

“FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 2

El Primer Principio de la Termodinámica

2.1 Primer Principio de la Termodinámica. Energía interna

2.2 Termoquímica: Entalpía

2.2.1 Relación entre ΔU y ΔH

2.2.2 Estados normales de las sustancias puras

2.2.3 Entalpías normales de reacción, entalpías normales de formación

2.2.4 Ley de Hess

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

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

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

$$E_T = E_{\text{sis}} + E_{\text{med}}$$

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

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

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

En la mayor parte de las aplicaciones termodinámicas:

<ul style="list-style-type: none"> - sistemas en reposo ($K = 0$) - en ausencia de campos externos ($V = 0$) 	}	$E_{\text{sis}} = U$	<p>U consecuencia de:</p> <ul style="list-style-type: none"> - movimientos moleculares - interacciones intermoleculares
--	---	----------------------	--

(aunque, estrictamente, la Termodinámica no se ocupa de la estructura molecular de la materia)

“Si en un determinado proceso se realiza trabajo y se intercambia calor entre un sistema y sus alrededores, **el trabajo no es**, en general, **igual al calor**. La diferencia se traduce en una variación de la propia energía del sistema (energía interna)” $\Delta E_{\text{sist}} = Q + W$

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

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

ΔU sólo depende de los estados inicial y final del sistema y no del camino seguido

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

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

- Si el estado 1 y 2 coinciden, es decir, si el sistema describe un **ciclo**

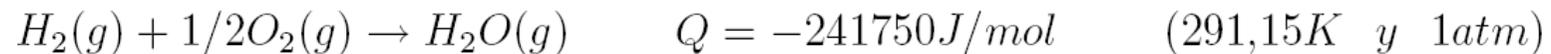
$$\Delta U = 0$$

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

Como consecuencia de una reacción química puede producirse un flujo de calor:

- desde el sistema a los alrededores: reacción **exotérmica** ($Q < 0$)
- desde los alrededores al sistema: reacción **endotérmica** ($Q > 0$)

¿Cómo se escribe una reacción química exotérmica?



Casos en los que el calor equivale a una función de estado:

a) Reacción a volumen constante:

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = Q_v$$

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

$$dU = \delta q$$

b) Reacción a presión constante:

$$\Delta U = Q + W$$

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

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

$$H \equiv U + PV$$

$$Q_P = \Delta H$$

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

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

a) Reacción en la que sólo intervienen sólidos y/o líquidos:

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

b) Reacción en la que intervienen gases y puede suponerse comportamiento ideal:

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

$\Delta\nu$ \equiv diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos gaseosos y la de los reactivos.

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

Dado que las funciones termodinámicas (U , H , etc.) dependen del estado del sistema, es conveniente establecer unos estados normales o estándar o de referencia:

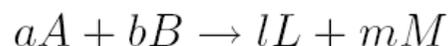
a) Para una sustancia pura sólida o líquida: *la propia sustancia a la presión de 1 bar y a la temperatura de trabajo*

b) Para una sustancia pura gaseosa: *la propia sustancia, supuesta gas ideal, a la presión de 1 bar y a la temperatura de trabajo*

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

2.2.3 Entalpías normales de reacción y formación *Tema 2. Primer Principio Termodinámica*

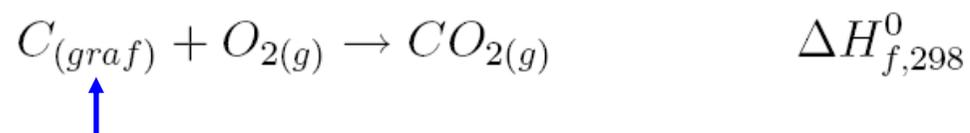
“Se llama **entalpía normal de reacción**, ΔH_T^0 , a la variación de entalpía cuando los números estequiométricos de los reactivos puros, en sus respectivos estados normales, se transforman en productos, también puros”



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

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

Ejemplo:



↑
forma alotrópica más estable del C

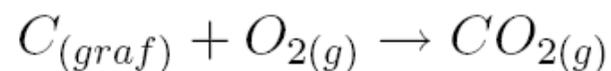
CONVENIO: La **entalpía de los elementos** en sus formas más estables, a **25 °C** y **1 bar**, es **cero**

Consecuencia de que U y H son funciones de estado

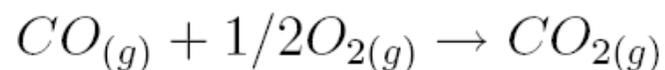
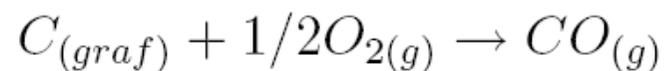
“El calor de reacción, a volumen o presión constantes, depende sólo de los estados inicial y final y no del camino recorrido”

Es decir, ΔH o ΔU de una reacción, es la suma de los correspondientes valores de los pasos en los que pueda dividirse

Ejemplo: la entalpía de la reacción:



Es la suma de las correspondientes a :



- permite el cálculo de entalpías de reacción a partir de valores conocidos de otras reacciones -

2.2.5 Efecto de T sobre la entalpía de reacción. Ecuación de Kirchhoff

Tema 2. Primer Principio Termodinámica

- $H = H(T, P)$
- La ecuación de Kirchhoff permite obtener la variación de la entalpía de reacción con la temperatura a presión constante

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

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

Para una entalpía de reacción:

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

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

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

Integrando entre dos temperaturas, T_1 y T_2 :

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

Ecuación de Kirchhoff

2.2.5 Efecto de T sobre la entalpía de reacción. Ecuación de Kirchhoff

Tema 2. Primer Principio Termodinámica

- Si ΔC_p puede considerarse independiente de T :

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

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

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

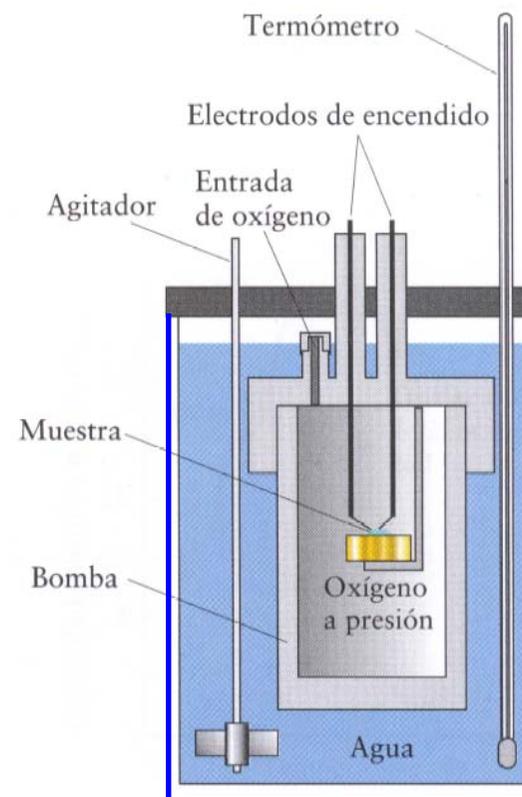
Calorímetros adiabático o bomba calorimétrica:

- rodeada de paredes adiabáticas
- en su interior, recipiente donde tiene lugar la reacción, con paredes diatérmicas
- entre las dos paredes, agua con termómetro y agitador
- Al producirse la reacción: cambio T del agua

Primera estimación del calor de reacción:

“sólo se intercambia calor con el agua”: $Q = m c_e \Delta T$

pero –no sólo el agua desprende o absorbe calor- sino también el resto del calorímetro



Es más preciso **calibrar el calorímetro**. Dos formas:

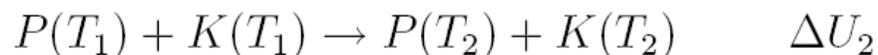
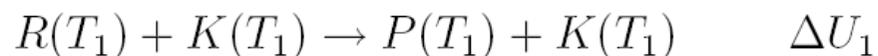
- Haciendo que tenga lugar una reacción de calor conocido
- Suministrar un calor conocido mediante el paso a través de una resistencia situada dentro del agua de una corriente eléctrica de intensidad conocida

Caso b)

Proceso global:

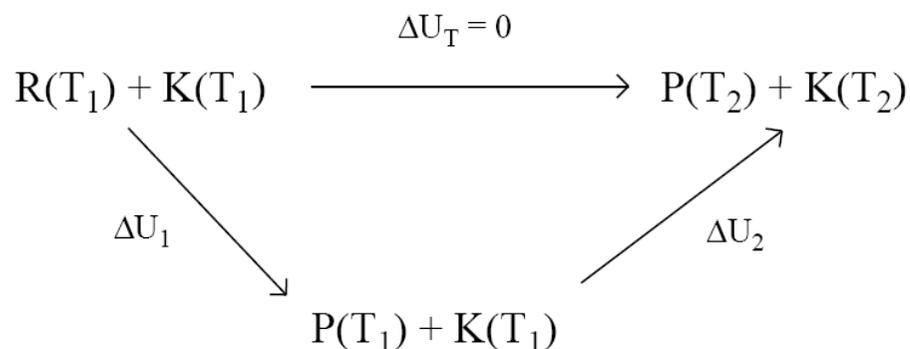


Supongamos que idealmente descomponemos el proceso global en dos, **reacción** y **cambio de T**:



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

“El proceso global es adiabático, $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ (paredes adiabáticas) y $\mathbf{W} \approx \mathbf{0}$ ($\Delta V \approx 0$) $\Rightarrow \Delta U_T = \mathbf{0}$ ”



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

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

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

ΔU_1 (calor de reacción a V cte) se determina midiendo el calor necesario para llevar los productos de T_1 a $T_2 \Rightarrow$ se hace pasar una corriente eléctrica de intensidad I a través de una resistencia eléctrica (R) sumergida en el agua, con una diferencia de potencial (V), durante el t necesario para pasar de T_1 a T_2 . Según la Ley de Joule, el calor disipado por la corriente eléctrica es:

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

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

- única
- rápida
- completa
- calor elevado en valor absoluto

Ej. REACCIONES
DE COMBUSTIÓN

- Para reacciones en las que no influyen gases, se puede utilizar un calorímetro adiabático a P cte: se determina ΔH

Valor energético de los alimentos:

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

La **energía bruta de un alimento** depende de su contenido en nutrientes energéticos, que puede medirse en una **bomba calorimétrica**

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

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