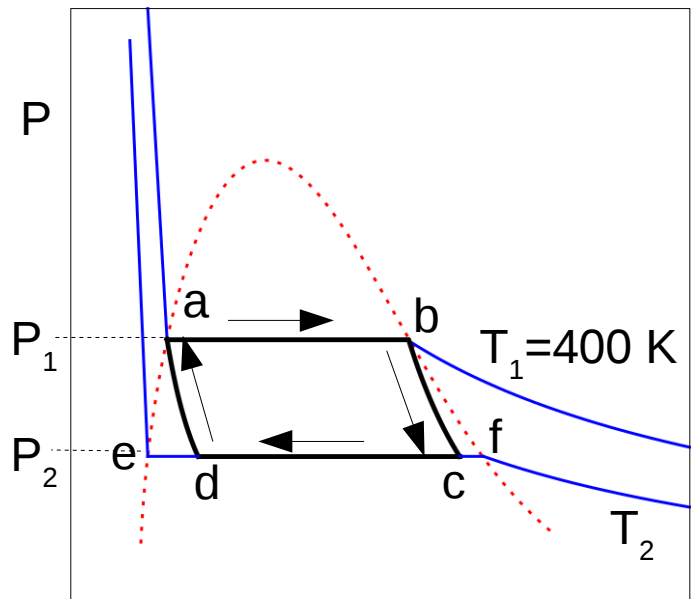
$$W_{ab} = P_1 \cdot (V_b - V_a) \approx P_1 \cdot V_b \approx nR \cdot T_1 = 794,8 \text{ Kcal}$$

$$W_{cd} = P_2 \cdot (V_d - V_c) = y_d \cdot RT_2 - y_c \cdot RT_2 = (y_d - y_c) \cdot RT_2$$

$$\Delta H_{cd} = (y_c - y_d) \cdot \Delta H_{fe} \qquad y_d = y_c - \frac{\Delta H_{cd}}{\Delta H_{fe}}$$

Ciclo de Carnot en la región líquido-vapor

Seminario 4. problema 5



Datos: $P_1 = 3 \text{ atm}$; $P_2 = 1 \text{ atm}$; $T_1 = 400 \text{ K}$;
 $y_c = 0,97$, $\Delta H_{ab} = 10 \text{ Kcal mol}^{-1}$

calcular: $T_2 = 367,9 \text{ K}$ ✓

$\eta = 0,08$ ✓

W en las etapas isotérmicas

W total en las etapas adiabáticas

$W_{\text{neto}} = 0,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ✓

y_d

Cálculo del trabajo en las etapas isotérmicas

$$W_{ab} = P_1 \cdot (V_b - V_a) \approx P_1 \cdot V_b \approx nR \cdot T_1 = 794,8 \text{ cal}$$

$$W_{cd} = P_2 \cdot (V_d - V_c) = y_d \cdot RT_2 - y_c \cdot RT_2 = (y_d - y_c) \cdot RT_2$$

$$\Delta H_{cd} = (y_c - y_d) \cdot \Delta H_{fe}$$

$$W_{\text{neto}} = Q_{ab} + Q_{cd} = \Delta H_{ab} + \Delta H_{cd}$$

$$\Delta H_{cd} = (0,8 - 10) \text{ Kcal mol}^{-1} = -9,2 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

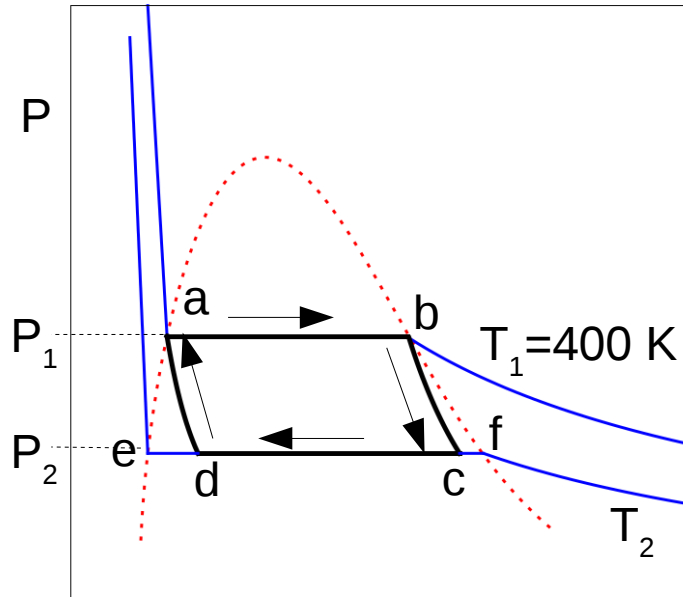
$$(y_c - y_d) = \frac{\Delta H_{cd}}{\Delta H_{fe}} = \frac{-9,2}{-10} = 0,92$$

$$W_{cd} = -0,92 * 1,987 * 367,9 = -672,5 \text{ cal}$$

$$y_d = 0,97 - 0,92 = 0,05$$

Ciclo de Carnot en la región líquido-vapor

Seminario 4. problema 5



Datos: $P_1 = 3 \text{ atm}$; $P_2 = 1 \text{ atm}$; $T_1 = 400 \text{ K}$;
 $y_c = 0,97$, $\Delta H_{ab} = 10 \text{ Kcal mol}^{-1}$

calcular: $T_2 = 367,9 \text{ K}$ ✓
 $\eta = 0,08$ ✓
 $W_{ab} = 794,8 \text{ cal}$; $W_{cd} = -672,5 \text{ cal}$ ✓
 W total en las etapas adiabáticas
 $W_{\text{neto}} = 0,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ✓
 $y_d = 0,05$ ✓

Cálculo del trabajo en las etapas adiabáticas

$$W_{\text{neto}} = W_{ab} + W_{cd} + W_{\text{adiabaticas}}$$

$$W_{\text{adiabaticas}} = (800 - 794,8 + 672,5) \text{ cal} = 677,7 \text{ cal}$$

TERMOQUÍMICA

Convenciones.

El experimento termoquímico

Medida de la temperatura en un experimento termoquímico

Regla de Hess

Entalpía de formación en estado estándar

Efecto de la temperatura sobre la entalpía de reacción.

Ecuación de Kirchhoff. Su integración

TERMOQUÍMICA

La termoquímica comprende el estudio de las reacciones químicas en el marco del primer principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica establece que en un proceso termodinámico cualquiera debe cumplirse:

$$Q = \Delta U + W$$

Donde, Q es la cantidad de calor absorbido,

$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$ el aumento de la energía interna
W el trabajo total.

TERMOQUÍMICA

U es una función de estado, es decir, su valor queda perfectamente definido con el conocimiento del estado del sistema.

La diferencia $\Delta U = U_f - U_i$ depende entonces solamente de los estados inicial y final del sistema pero no de los estados intermedios por los que atraviesa en su transformación.

Q y W dependen del camino (tipo de proceso) que tiene lugar

TERMOQUÍMICA

Consideremos una reacción química, donde ciertas sustancias A, B (reactivos) se transforman en otras C, D (productos) según la ecuación química estequiométrica:



Así escrito, el sistema, en el estado inicial está constituido por los reactivos, α moles de A y β moles de B y en el estado final por los productos γ moles de C y δ moles de D.

TERMOQUÍMICA

Desde el punto de vista termodinámico resulta conveniente escribir el proceso en la forma de una transformación completa

$$\begin{array}{ll} \text{i) } \alpha A, \beta B & p_i, T, U_{\text{inicial}}, H_{\text{inicial}} \\ \text{f) } \gamma C, \delta D & p_f, T, U_{\text{final}}, H_{\text{final}} \end{array}$$

Luego, $Q = \Delta U + W$,

Q es la cantidad de calor absorbida ($Q > 0$ en reacciones endotérmicas y $Q < 0$ en reacciones exotérmicas) cuando α moles de A reaccionan estequiométricamente con β moles de B y se forman γ moles de C y δ moles de D.

W es el trabajo realizado en la transformación.

TERMOQUÍMICA

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$$

es la diferencia entre las energías internas del sistema en el estado final (constituido solamente por productos) y en el estado inicial (constituido solamente por reactivos).

Si $U_{m,A}$, $U_{m,B}$, $U_{m,C}$, $U_{m,D}$ son las energías internas molares respectivas , resulta:

$$\Delta U = \left(\gamma U_{m,C} + \delta U_{m,D} \right) - \left(\alpha U_{m,A} + \beta U_{m,B} \right)$$

TERMOQUÍMICA

Para que esta diferencia ΔU quede determinada, deben estar ***bien definidos*** los estados inicial y final. Para ello es necesario para cada uno de ellos especificar (**Importante**):

- a) La naturaleza química y la cantidad de cada una de las sustancias químicas que lo componen.
- b) El estado de agregación (sólido, líquido o gas) de cada uno de los reactivos y productos.
- c) La concentración y la naturaleza del solvente en el caso de intervenir soluciones.
- d) El isómero correspondiente en el caso de que alguna de las sustancias presente isomería.
- e) La variedad cristalina en el caso de sólidos con polimorfismo.
- f) Dos variables de estado, generalmente P y T.

De esta manera quedan determinados los estados de cada uno de los productos y reactivos y en particular quedan determinadas sus respectivas energías internas.

El calor y trabajo intercambiados en el proceso dependerá de las condiciones en que se realice

TERMOQUÍMICA

En termoquímica, a menos que se indique lo contrario se establecen las siguientes convenciones:

1) La reacción es completa.

2) La temperatura de reactivos y productos es la misma.

En consecuencia, los cambios energéticos que se obtengan a partir de un experimento termoquímico, corresponderán a una reacción hipotética, donde la temperatura de los reactivos y productos es la misma, $T_f = T_i$

2) El proceso se desarrolla en forma tal que el único trabajo que se considera se debe a los eventuales cambios de volumen del sistema. ($\delta w^* = 0$):

$$Q = \Delta U + \int_i^f P \cdot dV \begin{cases} \rightarrow a V = Cte \rightarrow Q_V = \Delta U \\ \rightarrow a p = Cte \rightarrow Q_p = \Delta H \end{cases}$$

Sabemos que $H = U + PV$

Introduciendo las entalpías molares de los reactivos y productos respectivamente, H_{mA} , H_{mB} , H_{mC} y H_{mD} , entonces:

$$Q_p = H_f - H_i = (\gamma H_{mC} + \delta H_{mD}) - (\alpha H_{mA} + \beta H_{mB})$$

Suponiendo para los gases un comportamiento ideal :

$$p(V_f - V_i) = (\sum \nu_{\text{productos}} - \sum |\nu_{\text{react}}|) RT = \Delta n RT$$

Donde $\Delta n = (\sum \nu_i)_{\text{gases}} = \sum \nu_{\text{prod}} - \sum |\nu_{\text{react}}|$

es el **cambio en el número de moles gaseosos** producidos en la reacción.

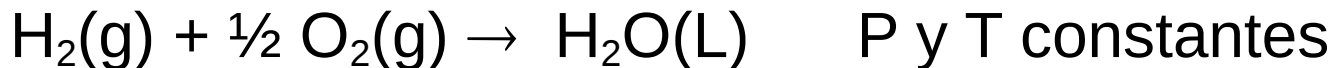
Se cumple entonces:

$$\Delta H \approx \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta n RT$$

EJEMPLOS

Calcular el trabajo asociado a las siguientes reacciones:

Reacción 1



$$\Delta_f H_{298\text{K}}^\ominus = -287,78 \text{ kJ mol}^{-1} \quad T = 298,15 \text{ K} \quad \Delta n = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta^\ominus U = Q - W = \Delta H^\ominus - W \quad W = \Delta n RT = \frac{3}{2} RT = -3,71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reacción 2



$$\Delta_f H_{298\text{K}}^\ominus = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1} \quad T = 298,15 \text{ K} \quad \Delta n = -\frac{1}{2}$$

$$W = \Delta n RT = -\frac{1}{2} RT = -1,24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

¿por qué es tan significativa la diferencia entre las entalpías de formación de agua gaseosa y agua líquida?
¿Que relación existe entre estos valores?

Funciones termodinámicas estándar de reacción

Estado estándar

Sólido o líquido: Es la forma estable a la presión $P=1\text{bar}$ y la temperatura T considerada

Gas: Es aquel con la presión $P=1\text{bar}$ y el gas comportándose como ideal a temperatura T considerada

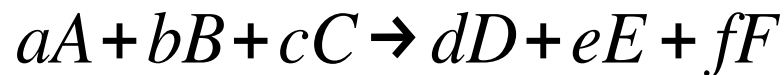
Entalpía estándar de reacción

(**Cambio** de entalpía estándar de reacción)

$\Delta_r H^\ominus$ es la variación de entalpía al transformarse los números estequiométricos de moles de los reactivos puros, separados y en sus estados estándar a la temperatura T en los números estequiométricos de productos puros, separados, cada uno en su estado estándar a la temperatura T

Entalpía estándar de reacción

Ejemplo:



$$\Delta_R H_m^\ominus = d \cdot H_{m,D}^\ominus + e \cdot H_{m,E}^\ominus + f \cdot H_{m,F}^\ominus - a \cdot H_{m,A}^\ominus - b \cdot H_{m,B}^\ominus - c \cdot H_{m,C}^\ominus$$

en general:

$$\Delta_R H_m^\ominus = \sum_k \nu_k H_{m,k}^\ominus$$

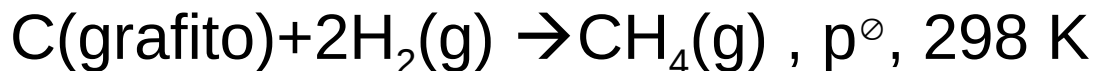
ν_k {
Positivo para productos
Negativo para reactivos

Entalpías estándar de formación

$$\Delta_f H_m^\ominus$$

Es el cambio de entalpía para el proceso en que se forma un mol de la sustancia en su estado estándar a la temperatura T a partir de los elementos, separados en su ***estado estándar*** a la temperatura T.

Por ejemplo, la entalpía estándar de formación del metano a 298 K, será la variación de entalpía correspondiente al siguiente proceso:



$$\Delta_f H_m^\ominus = -74,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ley de Hess

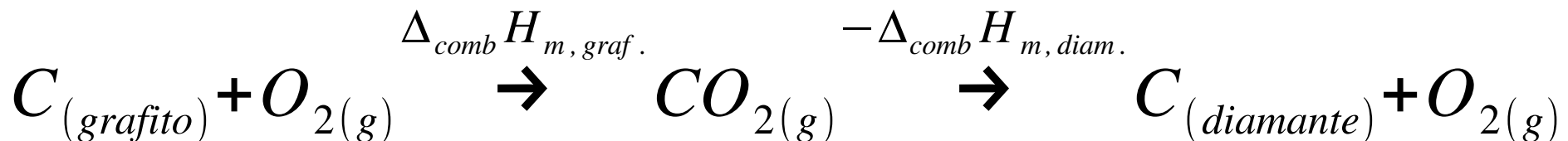
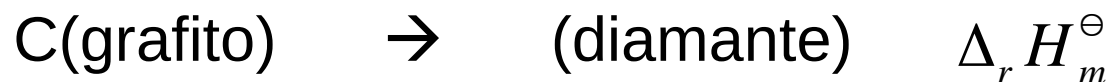
Si una reacción cualquiera se representa mediante la suma de varios pasos, el cambio de entalpía de la reacción total es igual a la suma de los cambios de entalpía de todas las reacciones involucradas.

Fue enunciada por *Germain Henri Hess* en **1840**

$\Delta_r H$ es función de estado y por lo tanto independiente del camino por el que se lleva a cabo la reacción
esta ley es una consecuencia del primer principio de la termodinámica

REGLA DE HESS

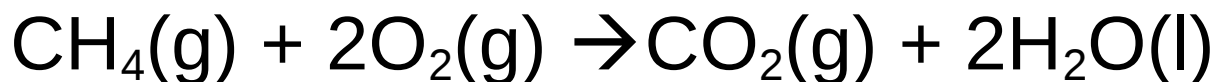
Problema. Evaluar la diferencia de entalpía entre el carbono bajo las formas de grafito y de diamante a partir del conocimiento de las entalpías de combustión a 298 K y 1 bar.



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus, \text{grafito} - \Delta_c H_m^\ominus, \text{diamante} = 1,89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

APLICACION DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN

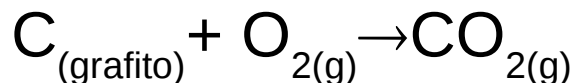
Evaluar el cambio de entalpía de la siguiente reacción a P=1bar y T=298K:



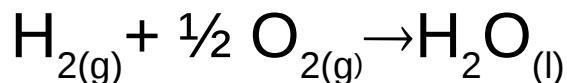
$$\Delta_r H_m^\ominus = H_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\ominus + 2 \cdot H_{m, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus - H_{m, \text{CH}_4(\text{g})}^\ominus - 2 \cdot H_{m, \text{O}_2(\text{g})}^\ominus$$

USO DE LA ENTALPÍAS DE FORMACIÓN – REGLA DE HESS

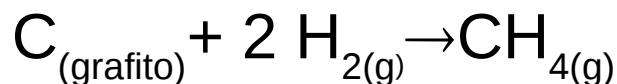
Consideremos ahora las entalpías de formación de los compuestos involucrados en el proceso



$$\Delta_f H_{m, \text{CO}_2}^{\ominus} = H_{\text{CO}_2}^{\ominus} - H_{\text{C}(\text{grafito})}^{\ominus} - H_{\text{O}_2}^{\ominus} = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_{m, \text{H}_2\text{O}}^{\ominus} = H_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} - H_{\text{H}_2}^{\ominus} - \frac{1}{2} H_{\text{O}_2}^{\ominus} = -258,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_{m, \text{CH}_4}^{\ominus} = H_{\text{CH}_4}^{\ominus} - H_{\text{C}(\text{grafito})}^{\ominus} - 2 \cdot H_{\text{H}_2}^{\ominus} = -74,81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

USO DE LA ENTALPÍAS DE FORMACIÓN – REGLA DE HESS

Despejando las entalpías individuales del metano, agua líquida, y dióxido de carbono, se obtiene:

$$H_{CO_2(g)}^{\ominus} = \Delta_f H_{CO_2(g)}^{\ominus} + H_{C(grafito)}^{\ominus} + H_{O_2(g)}^{\ominus}$$

$$H_{H_2O(l)}^{\ominus} = \Delta_f H_{H_2O(l)}^{\ominus} + H_{H_2(g)}^{\ominus} + \frac{1}{2} H_{O_2(g)}^{\ominus}$$

$$H_{CH_4(g)}^{\ominus} = \Delta_f H_{CH_4(g)}^{\ominus} + H_{C(grafito)}^{\ominus} + 2 H_{H_2(g)}^{\ominus}$$

Reemplazando estas cantidades en las expresión

$$\Delta_r H^{\ominus} = H_{CO_2(g)}^{\ominus} + 2 H_{H_2O(l)}^{\ominus} - H_{CH_4(g)}^{\ominus} - 2 H_{O_2(g)}^{\ominus}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\ominus} = & \left(\Delta_f H_{CO_2(g)}^{\ominus} + H_{C(grafito)}^{\ominus} + H_{O_2(g)}^{\ominus} \right) + 2 \left(\Delta_f H_{H_2O(l)}^{\ominus} + H_{H_2(g)}^{\ominus} + \frac{1}{2} H_{O_2(g)}^{\ominus} \right) \\ & - \left(\Delta_f H_{CH_4(g)}^{\ominus} + 2 H_{H_2(g)}^{\ominus} + H_{C(grafito)}^{\ominus} \right) - 2 H_{O_2(g)}^{\ominus} \end{aligned}$$

USO DE LA ENTALPÍAS DE FORMACIÓN – REGLA DE HESS

Simplificando las entalpías de los elementos

$$\Delta_r H_m^\ominus = \left(\Delta_f H_{m, CO_2}^\ominus \right) + 2 \cdot \left(\Delta_f H_{m, H_2O}^\ominus \right) - \left(\Delta_f H_{m, CH_4}^\ominus \right)$$

Reemplazando los valores:

$$\Delta_r H_m^\ominus = [(-393,51) + 2 \times (-258,83) - (-74,81)] kJ \cdot mol^{-1} = -836,36 kJ \cdot mol^{-1}$$

Generalizando:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_k \nu_k \Delta_f H_{m,k}^\ominus$$

USO DE LA ENTALPÍAS DE FORMACIÓN – REGLA DE HESS

La entalpía de una reacción cualquiera puede expresarse como la suma algebraica de las entalpías de formación molares multiplicadas por el coeficiente estequiométrico (ν_k , *positivo para productos y negativo para reactivos*) correspondiente a la ecuación química tal como ha sido escrita. Este resultado es la entalpía de reacción por mol de la reacción tal como fuera escrita.

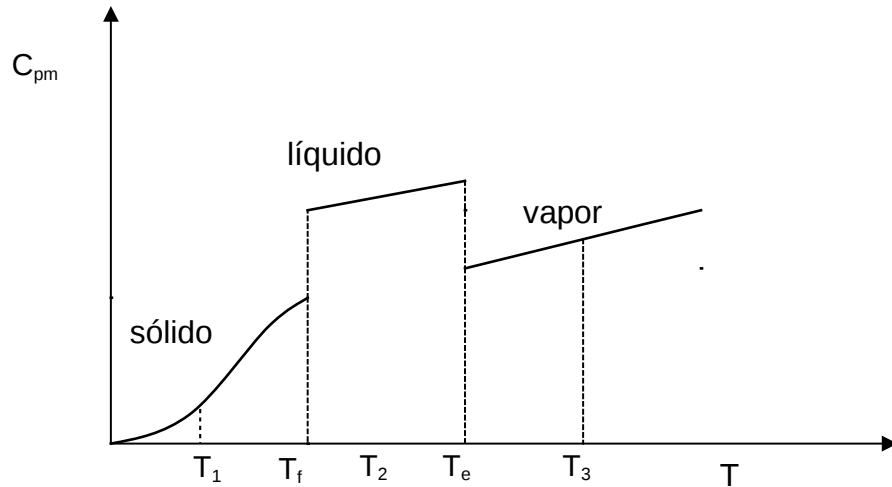
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_k \nu_k \Delta_f H_{m,k}^\ominus$$

ECUACIÓN DE KIRCHHOFF

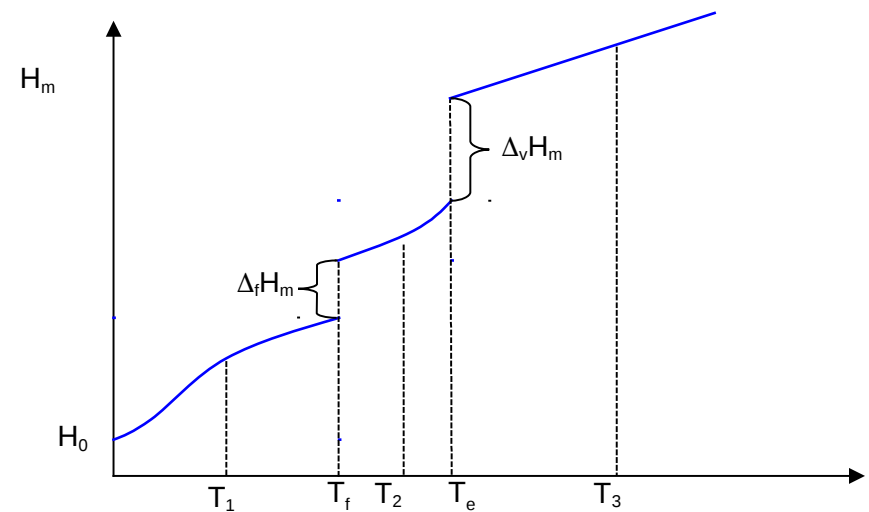
Gustav Robert Kirchhoff (Alemania, 1824-1887) realizó contribuciones en distintos campos de la física y de la naciente fisicoquímica. Estas cubren estudios de electricidad, óptica, espectroscopía donde inventó el espectroscopio. Descubrió las leyes que gobiernan la emisión de radiación del cuerpo negro. En el campo de la química, descubrió los elementos Cs y Rb. De sus estudios del espectro solar contribuyó a identificar la emisión de radiación por parte de sodio (línea D), entre otras contribuciones.

Variación de la entalpía con la temperatura. Ecuación de Kirchhoff

- Como se ha visto, $C_p = (\partial H / \partial T)_p$.



$$H = C + \int C_p dT$$



La constante C no puede calcularse
Si se toma como límite inferior $T=0K$
 $C=H_0$, la entalpía de la sustancia al 0K.

No puede evaluarse experimentalmente

Dependencia del ΔH con la temperatura

ECUACIÓN DE KIRCHHOFF

$$\Delta H = \sum_k \nu_k H_k \quad \left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_P = \sum_k \nu_k \left(\frac{dH_k}{dT} \right)_P$$

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_P = \sum_k \nu_k C_{P,k}$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_P$$

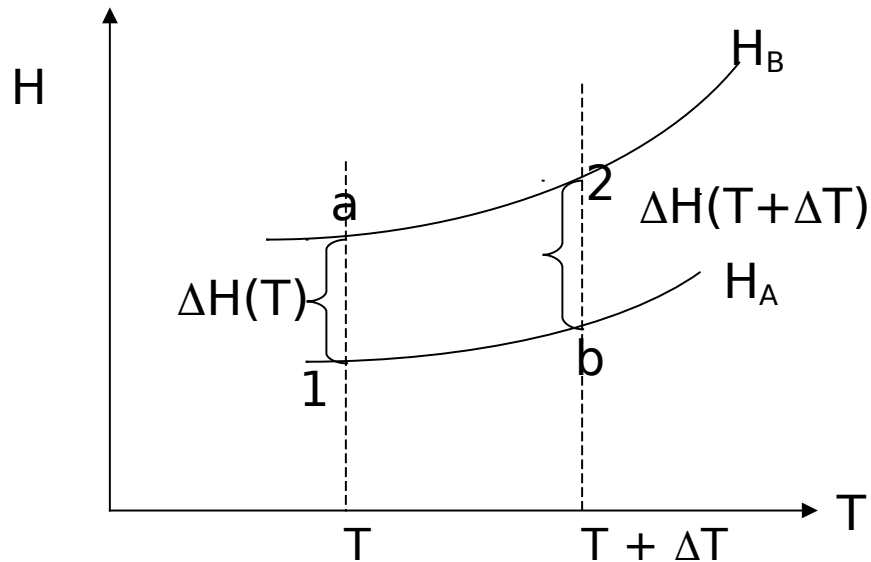
$$\Delta H(T + \Delta T) = \Delta H(T) + \int_T^{T + \Delta T} \Delta C_P dT$$

Dependencia del ΔH con la temperatura

ECUACIÓN DE KIRCHHOFF

Consideremos el proceso $A(T) \rightarrow B(T+\Delta T)$

Conocemos las capacidades caloríficas C_p de A y B



Los estados involucrados se indican en el gráfico como 1 y 2.

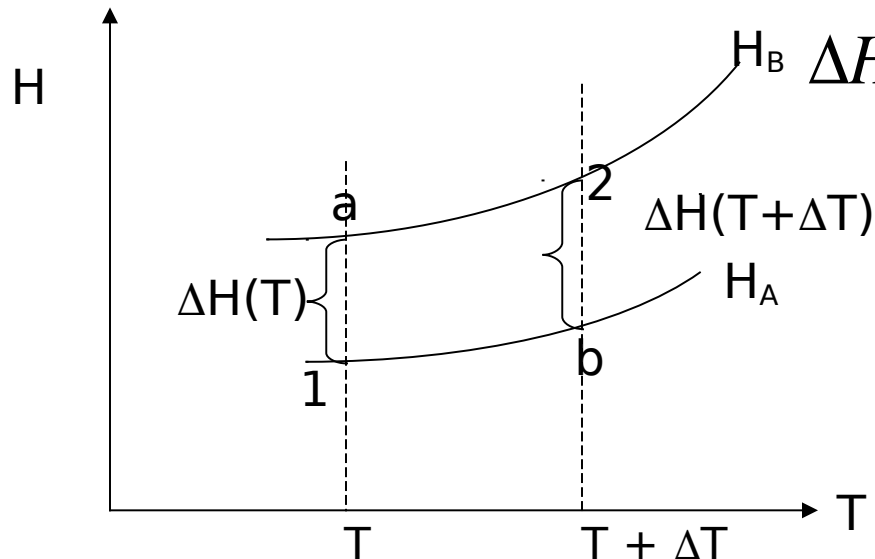
La lectura sobre las gráficas a cada temperatura permite evaluar directamente la diferencia de entalpías entre A y B, en este caso $\Delta H(T)$ y $\Delta H(T+\Delta T)$. **Interesa ahora evaluar como se modifica esta diferencia con la temperatura.**

Dependencia del ΔH con la temperatura

ECUACIÓN DE KIRCHHOFF

La entalpía es una función de estado, el cambio de entalpía al pasar de 1 a 2 tiene que ser el mismo independientemente del camino

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta H(T) + \Delta H_{a \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow b} + \Delta H(T + \Delta T)$$



$$\Delta H_{1 \rightarrow b} = \int_T^{T + \Delta T} C_{pA} dT$$

$$\Delta H_{a \rightarrow 2} = \int_T^{T + \Delta T} C_{pB} dT$$

Ecuación de Kirchhoff

$$\Delta H(T + \Delta T) = \Delta H(T) + \int_T^{T + \Delta T} (C_{pB} - C_{pA}) dT$$

ECUACIÓN DE KIRCHHOFF

ESTA ECUACIÓN ESTABLECE $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$
INTEGRACIÓN

CASO 1: $\Delta C_p = 0$

EN ESTE CASO, LA ENTALPÍA DE REACCIÓN NO DEPENDE DE T.

CASO 2: $\Delta C_p \neq 0$, PERO INDEPENDIENTE DE T. LA INTEGRACIÓN CONDUCE A

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta C_p \cdot T$$

ΔH_0 ES EQUIVALENTE A LA ENTALPÍA DE REACCIÓN EN EL 0 K, ADMITIENDO QUE LAS SUSTANCIAS NO EXPERIMENTAN CAMBIOS DE FASE. ES UNA CONSTANTE DE INTEGRACIÓN

ECUACIÓN DE KIRCCHOFF

- **CASO 3:** $\Delta C_p \neq 0$, PERO ES FUNCIÓN DE T, POR EJEMPLO, si $C_{p,k} = a_k + b_k T + c_k/T^2$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c/T^2$$

$$\Delta a = \sum_k v_k a_k$$

$$\Delta b = \sum_k v_k b_k$$

$$\Delta c = \sum_k v_k c_k$$

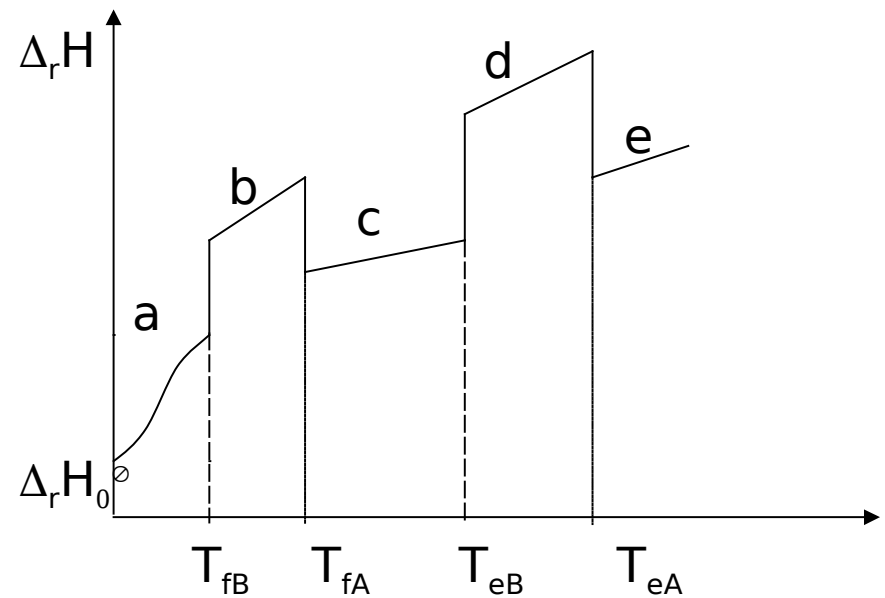
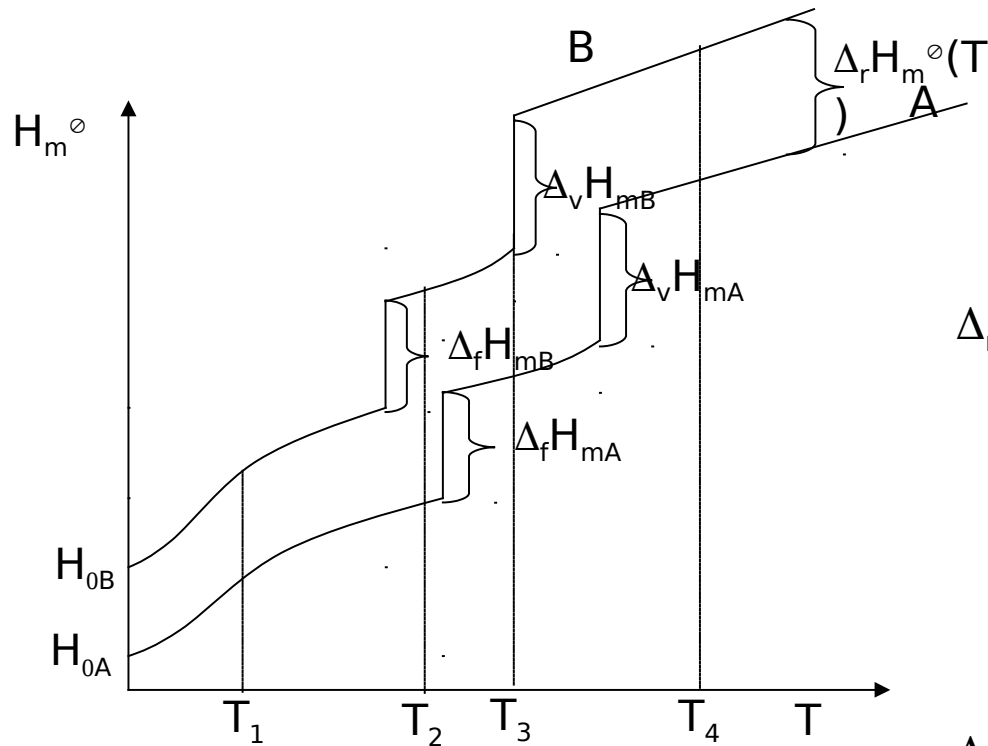
- LA INTEGRACIÓN CONDUCE A

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c/T$$

ΔH_0 ES EQUIVALENTE A LA ENTALPÍA DE REACCIÓN EN EL 0 K, ADMITIENDO QUE LAS SUSTANCIAS NO EXPERIMENTAN CAMBIOS DE FASE. ES UNA CONSTANTE DE INTEGRACIÓN.

Variación de la entalpía con la temperatura. Ecuación de Kirchoff

- Para el proceso $A \rightarrow B$, partiendo desde 0 K.

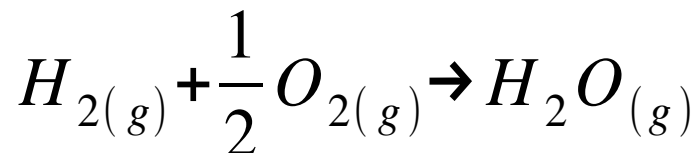


EJEMPLO

La entalpía de formación estándar de agua gaseosa a 298K es, $\Delta_f H^\ominus = -241.82 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Estime su valor a 100 °C a partir de los siguientes datos de las capacidades caloríficas a presión constante:

$\text{H}_2\text{O(g)}$ 33.58 $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{(g)}$ 28.84 $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{O}_2\text{(g)}$ 29.37 $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Suponga que las capacidades caloríficas no varían con la temperatura.



$$\Delta_f H_{T_2}^\ominus = \Delta_f H_{T_1}^\ominus + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 33.58 - \frac{1}{2} 29.37 - 28.84 = -9.95$$

$$\Delta_f H^\ominus(373\text{K}) / \text{kJ.mol}^{-1} = -241.82 + (-9.95 \times 10^{-3}) \cdot 75$$

$$\Delta_f H^\ominus(373\text{K}) / \text{kJ.mol}^{-1} = -242.57$$

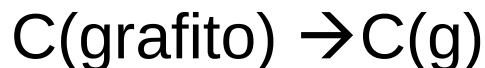
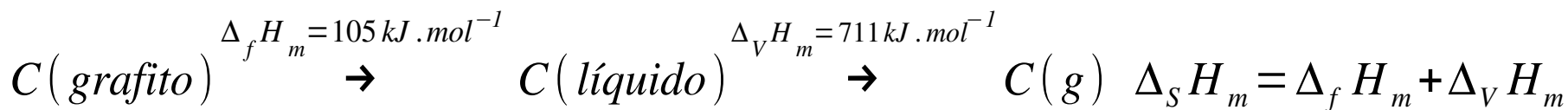
IMPORTANCIA DEL ESTADO DEL ELEMENTO

Ejemplo

Evaluar la entalpía de reacción $C(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ a 298K conociendo la entalpía de formación del CO_2 a partir de grafito y la entalpía de sublimación del carbono grafito.

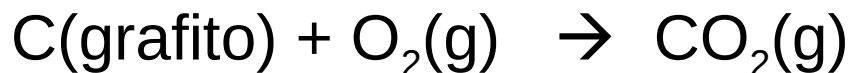
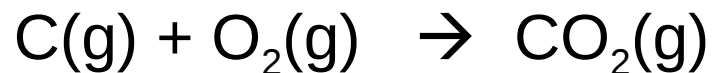
Para esta reacción
$$\Delta_r H_{m, CO_2}^\ominus = H_{CO_2(g)}^\ominus - H_{C(g)}^\ominus - H_{O_2(g)}^\ominus$$

La entalpia de sublimación se evalúa a partir del proceso:



$$\Delta_s H_m^\ominus = H_{C(g)}^\ominus - H_{C(\text{grafito})}^\ominus = 816 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

IMPORTANCIA DEL ESTADO DEL ELEMENTO



$$\Delta_f H_{m, \text{CO}_2}^\ominus = H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus - H_{\text{C}(\text{grafito})}^\ominus - H_{\text{O}_2(\text{g})}^\ominus$$

$$\Delta_r H_{m, \text{CO}_2}^\ominus = H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus - H_{\text{C}(\text{g})}^\ominus - H_{\text{O}_2(\text{g})}^\ominus = \Delta_f H_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\ominus + H_{\text{C}(\text{grafito})}^\ominus + \cancel{H_{\text{O}_2(\text{g})}^\ominus} - H_{\text{C}(\text{g})}^\ominus - \cancel{H_{\text{O}_2(\text{g})}^\ominus}$$

$$\Delta_r H_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\ominus = \Delta_f H_{m, \text{CO}_2}^\ominus + \left(H_{m, \text{C}(\text{grafito})}^\ominus - H_{m, \text{C}(\text{g})}^\ominus \right) = \Delta_f H_{m, \text{CO}_2}^\ominus - \Delta_s H_m^\ominus$$

$$\Delta_r H_{m, \text{CO}_2}^\ominus = (-393,51 - 816) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1209,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El experimento calorimétrico

- Un calorímetro es un dispositivo que funciona en condiciones **ADIABÁTICAS (lo deseable)**. Si se cumple esta condición no debe observarse transferencia de energía ***desde su interior hacia el exterior***.
- Debemos observar los siguientes aspectos:
- Al diseñar este equipo, en su interior debe existir una parte (reactor) donde se **genera** energía como consecuencia de una reacción química (ΔU o ΔH).
- **Esta energía debe absorbida por las partes internas del calorímetro y, en condiciones adiabáticas perfectas, no debe ser transferida al exterior del calorímetro.**
- Como consecuencia de la reacción, el calorímetro experimenta un cambio en su estado térmico (que se comprueba por un aumento de su temperatura ΔT).

El experimento calorimétrico

- **Todo calorímetro posee una capacidad calorífica**, que resulta de la contribución de todas las partes con las cuales ha sido construido **–no se considera en esta a los reactivos estudiados–**.
- Esta suma de las contribuciones de las partes a la capacidad calorífica del calorímetro,
- $$\sum n_k \cdot C_{km}$$
- donde n_k es el número de moles de cada uno de los materiales empleados y C_{km} su capacidad calorífica molar.
- Esta suma puede ser reemplazado por un cantidad equivalente **E** que se conoce como la capacidad calorífica del calorímetro, o **equivalente del calorímetro E (a veces también llamado el equivalente en agua del calorímetro)**.

El experimento calorimétrico

- Hay dos casos para analizar:
- Caso 1: reacción química en un recipiente a volumen constante

$$\mathbf{E.\Delta T + \Delta U = 0}$$

- Caso 2: reacción química en un dispositivo a presión constante

$$\mathbf{E. \Delta T + \Delta H = 0}$$

El experimento calorimétrico

- A la magnitud $E.\Delta T$ se le llama el “calor” absorbido por el calorímetro (realmente es $[\sum n_i.C_{im}].\Delta T$).
- Este es la cantidad de energía que deberíamos entregarle al calorímetro bajo la forma de calor, si este estuviese en contacto con una fuente térmica, para que experimente el mismo aumento de temperatura que el que sufre en condiciones adiabáticas como consecuencia de la reacción química.
- Luego, si se conoce E y se mide el incremento de temperatura, puede evaluarse ΔU o ΔH , dependiendo de las condiciones experimentales en las que se realiza el experimento

El experimento calorimétrico

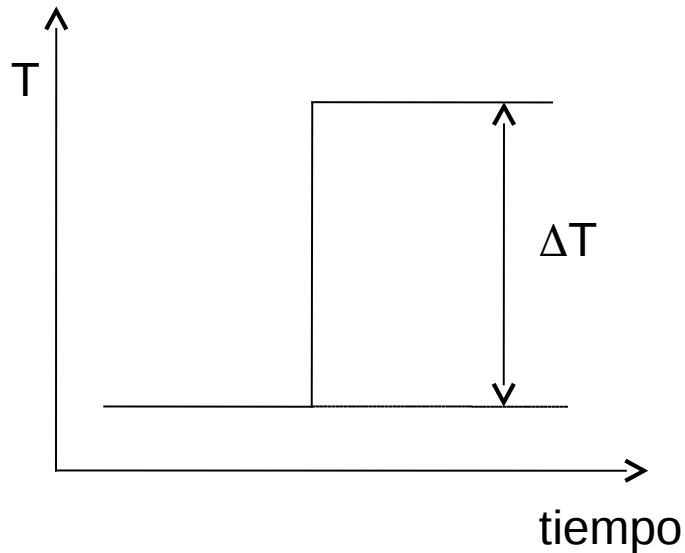
Debemos considerar que:

- Si bien la reacción ocurre en tiempos menores al milisegundo (es el caso de la combustión del naftaleno por ejemplo), la energía que se libera dentro del reactor no se transfiere inmediatamente a las otras partes del calorímetro.
- El calorímetro no es un sistema perfectamente adiabático
- Existe durante el tiempo que dura el experimento transferencia de energía bajo la forma de calor entre el calorímetro y el ambiente donde se desarrolla el experimento
- La temperatura que se lee en el experimento debe corregirse para realizar los cálculos.
- Analizaremos esta situación:

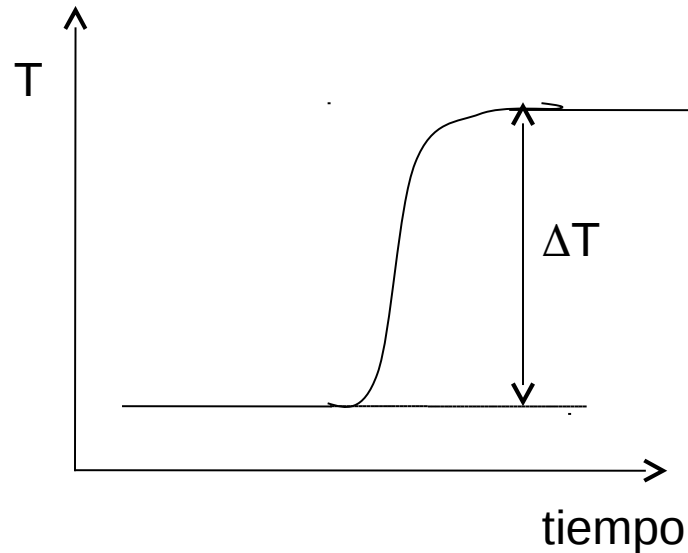
El experimento calorimétrico

- La energía que se libera dentro del reactor no se transfiere inmediatamente a las otras partes del calorímetro.

COMO DEBIERA SER LA VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN UN CALORÍMETRO PERFECTAMENTE ADIABÁTICO:



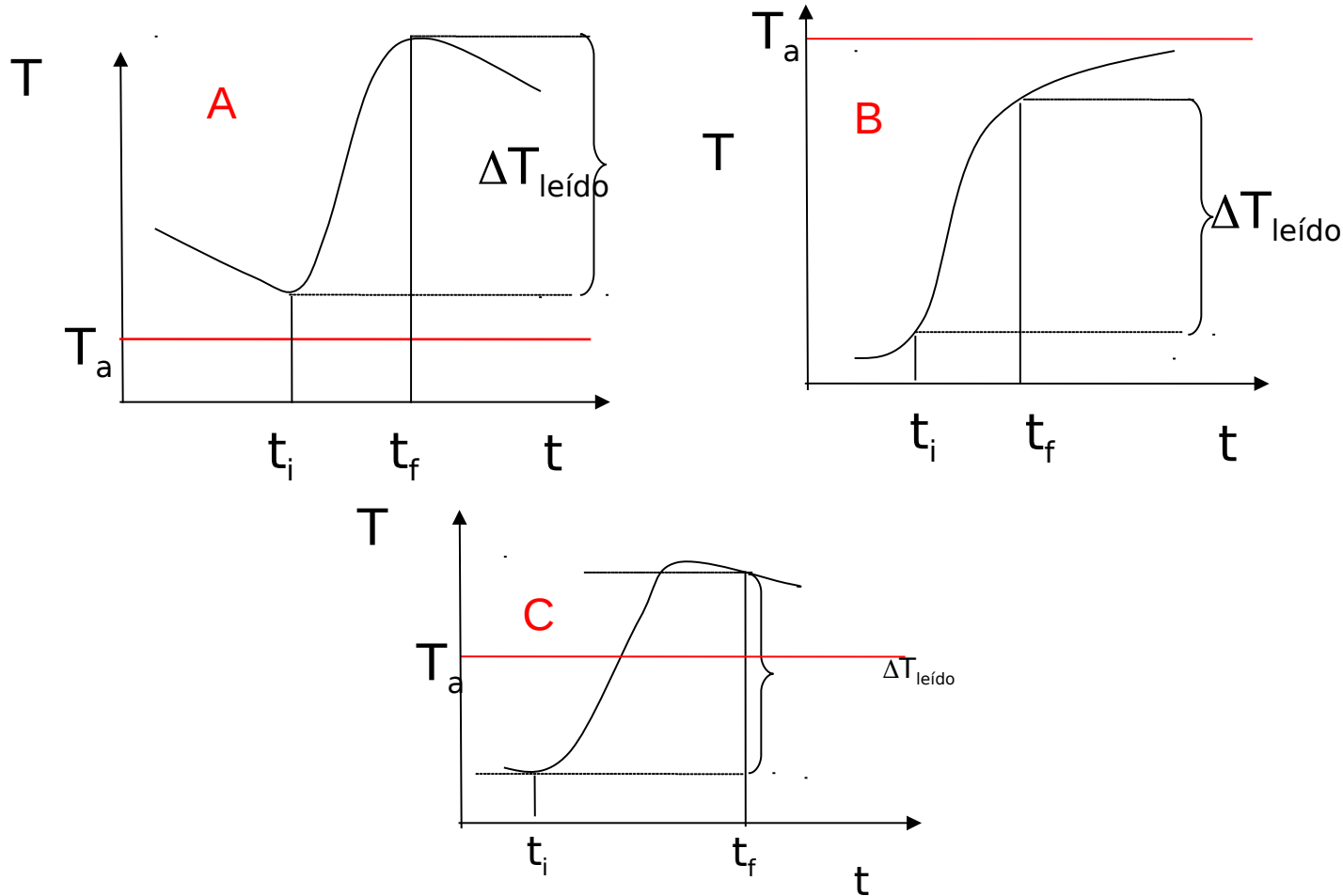
Caso ideal: reacción con transferencia instantánea de energía. **No hay pérdida de energía como calor (adiabático ideal)**



Reacción con desfase en el tiempo entre la reacción y la equilibración térmica dentro del calorímetro. **No hay pérdida de energía como calor (adiabático ideal)**

CURVAS DE TEMPERATURA vs TIEMPO

EXISTEN TRES CASOS POSIBLES (A, B y C) DE LA RESPUESTA DE LA TEMPERATURA COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO, LAS QUE DEPENDEN DE LA TEMPERATURA AMBIENTE (T_a).



CURVAS DE TEMPERATURA vs TIEMPO

Como se indicara hay tres casos posibles (A, B y C) que describen la respuesta de la temperatura como función del tiempo, las que dependen de la temperatura ambiente (t_a).

Vale la ley de enfriamiento de Newton

$$\delta q = k(T - T_a).dt \quad \text{con } T = f(t)$$

k = constante de enfriamiento de Newton.

La cantidad de calor que se transfiere en los límites del calorímetro se puede evaluar a partir de

$$Q = k \cdot \int_{ti}^{tf} (T - T_a) dt \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0$$

El experimento calorimétrico

$$Q = k \cdot \int_{ti}^{tf} (T - T_a) dt \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0$$

- Esta cantidad de calor se traduce en un diferencias en las temperaturas medidas respecto al calorímetro ideal. Llamemos $\Delta\theta$ a esta diferencia

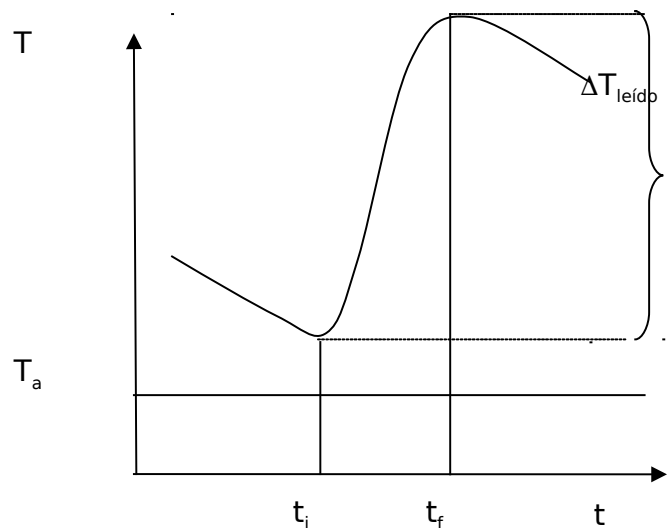
$$Q = E \cdot \Delta\theta = k \cdot \int_{ti}^{tf} (T - T_a) dt \Rightarrow \Delta\theta \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0$$

$$\Delta\theta = \frac{k}{E} \cdot \int_{ti}^{tf} (T - T_a) dt = k' \int_{ti}^{tf} (T - T_a) dt \Rightarrow k' = \frac{k}{E}$$

- Luego, $\Delta T = \Delta T_{\text{exp}} + \Delta\theta$
- Es posible resolver la integral por un método numérico o en forma gráfica.
- (Método de Regnault-Pfaundler)
- Analizaremos el método gráfico por ser sencillo e instructivo

El experimento calorimétrico

CASO A

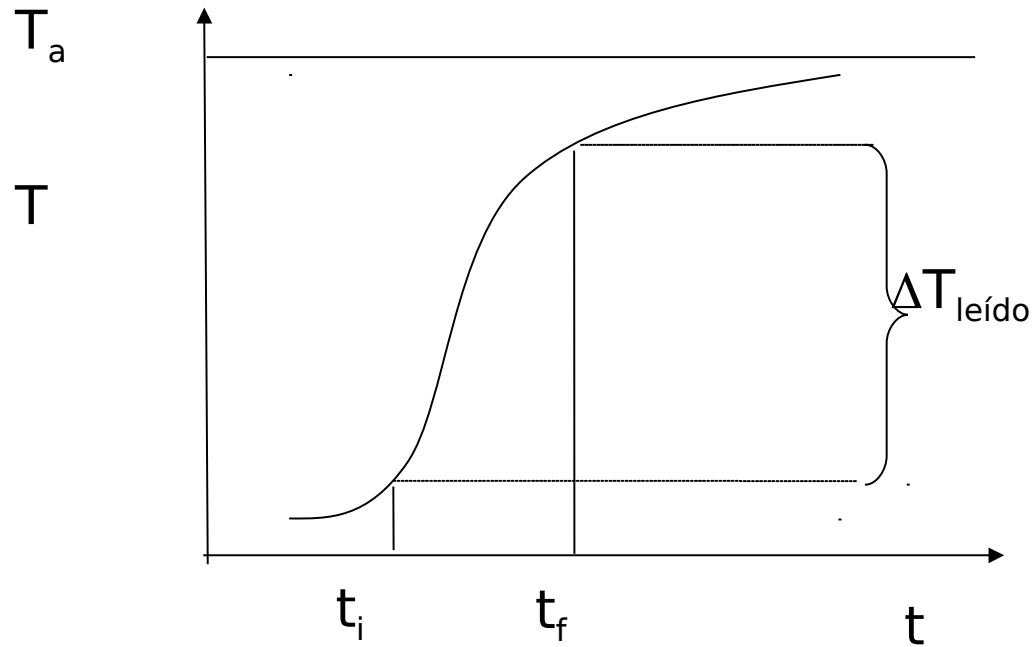


En este caso se esquematiza la evolución temporal T vs tiempo donde el calorímetro transfiere energía desde su interior hacia el entorno, antes del comienzo de la reacción ($t < t_i$), durante el intervalo de tiempo $t_i < t < t_f$ en el que la energía liberada en la bomba se distribuye en el interior del calorímetro y luego de finalizada la transferencia ($t > t_f$).

En este caso, el $\Delta T_{\text{leído}}$ es menor que el que se hubiera observado en un experimento perfectamente adiabático.

El experimento calorimétrico

CASO B

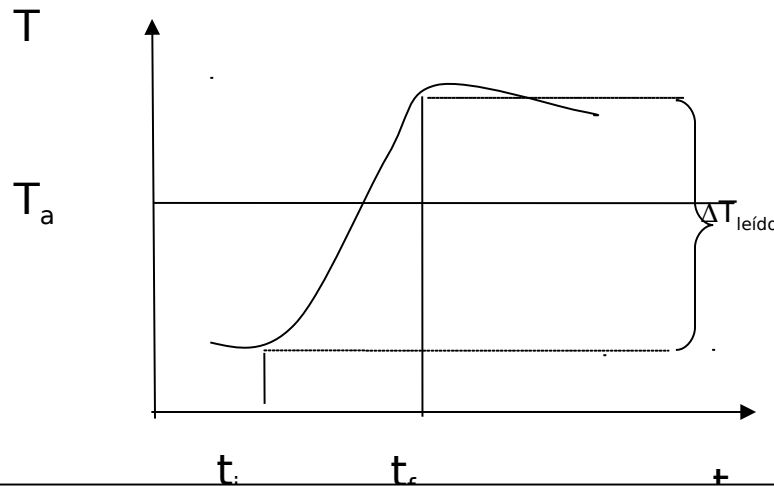


En este caso el calorímetro absorbe energía bajo la forma de calor desde el entorno, durante todo el proceso.

En este caso, el $\Delta T_{\text{leído}}$ es mayor que el que se hubiera observado en un experimento perfectamente adiabático.

El experimento calorimétrico

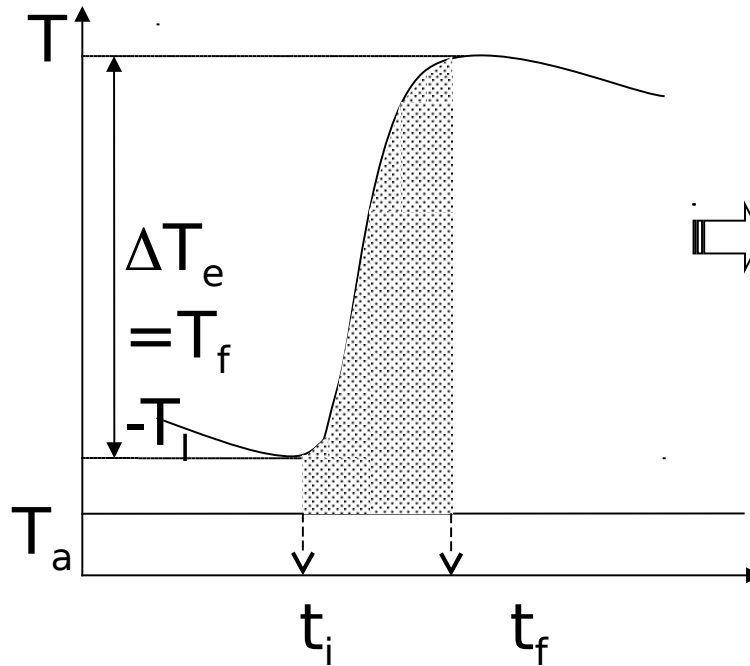
CASO C



En este caso se esquematiza la evolución temporal T vs tiempo donde el calorímetro absorbe energía bajo la forma de calor desde el entorno en una parte del proceso, y luego cede energía bajo la forma de calor desde el interior hacia el entorno.

En este caso, el $\Delta T_{\text{leído}}$ es del orden que el que se hubiera observado en un experimento perfectamente adiabático.

El experimento calorimétrico



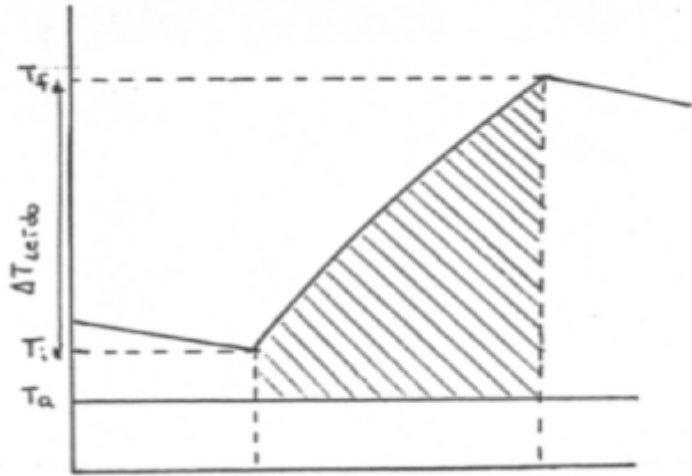
Área 
=

$$\int_{t_i}^{t_f} (T - T_a) dt = \frac{\Delta \theta}{k'}$$

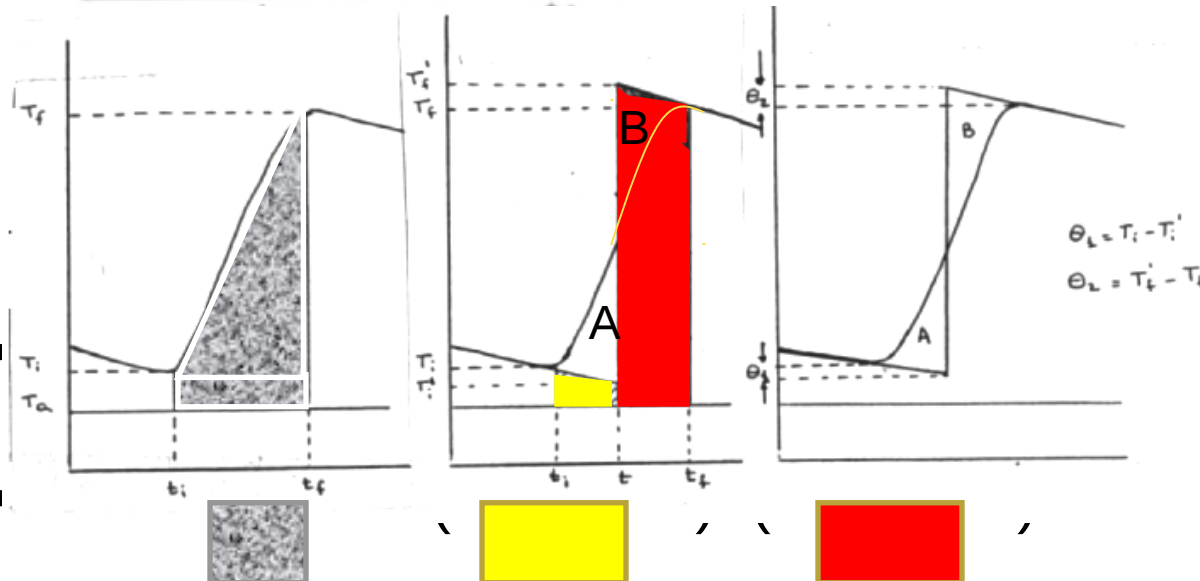
tiempo

El experimento calorimétrico

- Método gráfico. Consideremos el caso $T > T_a$. En este caso el calorímetro cede calor hacia el entorno.



- $\text{Área} = \int_{t_i}^{t_f} (T - T_a) dt$
 $\Delta\theta = k' \cdot \text{área}$
 Elegimos un tiempo t entre t_i y t_f e imaginamos un proceso equivalente que involucre la misma pérdida de energía como calor



$$\text{Área} = S_1 + S_2$$

- Con

$$S_1 = \int_{t_i}^t (T - T_a) dt$$

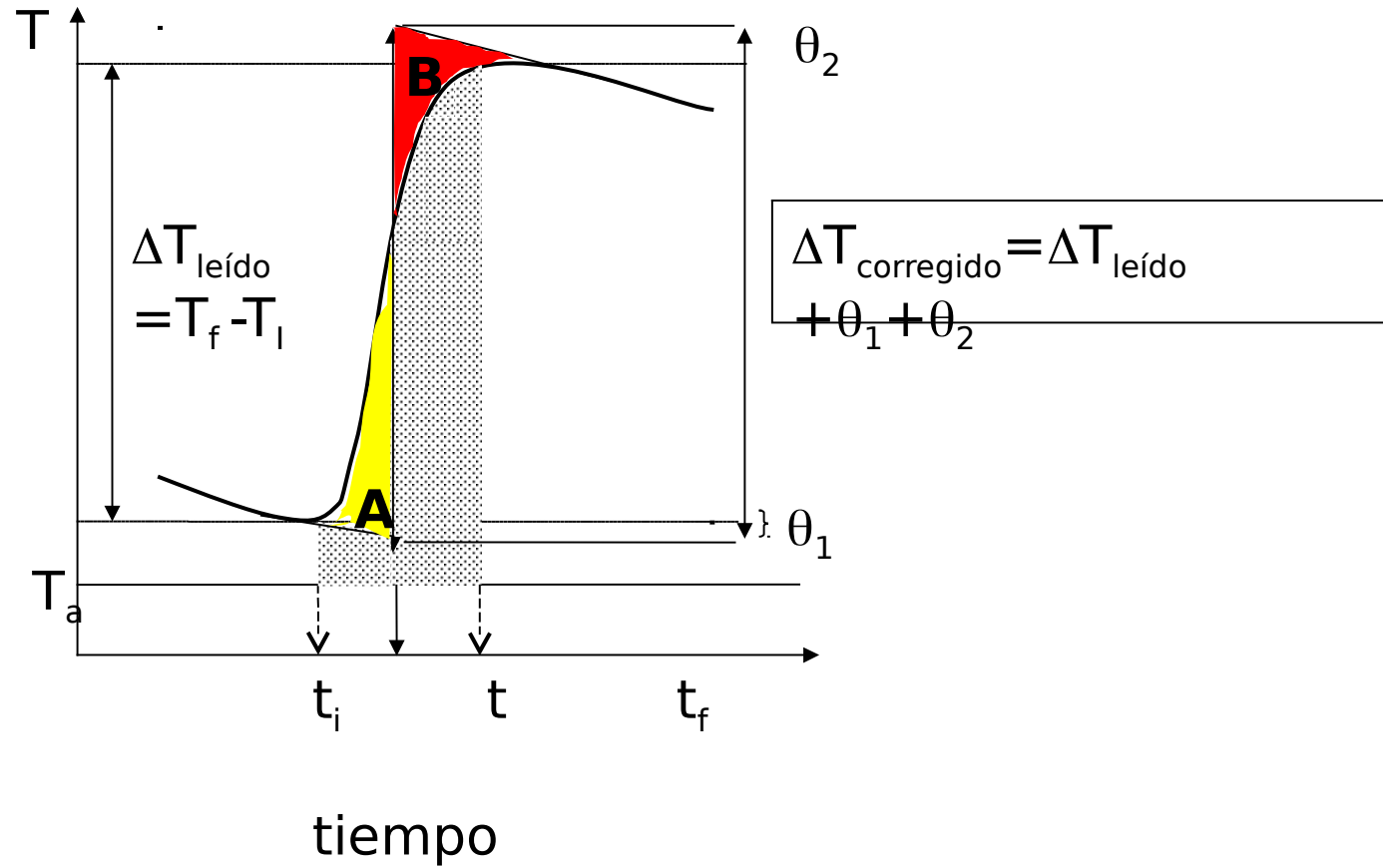


$$S_2 = \int_t^{t_f} (T - T_a) dt$$



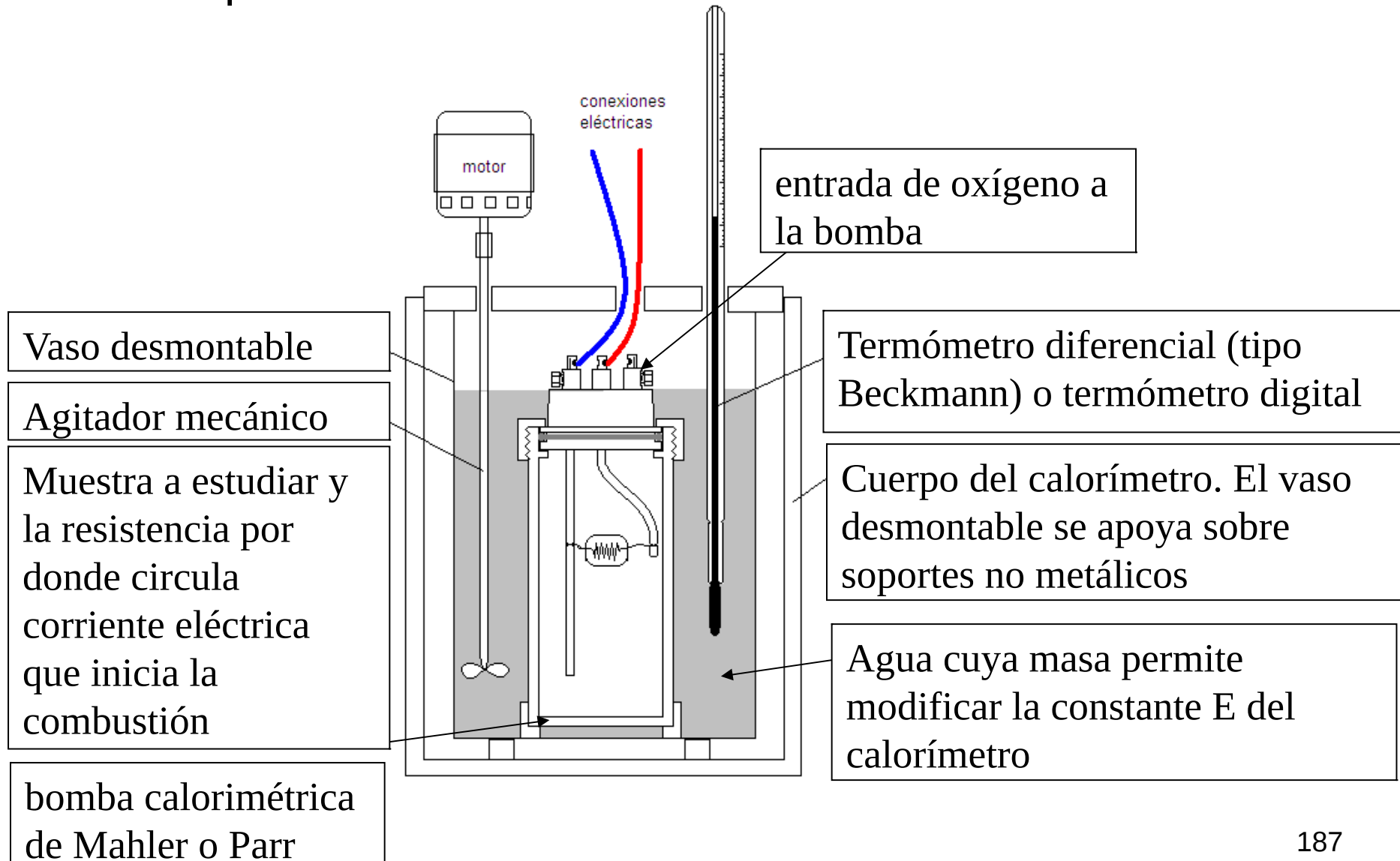
go $A=B$

El experimento calorimétrico



BOMBA CALORIMÉTRICA

- Esquema de una bomba de Mahler



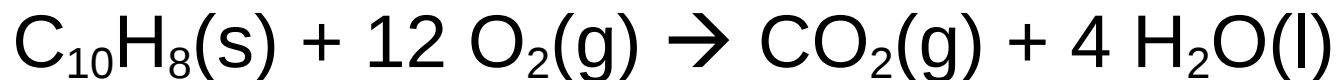
CORRECCIONES EN LAS MEDIDAS TERMOQUÍMICA

- **Corrección de medidas experimentales al proceso hipotético a volumen y temperatura constantes.**
- En las condiciones de un experimento termoquímico no es posible medir de manera tal que se cumpla que
 1. Los reactivos se consuman estequiométricamente. Siempre habrá uno en exceso.
 2. La temperatura durante la medida sea constante. Parte de la energía que se desea medir se emplea en calentar los productos y reactivos en exceso.
 3. Es necesario tener presente si el agua u otra sustancia se forma estado líquido
 4. Es necesario considerar si los gases son solubles en la fase líquida en caso de existir y conocer la extensión de la solubilidad
 5. Tener en cuenta otros factores que influyan en la medida de la energía asociada con el proceso

Analizaremos un caso en forma aproximada

CORRECCIONES EN LAS MEDIDAS TERMOQUÍMICA

- La reacción a estudiar es combustión de naftaleno



- **Condiciones hipotéticas:** V y T constantes
- **Método:** experimento realizado en una bomba calorimétrica a V constante.

CORRECCIONES EN LAS MEDIDAS TERMOQUÍMICA

- Experimento

Estado inicial	Estado final
$C_{10}H_8(s)$ $O_2(g)$ en exceso $P_i \approx P_{O_2}$ (se considera despreciable la presión de vapor del naftaleno) $V_i = \text{constante}$ T	$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \quad P_v$ $CO_2(g)$ $O_2(g)$ que no ha reaccionado $P_f = P_{CO_2} + P_v + P_{O_2,exc}$ $T_f = T + \Delta T,$ ΔT se supone corregido $V_f = V_i$ (depende del material)

CORRECCIONES EN LAS MEDIDAS TERMOQUÍMICA

- Experimento hipotético

Estado inicial	Estado final
$C_{10}H_8(s)$ $O_2(g)$ $V_i = \text{constante}$ T	$CO_2(g)$ $H_2O(l)$ $P_f = P_{CO_2}$ $T_f = T$

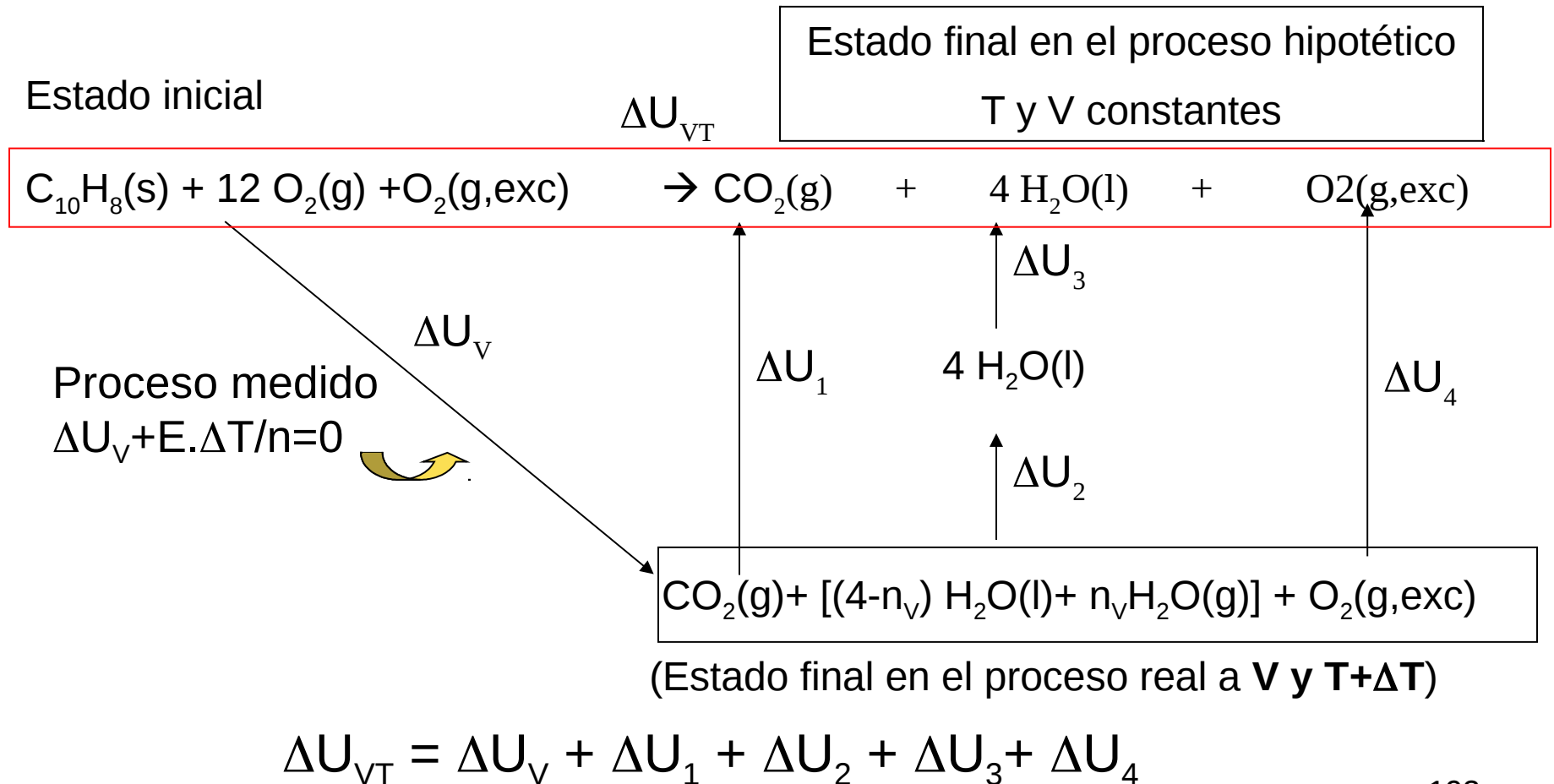
- Es conveniente observar las diferencias entre ambos procesos, pues este corresponde a un proceso hipotético
- Los resultados medidos en el experimento real deben llevarse a estas condiciones hipotéticas para ser aceptados en tablas estandarizadas.

CORRECCIONES EN LAS MEDIDAS TERMOQUÍMICA

- Análisis simplificado
- Se queman n moles de naftaleno y se genera la cantidad estequiométrica de dióxido de carbono y de agua.
- En el caso de agua, una fracción (n_v) queda en la fase vapor y el resto es agua líquida en las condiciones del experimento.
- Además los moles de oxígeno de exceso quedan a una temperatura mayor que la inicial.
- Todos estos procesos conducen a que ΔU_v difiera del valor a presentar en tablas ΔU_{vT} .

CORRECCIONES EN LAS MEDIDAS TERMOQUÍMICA

- Análisis simplificado



CORRECCIONES EN LAS MEDIDAS TERMOQUÍMICA

- Análisis simplificado

$$\Delta U_{VT} = \Delta U_V + \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$$

$$\Delta U_1 = \int_{T+\Delta T}^T C_{Vm,CO_2} \cdot dT \quad ; \Delta U_2 = n_V \cdot (-\Delta_V U_m);$$

$$\Delta U_3 = 4 \int_{T+\Delta T}^T C_{Vm,H_2O} \cdot dT \quad ; \Delta U_4 = n_{exc} \int_{T+\Delta T}^T C_{Vm,O_2} \cdot dT$$

No se consideraron en este análisis simplificado:

- La disolución parcial de $CO_2(g)$ en el agua líquida,
- La presión de sublimación del naftaleno,,
- La posible presencia de gases como $N_2(g)$ presentes como trazas en el oxígeno, pero que es importante en compuestos nitrogenados (por la formación de NO_x y su disolución en agua),

Un experimento termoquímico es un proceso muy delicado y la medida de un cambio energético en una reacción química requiere mucho tiempo y esfuerzo.