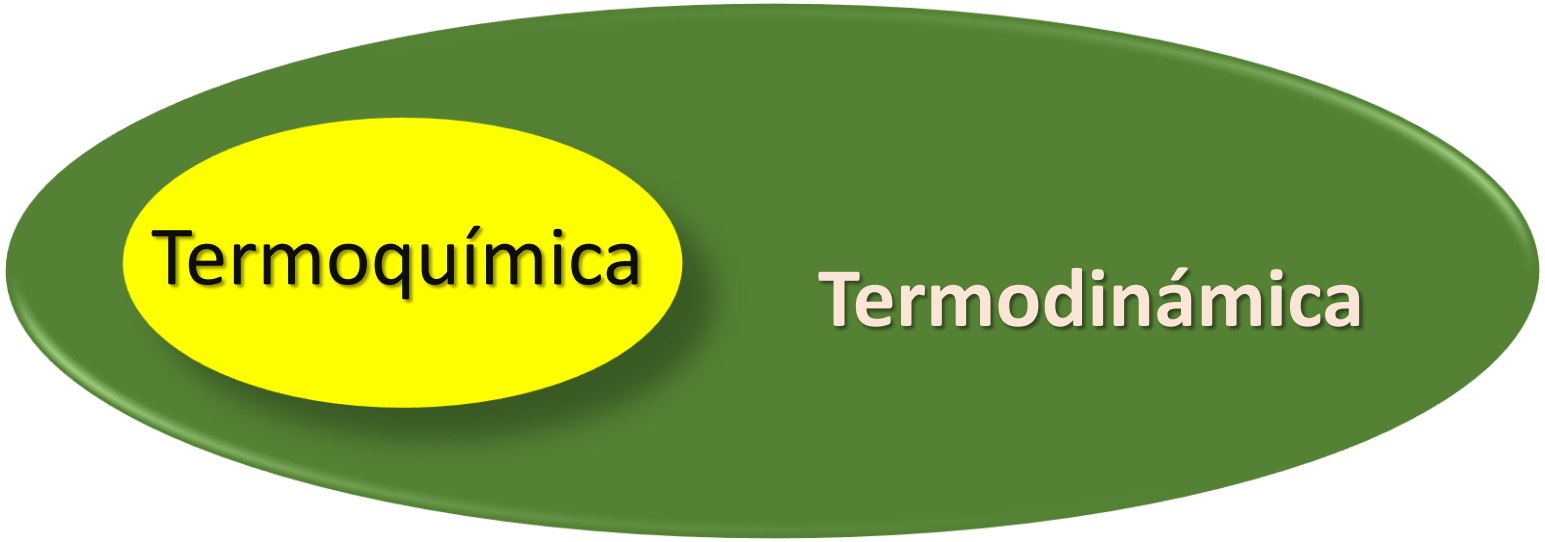
Termoquímica

- Generalidades de Energía
- Energía, Calor y Trabajo
- La 1ra Ley de la Termodinámica

Generalidades

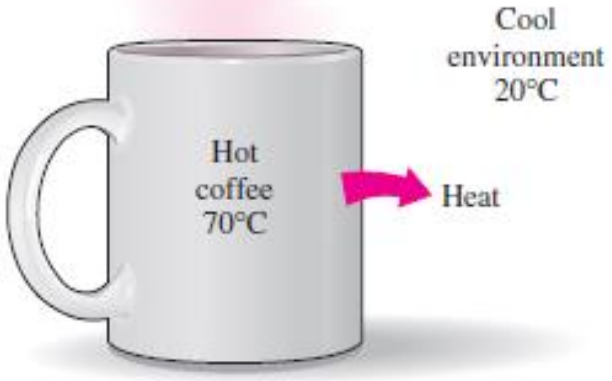
- **Termodinámica :** Disciplina que estudia la energía y sus interconversiones

- **Termoquímica :** Parte de la termodinámica que estudia la relación entre energía y las reacciones químicas



Definiciones







Las bebidas dietéticas ahora se etiquetan como "bajas en joules" en vez de "bajas en calorías" en los países europeos.

Definición formal de Energía (*E*)

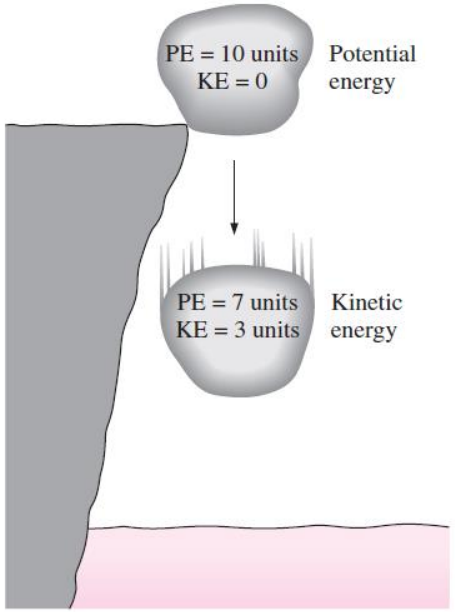
- "Capacidad de realizar trabajo o de producir calor"

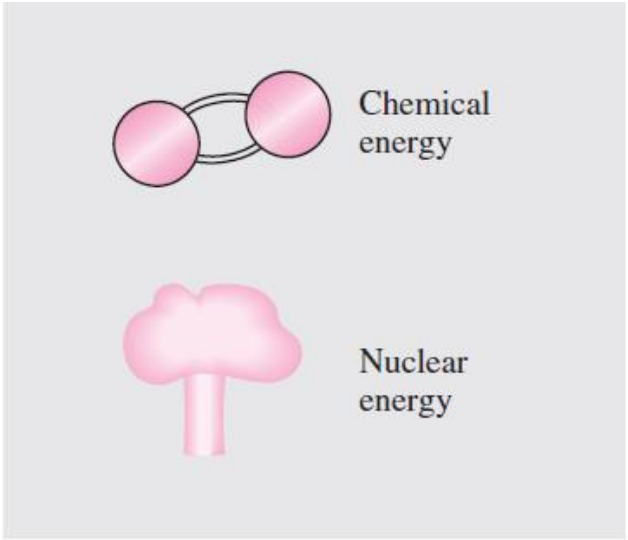
E. Potencial (ΔE_P) = Energía almacenada y se relaciona a posición o composición

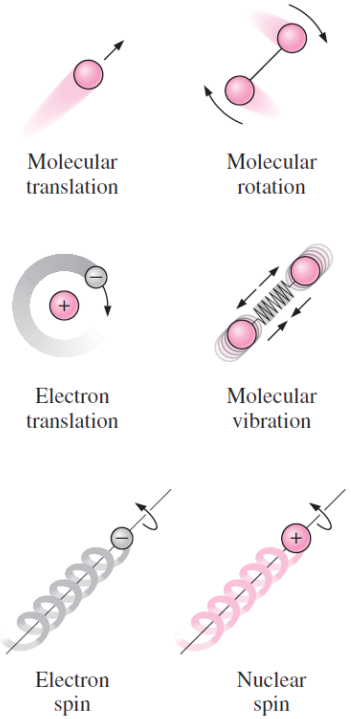
E. Cinética (ΔE_K): Debida a movimiento de un objeto ($\frac{1}{2}mv^2$)

E. Interna (ΔU): Debido a la energías cinéticas rotacionales, traslacionales y vibracionales.

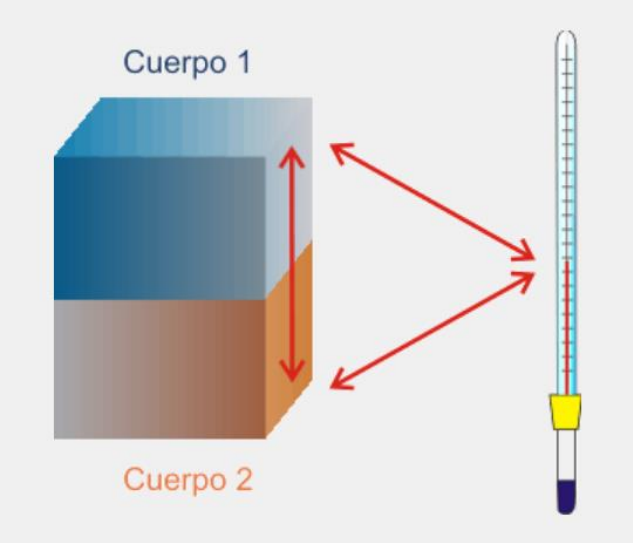
$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U$$



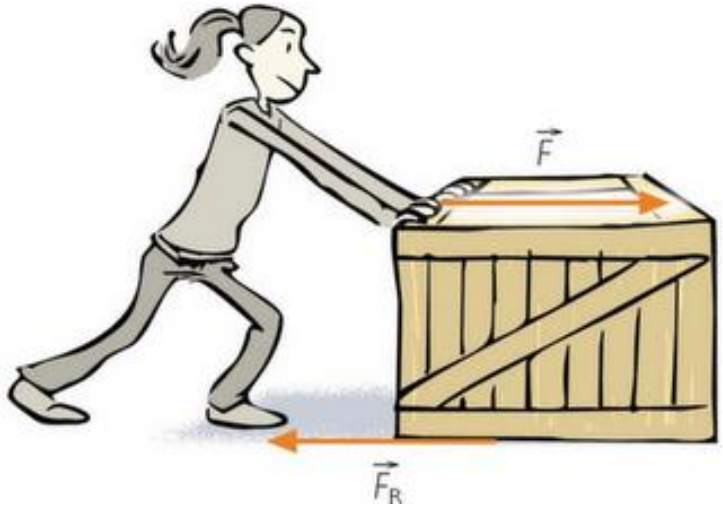




- **Calor (q):** Energía transferida de un objeto caliente a uno frío



- **Trabajo (w):** Energía requerida para mover un objeto contra una fuerza (w= $F \times d$)



Relaciones entre E, q y w

- ***q*** y ***w*** son dos formas de energía que son interconvertibles

- Aunque ***E*** puede ser transformada a de una forma a otra, *no puede ser creada ni destruida*

- Consideremos el diagrama siguiente:



Posición Inicial

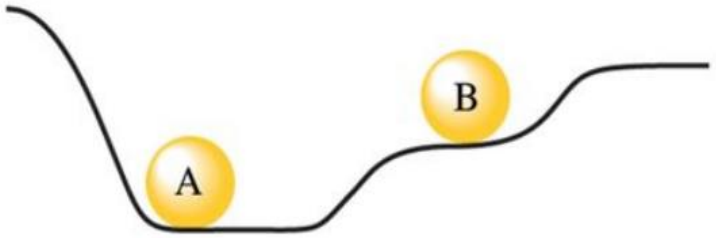


Posición final

Relaciones entre E, q y w



Posición Inicial



Posición final

- **A** tiene mayor ***E*** potencial dada su posición mas elevada
- Cuando se permite a **A** rodar, su ***E*** potential se convierte en ***E*** cinética
- **A** golpea a **B** provocando un cambio de posición y elevando su ***E*** potencial
- Sin embargo, la ***E*** potencial de **B** es menor a la de **A** inicial (menor altura)
- **Razón:** Parte de la ***E*** cinética de **A** ha sido disipada como ***q*** a través de fricción **(T** de la superficie se ha elevado levemente)
- **B** ha sido elevada a través de trabajo (***w***) realizado por A

Resumen:

*La energía total es constante, **q** y **w** son formas de energía interconvertibles*

La Primera Ley de la Termodinámica para un sistema cerrado

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U$$

$$\Delta E_K = 0 \qquad \Delta E_P = 0$$

$$\boxed{\Delta U = q + w}$$

$q = calor$

$w = trabajo$

$\Delta U = Cambio\ en\ Energía\ Interna\ de\ un\ sistema$

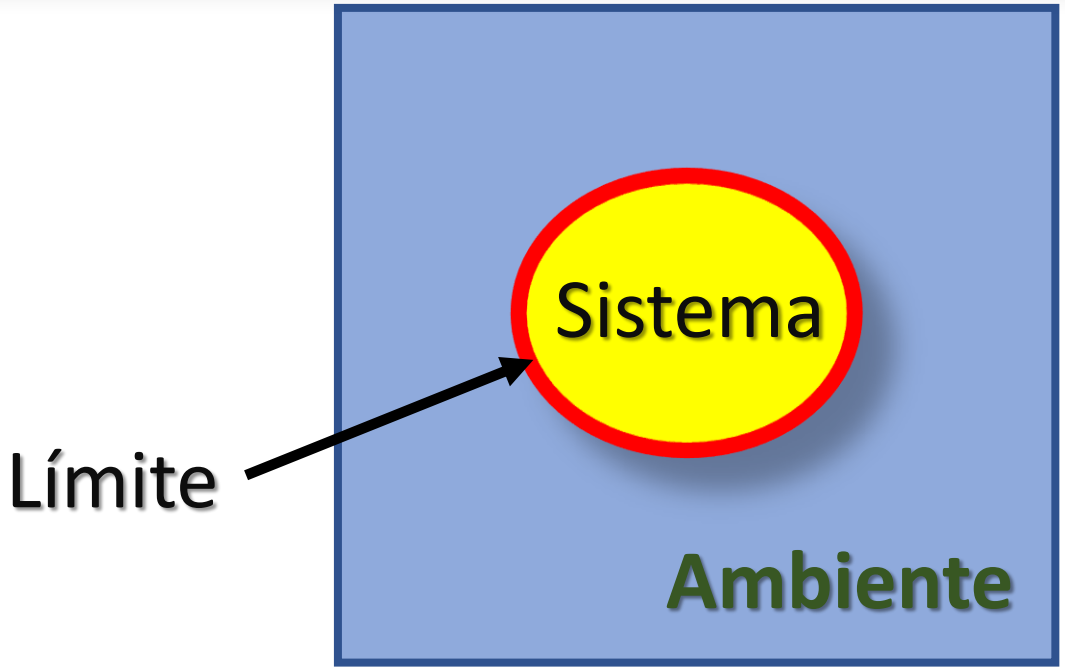
La Primera Ley de la Termodinámica

"La energía del universo es constante"

- Lo anterior significa que la energía sólo puede transferirse de una parte del universo a otra y se puede expresar como:

$$E_{universo} = E_{sistema} + E_{ambiente} = constante$$

Definición de Sistema, Límite y Ambiente



- **Sistema:** Parte del universo que se estudia.
- **Límite:** Lo que separa al sistema del resto del universo (real o ficticio)
- **Ambiente:** El resto del universo.

Tipos de Sistemas

Abierto



Puede intercambiar materia y energía con el ambiente

Cerrado



Puede intercambiar energía (pero no materia) con el ambiente

Aislado



No puede intercambiar materia ni energía con el ambiente

Estado de un Sistema y Función de Estado

- **Estado de un sistema:** Situación perfectamente definida del sistema. Se la define dando valores a cierto número mínimo de propiedades del sistema.

Ejemplos:

H_2O (s, 1 kg, 1 atm, -10 °C) **O_2 (g, 2 L, 400 Torr, 300 K)**

- Definido el estado del sistema éste es único
- Se definen dos estados de un sistema, tales que ellos difieran en a lo menos una propiedad
- Los cambios en el estado de un sistema se producen por interacciones con el ambiente a través de ***q*** y ***w***

Ejemplos de cambio de estado

H_2O (s, 18 g, 1 atm, 0 °C) → **H_2O** (s, 18 g, 1 atm, -5 °C)

C_2H_4 (*g*) → C_2H_2 (*g*) + H_2(*g*)

- Sólo mientras esté ocurriendo un cambio de estado se produce una transferencia de energía entre el sistema y su ambiente.

- Dependiendo del cambio de estado, la transferencia de energía puede ser de sistema a ambiente o de ambiente a sistema (dirección)

- Dependiendo de los límites que encierran al sistema, la transferencia de energía puede ser como calor, como trabajo o ambas (forma)

Q, W y Función de Estado

- ***q*** y **w**, *no son* propiedades de un sistema. Son mecanismos de transferencia de energía
- Ambos se manifiestan como fenómenos de frontera (límite del sistema)
- Un sistema posee energía, pero no ***q*** ó **w**
- ***q*** y ***w*** se asocian con un proceso, no con un estado del sistema. No tienen sentido en un estado definido
- La magnitud de **q** y ***w*** *dependen de la trayectoria que se tome*
- Esto nos lleva a la definición de **función de estado**

Función de Estado

"Propiedad de un sistema que depende solo de su estado presente"

- No depende de como el sistema haya alcanzado su estado actual. Solo depende de las características actuales

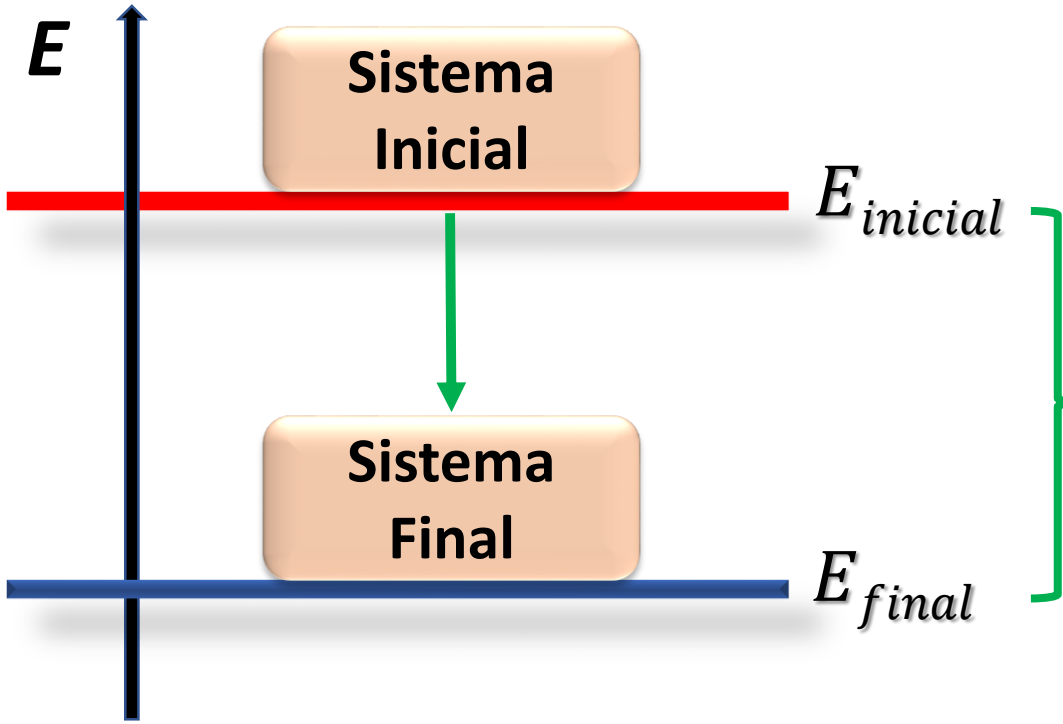
- **Consecuencia**: El cambio de una función de estado yendo de un estado a otro es independiente de la forma o trayectoria particular

- ***E, P, V, masa*** son funciones de estado, mientras que ***q*** y ***w*** no lo son

Diagramas de Energía

- Supongamos un sistema experimenta una variación de energía ΔE, dónde:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$$



$E_{inicial}$

E_{final}

ΔE ⟶ $E_{final} < E_{inicial}$

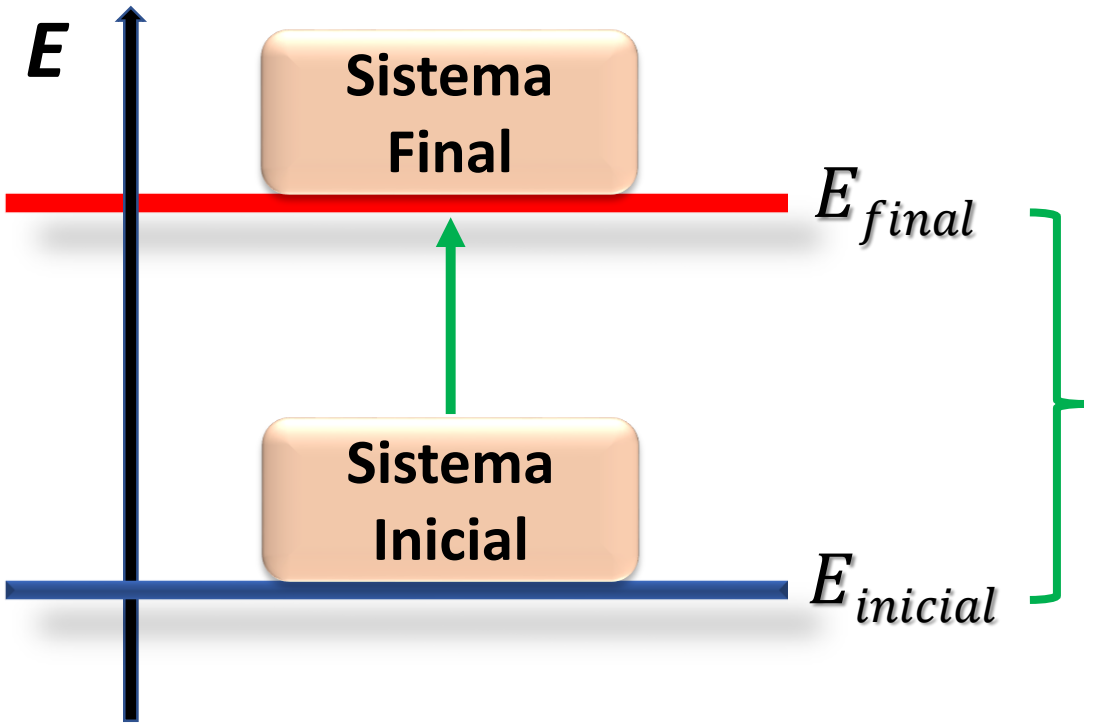
$\Delta E < 0$

Energía liberada al entorno

Diagramas de Energía

- Supongamos un sistema experimenta una variación de energía ΔE, dónde:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$$

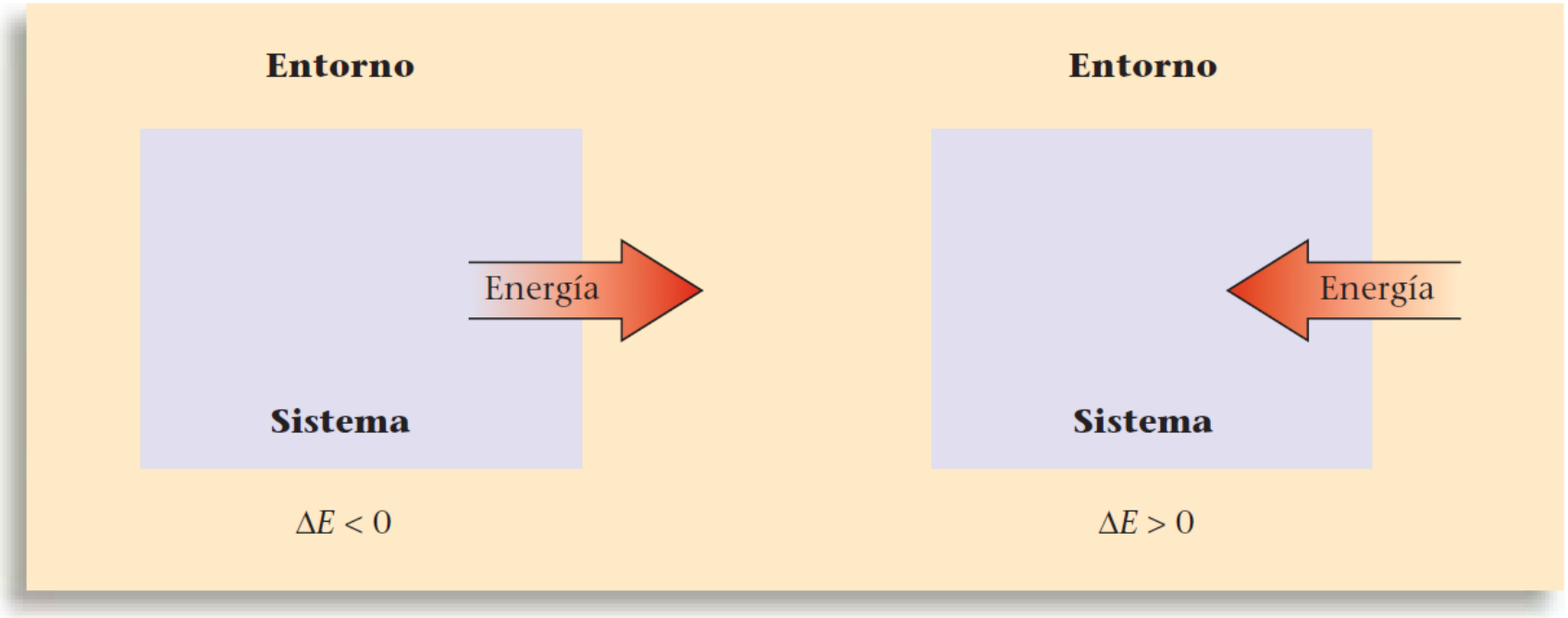


$E_{final} > E_{inicial}$

$\Delta E > 0$

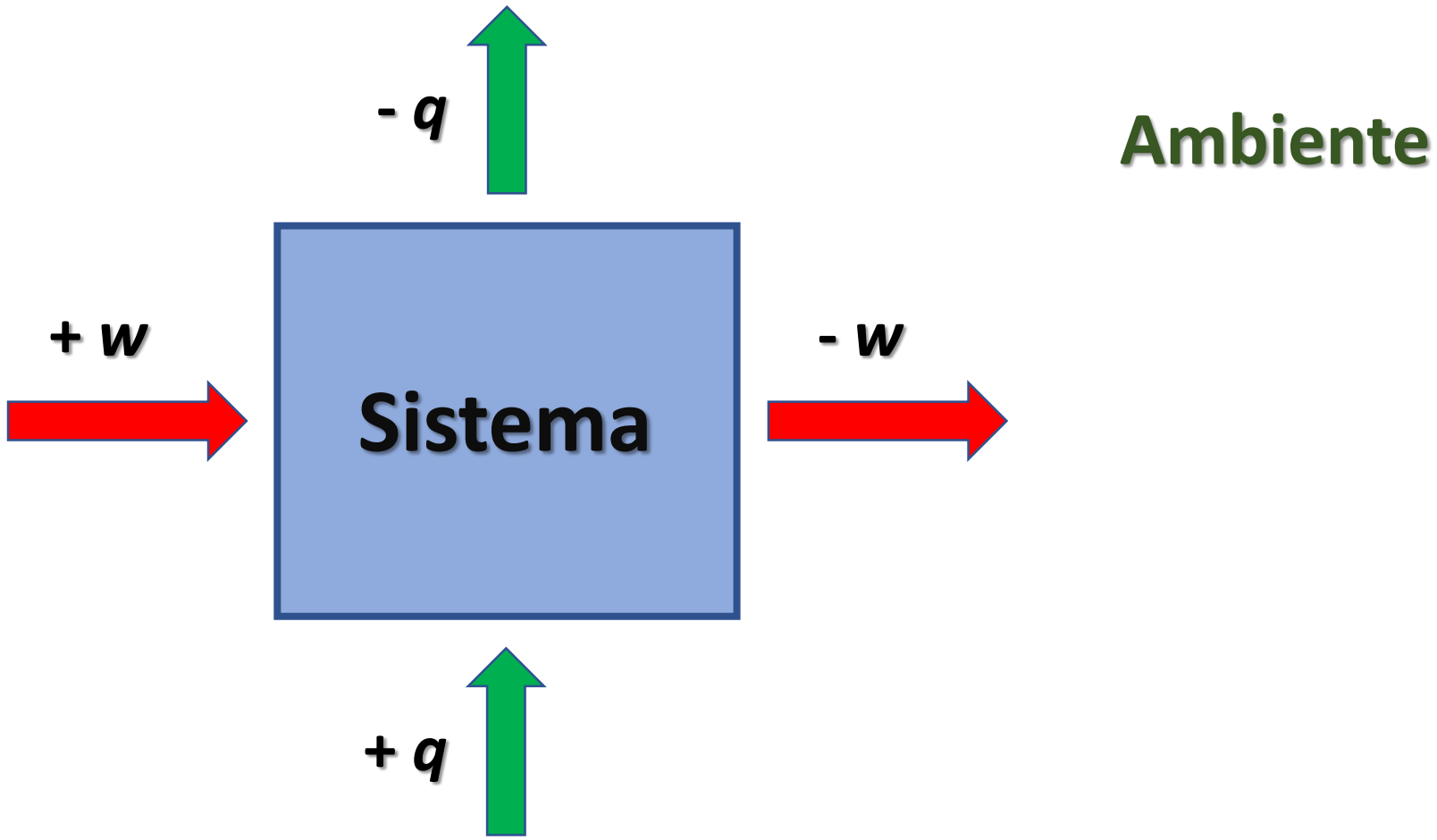
Energía absorbida por el sistema

- La transferencia de energía no solo tiene magnitud sino que dirección (signo)
- Las cantidades termodinámicas se representan por estos dos parámetros (signo y magnitud)
- El signo (+ ó -) *siempre refleja el punto de vista del sistema*



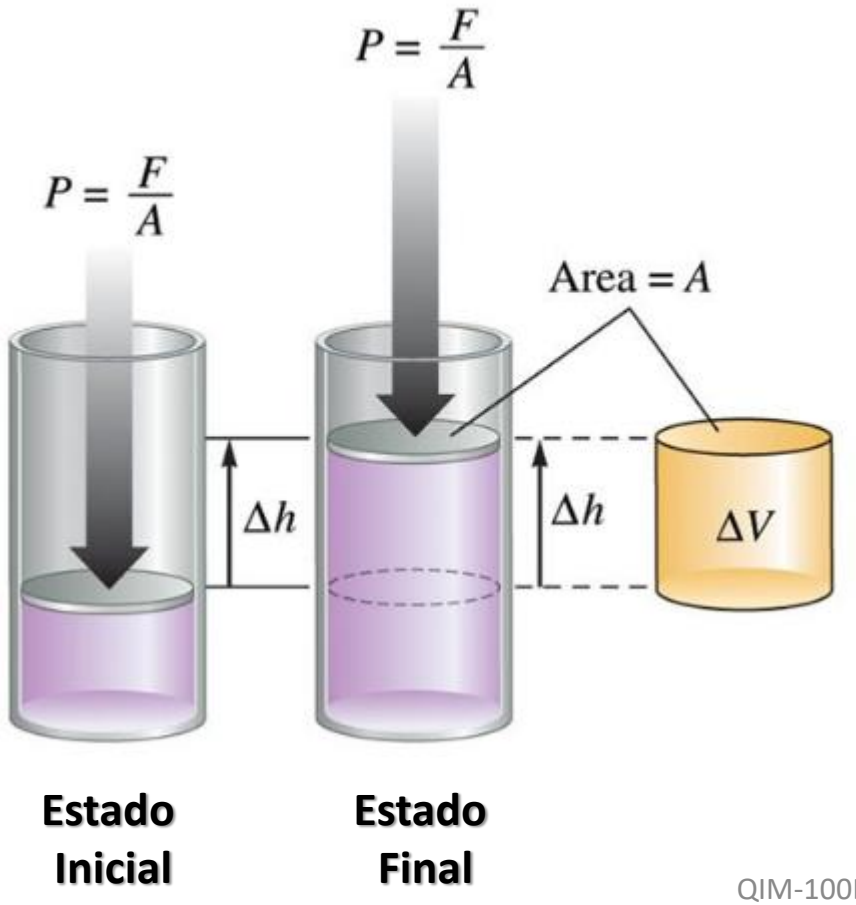
Proceso exotérmico **Proceso endotérmico**

- Una situación similar ocurre para el ***w*** termodinámico
- El siguiente diagrama resume la convención de signos:



Trabajo En Termoquímica

- Para efectos de termoquímica el trabajo está generalmente asociado con la expansión o compresión de un gas



$$1)\ P = \frac{F}{A}$$

$$2)\ W = F \times d = F \times \Delta h$$

Reemplazando 1) en 2)

$$W = P \times A \times \Delta h \longrightarrow W = P \times \Delta V$$

Para un gas que se expande ΔV es +, pero w es -, por lo tanto:

$$W = -P \times \Delta V$$

Unidades de Energía

- Las unidades más frecuentes para expresar la energía son:

$$Joule\ (J) = \frac{Kg \times m^2}{s^2}$$

$$caloría\ (cal) = 4{,}184\ J$$



James Prescott Joule
Físico Inglés (1818-1889)

- *1 cal* = Cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 ^{o}C (a 1 atm, 15 ^{o}C)

- Para trabajo (PΔV), la unidad más común es la atmósfera-litro, atm·L

$$1\ atm \cdot L = 101{,}32\ J$$

- Un globo aeroestático es inflado a su volumen máximo al introducir aire caliente dentro de él. El volumen del globo cambia desde 4,00 x 10^6 L hasta 4,50 x 10^6 L, tras la adición de 1,3 x 10^8 J de energía en forma de calor. Asumiendo que el globo se expande contra una presión atmosférica constante de 1,0 atm, calcule el cambio de energía interna para el proceso.



$$\Delta E = q + w \qquad q = +1{,}3 \times 10^8\ J$$

Calculando el trabajo hecho: $W = -P \times \Delta V$

$$W = -1{,}0\ atm \times (4{,}50 \cdot 10^6\ L - 4{,}00 \cdot 10^6\ L) = -5{,}0 \times 10^5\ L \cdot atm$$

$$-5{,}0 \times 10^5\ L \cdot atm \times \frac{101{,}3\ J}{1\ L \cdot atm} = -5{,}1 \times 10^7 J \quad \Rightarrow \quad \Delta E = +1{,}3 \times 10^8\ J + (-5{,}1 \times 10^7 J)$$

$$\boxed{\Delta E = +\ 8 \times 10^7\ J}$$

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 8aEd. Capitulo 7. “Termoquímica”