

Primera Ley de la Termodinámica

Universo: sistema y sus alrededores

www.nist.gov

Ecuación energética: $\Delta U = Q + W$

¿Qué es la energía interna?

La energía que tiene el sistema, involucrando a los átomos que lo componen y sus constituyentes (electrones, protones, neutrones), así como sus comportamientos (vibración, rotación, translación, etc.) de forma individual o como parte de agregados químicos (retículas, moléculas, etc.)

$\Delta U = Q + W$; variación de U

$dU = \delta Q + \delta W$; diferencial exacta = diferencial inexacta + diferencial inexacta

i) Proceso a V = cte;

$\delta W = -P_{op}dV$; $dV = 0$; $\delta W = 0$ $dU = \delta Q_V$ integrando: $\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_1^2 \delta Q_V$

$Q_V = \Delta U$

ii) Proceso a P = cte

$dU = \delta Q + \delta W$

$Q_p = U_2 - U_1 + P \int_{V_1}^{V_2} dV$

$\delta W = -P_{op}dV$; $P_{op} \propto P_{gas} (= P)$

$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$; $P = P_1 = P_2$

$\delta W = -PdV$

$Q_p = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1$

$dU = \delta Q_p - PdV$

$Q_p = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$

$\delta Q_p = dU + PdV$; integrando

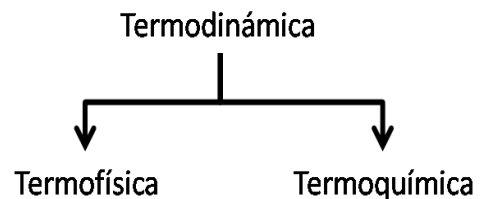
Definimos entalpía: $H = U + PV$

para un estado definido:

$\int_1^2 \delta Q_p = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} PdV$

$Q_p = H_2 - H_1$ $Q_p = \Delta H$

La termodinámica se encarga del estudio de las transformaciones y cambios energéticos inherentes a la materia. La termofísica es la parte de la termodinámica que estudia los cambios y las transformaciones energéticas inherentes a la materia en procesos físicos. La termoquímica es la parte de la termodinámica que estudia los cambios y las transformaciones energéticas inherentes a la materia en procesos químicos.



Sistema: reacción química (representada por una ecuación química)

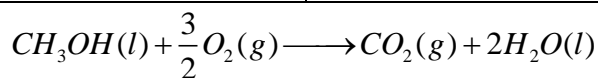
Estado inicial	Estado final
Reactivos	Productos

Ecuación termoquímica

Requisitos:

- ✓ Ecuación química balanceada.
- ✓ Indicar los estados de agregación, tanto de reactivos como de productos: sólido (s), líquido (l), gas (g), en disolución acuosa (ac), para disolventes no acuosos, por ejemplo: disolvente orgánico (org).
- ✓ Indicar la energía térmica asociada con la transformación química.
- ✓ Indicar las condiciones de T y P a las que se lleva a cabo la reacción química.
- ✓ Indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica, a través del signo

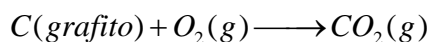
Procesos Químicos	
Reacción exotérmica	$Q_{reacc} < 0$ $P = \text{cte.}; \Delta H_r^0 < 0$ $V = \text{cte.}; \Delta U_r^0 < 0$
Reacción endotérmica	$Q_{reacc} > 0$ $P = \text{cte.}; \Delta H_r^0 > 0$ $V = \text{cte.}; \Delta U_r^0 > 0$



$$\Delta H_{r298.15K}^0 = -726.76 \text{ kJ / mol}$$

Entalpía de formación

Entalpía de formación es la energía térmica transferida en una reacción química para formar 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en condiciones estándar



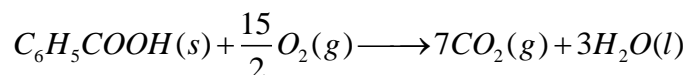
$$\Delta H_{f,298.15K}^0 = -393.51 \text{ kJ/mol}$$

Para los elementos a condiciones estándar $\Delta H_{f,298.15K}^0 = 0$. Los ΔH_f^0 se buscan en tablas

Entalpías de reacción

reactivos \longrightarrow *productos*

$$\Delta H_{rT}^0 = \sum_i n_i \Delta H_{fT,prod}^0 - \sum_j n_j \Delta H_{fT,react}^0$$



Compuesto	$\Delta H_{f,298.15K}^0 / \text{kJ/mol}^1$
Ácido benzoico (s)	-384.80
Dióxido de carbono (g)	-393.51
Agua (l)	-285.83
Oxígeno	0

$$\Delta H_{r,298.15K}^0 = (7)(-393.51 \text{ kJ/mol}) + (3)(-285.83 \text{ kJ/mol}) - [(1)(-384.80 \text{ kJ/mol})] = -3227.26 \text{ kJ/mol}$$

Relación entre ΔH_r y ΔU_r

$$H = U + PV$$

$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta n_{(gases)} RT$$

$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta(PV)$$

$$\Delta n_{(gases)} = n_{prod} - n_{react}$$

para los gases ideales; $\Delta(PV) = \Delta(nRT)$

$$\Delta U_{r,298.15K}^0 = \Delta H_{r,298.15K}^0 - \Delta n_{(gases)} RT$$

$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta(nRT)$$

Ver ecuación balanceada:

asumiendo que T = cte

$$\Delta n_{(gases)} = 7 \text{ mol} - \frac{15}{2} \text{ mol} = -\frac{1}{2} \text{ mol}$$

¹ P. Atkins "Physical Chemistry" 6th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 1998, p.p. 922-929.

$$\Delta U_{r298.15}^0 = -3227260 \frac{J}{mol} - \left(-\frac{1}{2}\right) \left(8.314 \frac{J}{molK}\right) (298.15K)$$

$$\Delta U_{r298.15}^0 = -3226020 J / mol$$

$$\Delta U_{r298.15}^0 = (-3226020 J / mol) \left(\frac{1 cal}{4.184 J}\right) \left(\frac{1 mol}{122 g}\right) = -6319.97 \frac{cal}{g}$$

Balance energético para el caso experimental

Determinación de la constante del calorímetro (bomba calorimétrica a V=cte)

$$Q_{ganado} = -Q_{cedido}$$

$$Q_{H_2O} + Q_K = -Q_{reacc}$$

$$Q_{H_2O} + Q_K = -[Q_{ácidobenz} + Q_{alambre} + Q_{HNO_3}]$$

$$Q_{H_2O} + Q_K = -[Q_{ácidobenz} + Q_{alambre}]$$

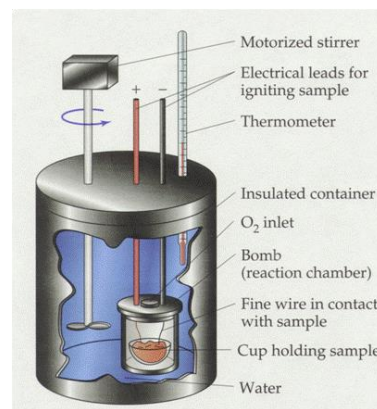
$$m_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T + K \Delta T = -m_{ácidobenz} \Delta U_{ácidobenz} - m_{alambre} \Delta U_{alambre}$$

$$K = \frac{-m_{ácidobenz} \Delta U_{ácidobenz}^0 - m_{alambre} \Delta U_{alambre}^0 - m_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T}{\Delta T}$$

$$\Delta U_{alambre}^0 = -1400 \frac{cal}{g}$$

Para la muestra problema:

$$\Delta U_{muestra} = \frac{m_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T + K \Delta T + m_{alambre} \Delta U_{alambre}^0}{-m_{muestra}}$$



Para reacciones en las que intervienen gases, se usa un calorímetro adiabático a volumen constante. Mide ΔU .

