

TERMODINÁMICA

En las discusiones previas, sin describirlo explícitamente, hemos utilizado el ***Primer Principio de la Termodinámica***

Existe un función de estado del sistema, la energía interna E , tal que en todo proceso que ocurre en un sistema cerrado, invariablemente se cumple la relación:

$$\Delta E = Q - W$$

ΔE = variación de la energía interna de un sistema luego que en este ocurre un determinado proceso

Q = Calor recibido por el sistema desde el medio ambiente

W = Trabajo realizado por el sistema sobre el medio ambiente

También, se debería considerar la posibilidad de que el sistema también intercambie energía radiante (por ejemplo luz) con el medio ambiente.

$$\Delta E = Q - W + R_r + R_e$$

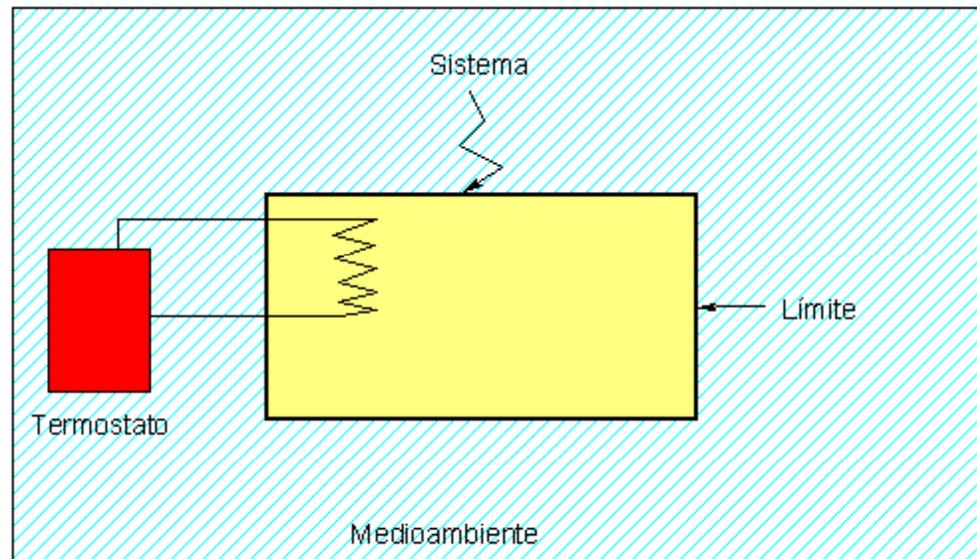
Donde R_r y R_e son las energías radiantes recibidas y entregadas por el sistema, respectivamente.

Este enunciado del Primer Principio, no incluye cambios en la energía del sistema resultantes de intercambio de materia entre el sistema y el medio ambiente, y sólo es aplicable a sistemas cerrados

DEFINICIONES

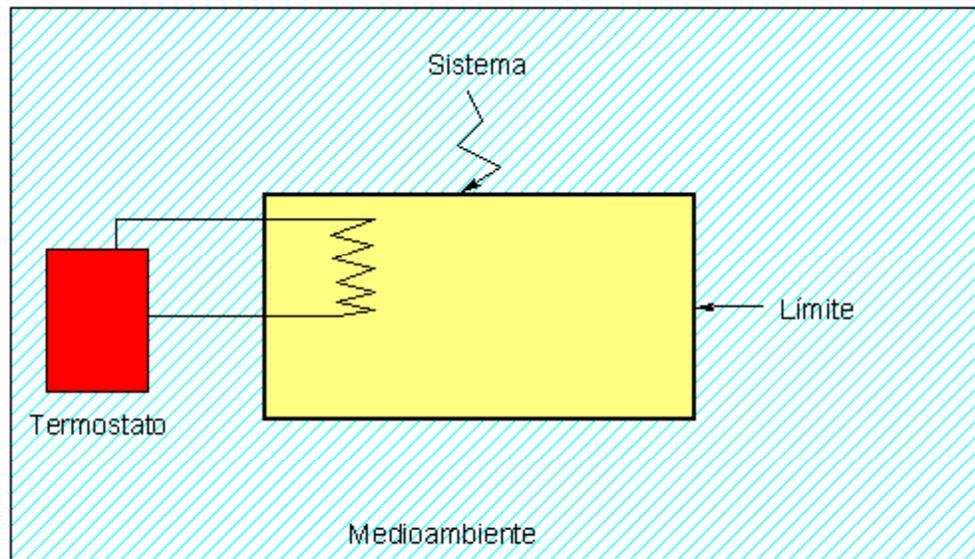
Sistema

Es la parte del universo que se considera para ser estudiado. Un mol de aire contenido en un recipiente de un litro es el sistema si por ejemplo vamos a estudiar su comportamiento frente a cambios de la presión o la temperatura



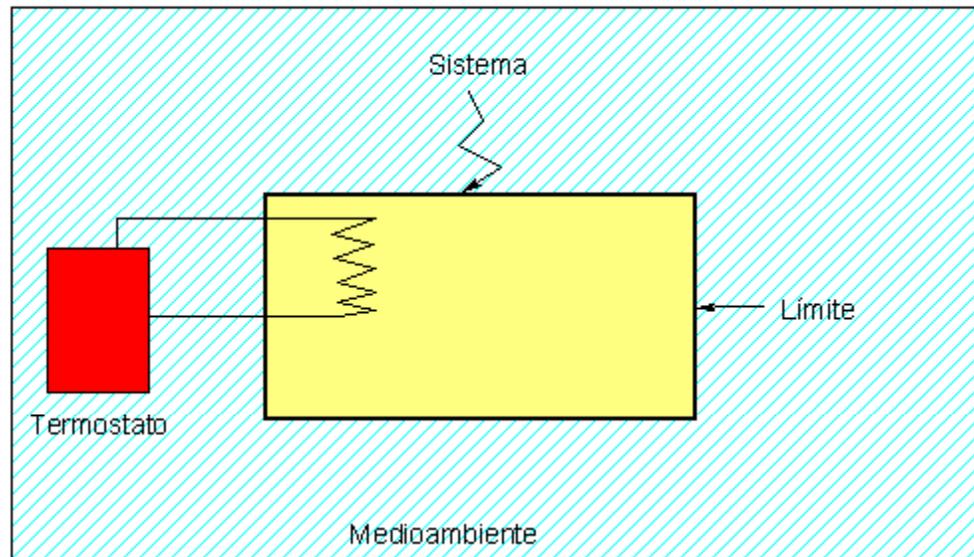
Medioambiente (Exterior)

Es la parte del universo que no está incluida en el sistema. Por ejemplo, en nuestro sistema un termostato puede entregarle calor al gas. Éste y el resto del universo, constituyen el medioambiente



Límites

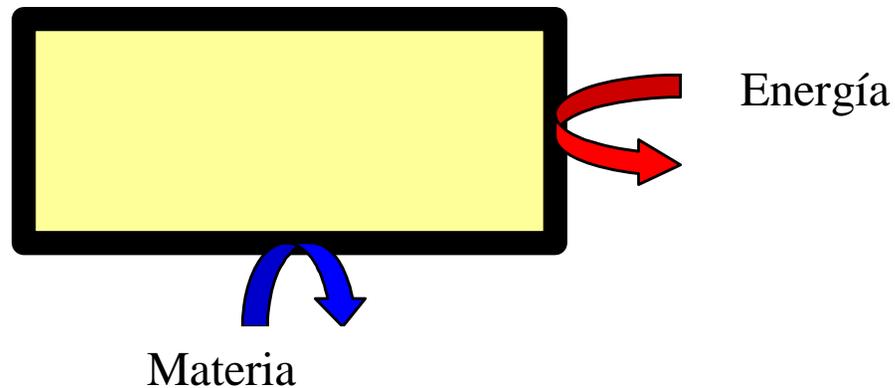
Corresponden a la separación “inmaterial” entre el sistema y el medioambiente. También se les describe como “paredes”.



Los sistemas pueden clasificarse en

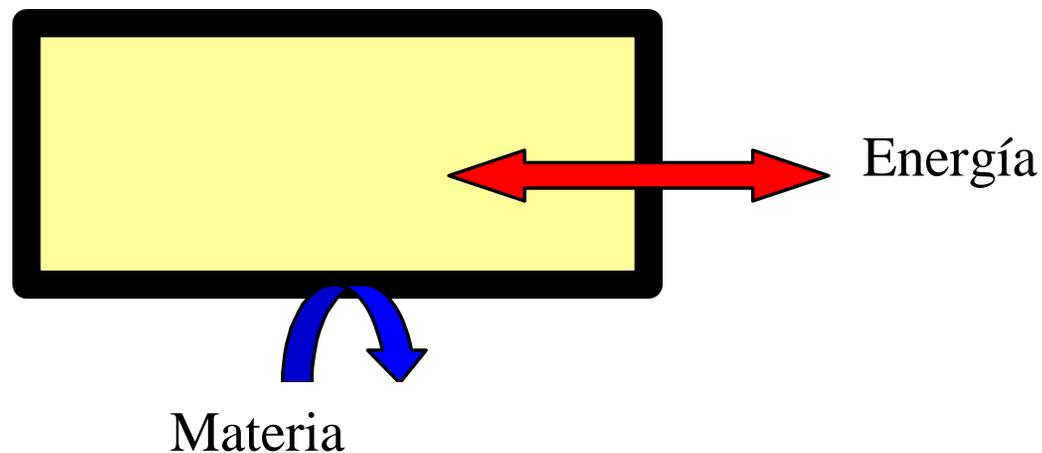
Sistema Aislado

No puede intercambiar nada, ni materia ni energía a través del límite



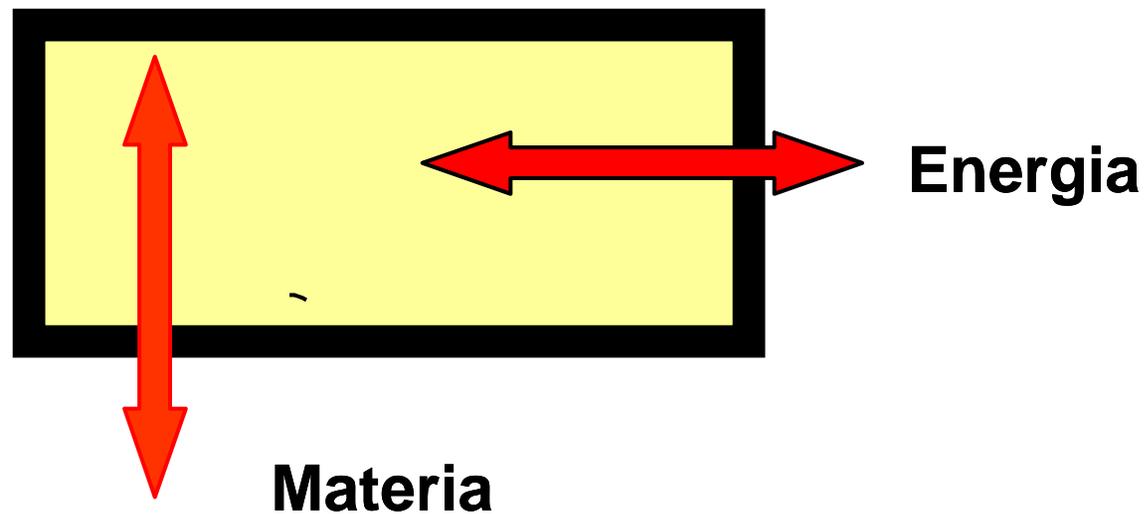
Sistema Cerrado

No hay flujo de materia entre el sistema y el medioambiente, lo que implica que su masa permanece constante, pero puede intercambiar energía con el medioambiente



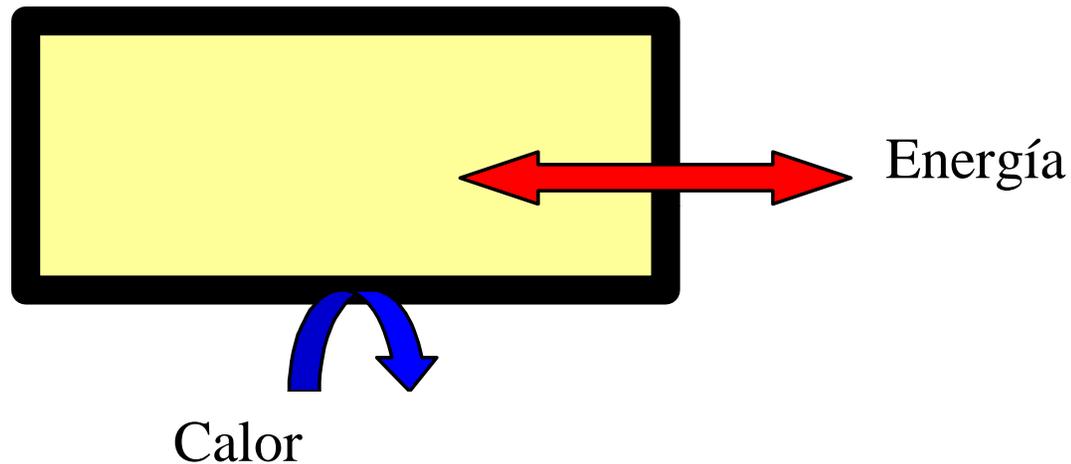
Sistema Abierto

Puede intercambiar materia y energía con el medioambiente. Su masa no permanece constante



Sistema Adiabático

No puede intercambiar calor con el medioambiente.



Esto no significa que no pueda intercambiar energía, puesto que puede recibir trabajo desde el medioambiente o hacer trabajo sobre el medioambiente.

Propiedades de un Sistema

Son sus características medibles

Densidad, volumen, viscosidad, índice de refracción, temperatura, presión.

Estas propiedades pueden ser *intensivas* o *extensivas*

Propiedades Intensivas

Son las propiedades que no dependen de la masa del sistema y pueden ser medidas en cualquier parte de este.

El valor de la propiedad es homogéneo en todos el sistema si éste está constituido por una sola fase. Ej:

Densidad, Temperatura, Presión, Índice de Refracción, Concentración, Volumen molar, capacidad calórica

Propiedades Extensivas

Son proporcionales a la masa del sistema. Ej: Volumen, Peso, Energía, Número de Moles.

Todas las partes del sistema que tienen los mismos valores de todas las propiedades intensivas constituyen lo que se llama una *Fase*

ESTADO DE UN SISTEMA

Los valores que toman las propiedades del sistema determinan el estado del sistema.

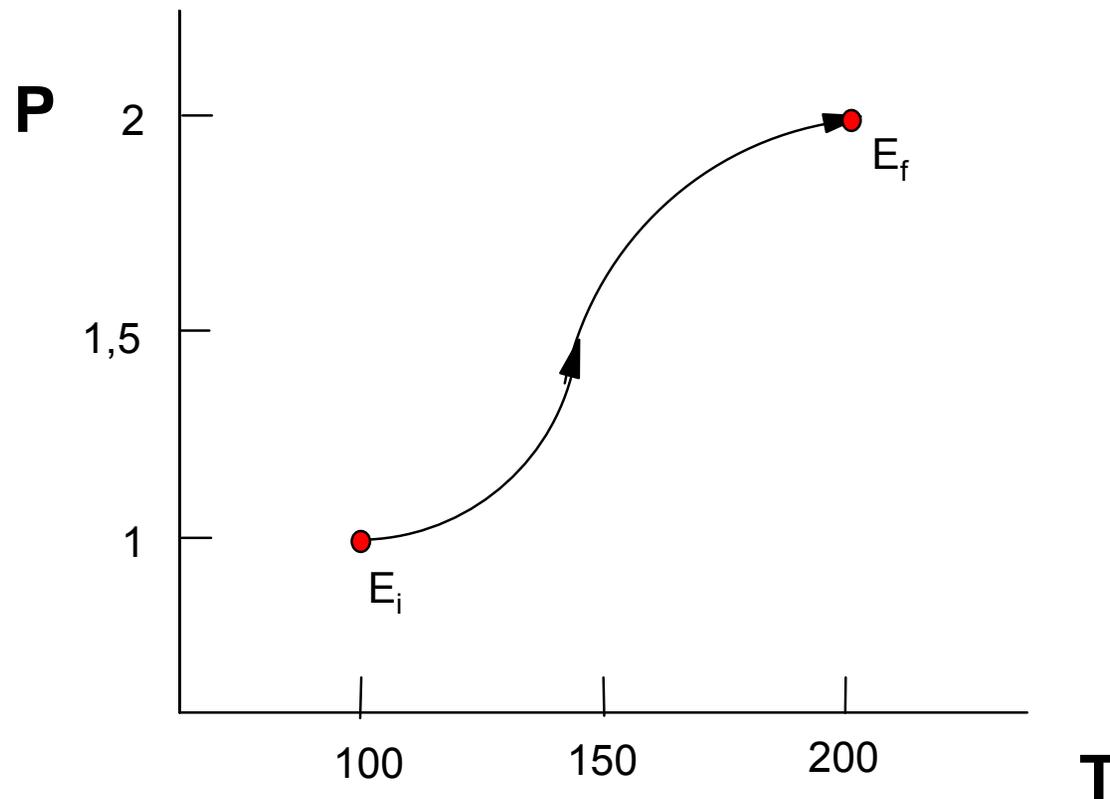
Dos sistemas están en el mismo estado si todas sus propiedades intensivas tienen los mismos valores. A cada estado del sistema le corresponde unívocamente un conjunto de valores de las propiedades intensivas.

El estado del sistema queda unívocamente determinado al fijar los valores de algunas propiedades denominadas las Variables de Estado. Ej: P, T, densidad, composición, etc.

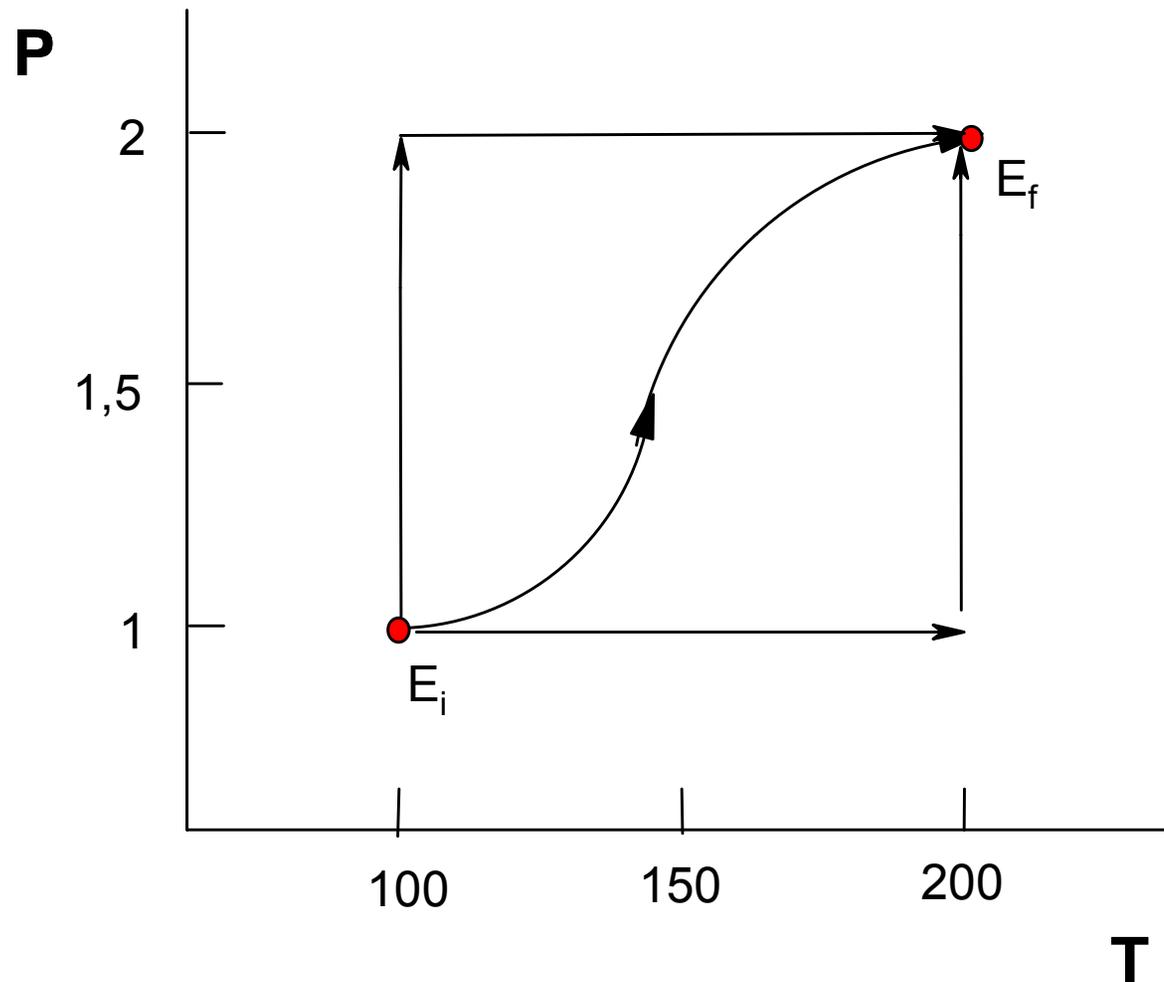
El número de variables de estado que deben fijarse para que el estado del sistema quede determinado depende del sistema considerado

CAMBIOS DE ESTADO

Cuando ocurre un cambio en las propiedades intensivas de un sistema, se dice que ha ocurrido un Cambio de Estado. El cambio de estado está determinado sólo por los estados de equilibrio inicial y final del sistema



Un cambio de estado para quedar completamente caracterizado, no requiere información relativa a los estados intermedios por los que pasó el sistema



Los estados intermedios definen lo que se denomina el **camino** por el cual ocurre el cambio de estado. **El cambio de estado y el camino recorrido para que el cambio ocurra** caracterizan lo que se denomina **proceso**

Proceso Isotérmico Son procesos en los cuales la temperatura se mantiene constante durante todo el camino

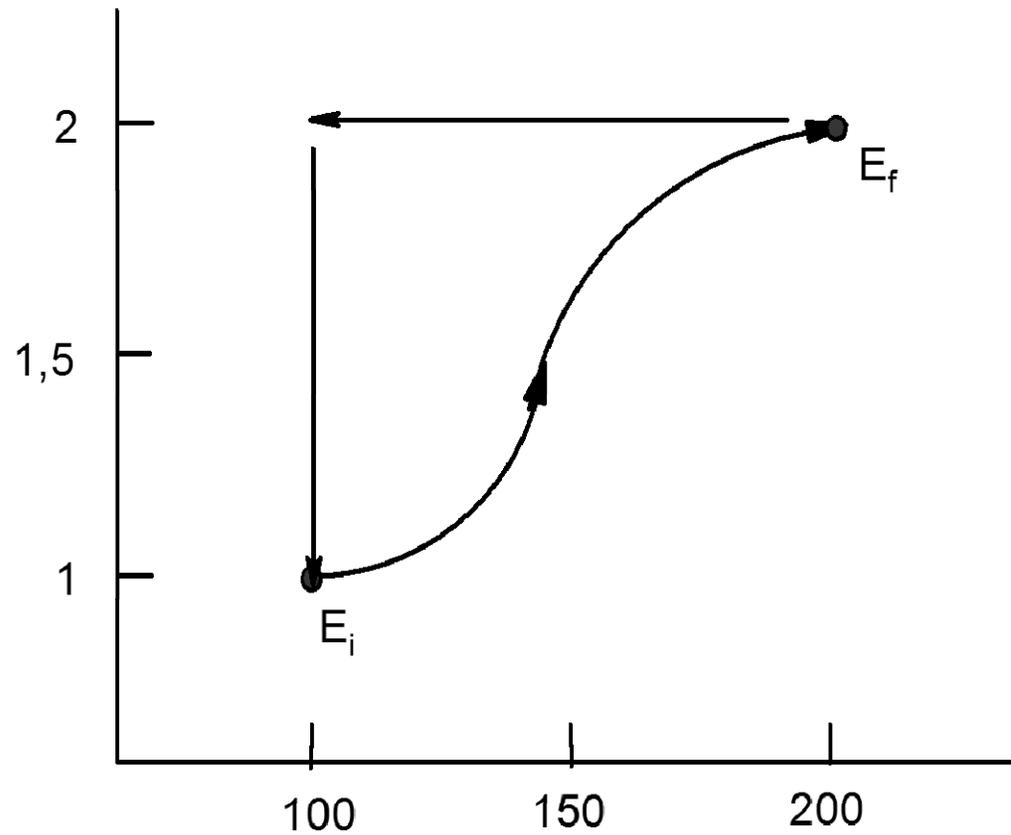
Proceso Isobárico Durante todo el camino la presión es constante

Proceso Isocórico Durante todo el camino se mantiene el volumen constante

Proceso Isoenergético Es un proceso que ocurre a energía del sistema constante

Proceso Adiabático Es un proceso que ocurre sin intercambio de calor entre el sistema y el medioambiente

Proceso Cíclico Es un proceso en el cuál se vuelve al estado inicial después de recorrer un ciclo.



Proceso Reversible

Es un proceso que ocurre a través de sucesivos e infinitos estados de equilibrio. Esto implica que puede suponerse que durante todo el camino, el sistema está siempre en equilibrio.

Proceso Irreversible o Espontáneo

Es un proceso que ocurre a lo largo de un camino para el cual alguno de sus estados intermedios es de no equilibrio. Sólo puede recorrerse en un sentido.

Significado del estado de equilibrio

El ***equilibrio termodinámico*** involucra

Equilibrio térmico

Equilibrio mecánico

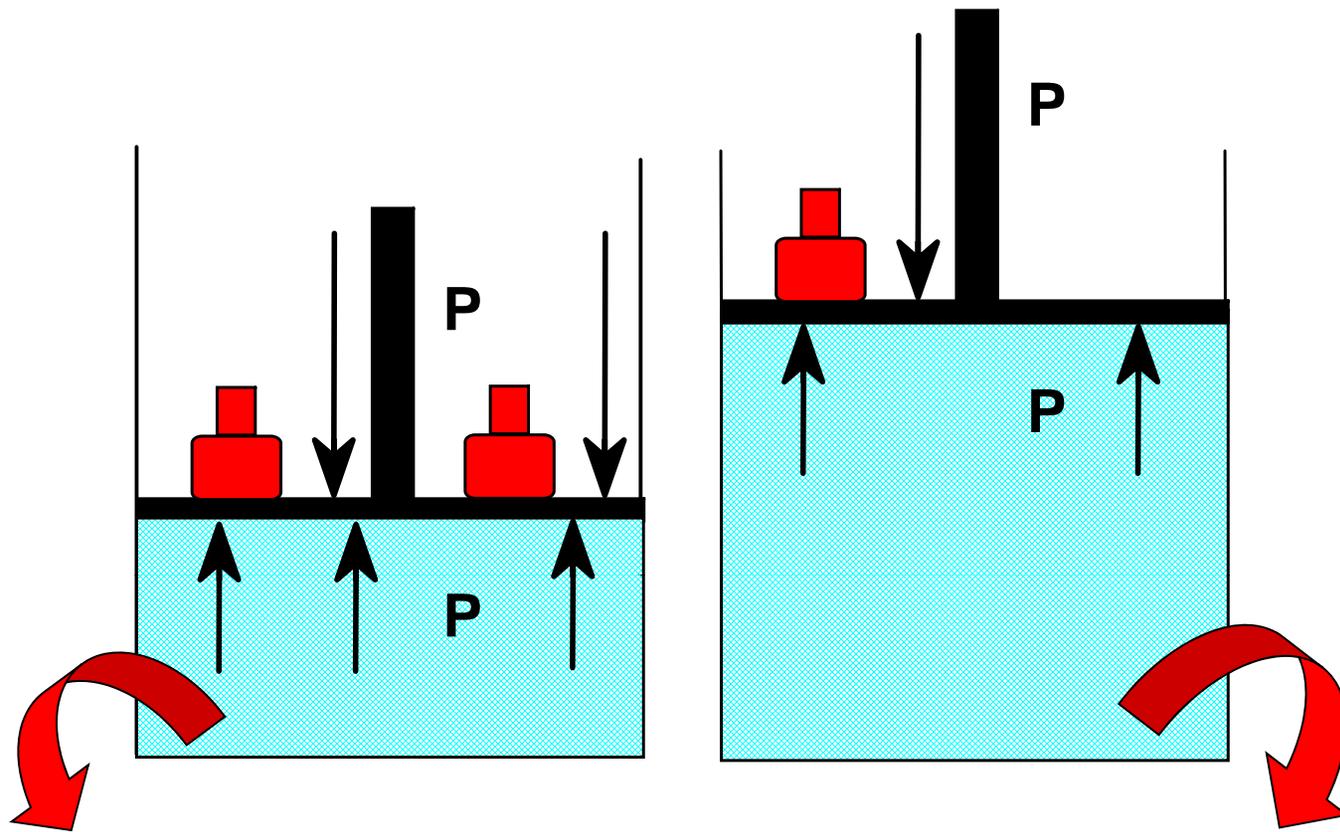
Equilibrio fisicoquímico

Equilibrio Térmico

Un sistema está en equilibrio térmico, cuando todas sus partes están a la misma temperatura

Equilibrio Mecánico

Un sistema está en equilibrio mecánico, cuando en ausencia de campos externos, todas sus partes están a la misma presión



La presión ejercida por el gas es igual a la presión ejercida por el pistón y por eso se tiene equilibrio mecánico

Durante la expansión, no existe equilibrio mecánico entre el sistema y el medio ambiente, ya que la presión interna y la externa son distintas

Equilibrio Físicoquímico

Un sistema está en equilibrio físicoquímico cuando:

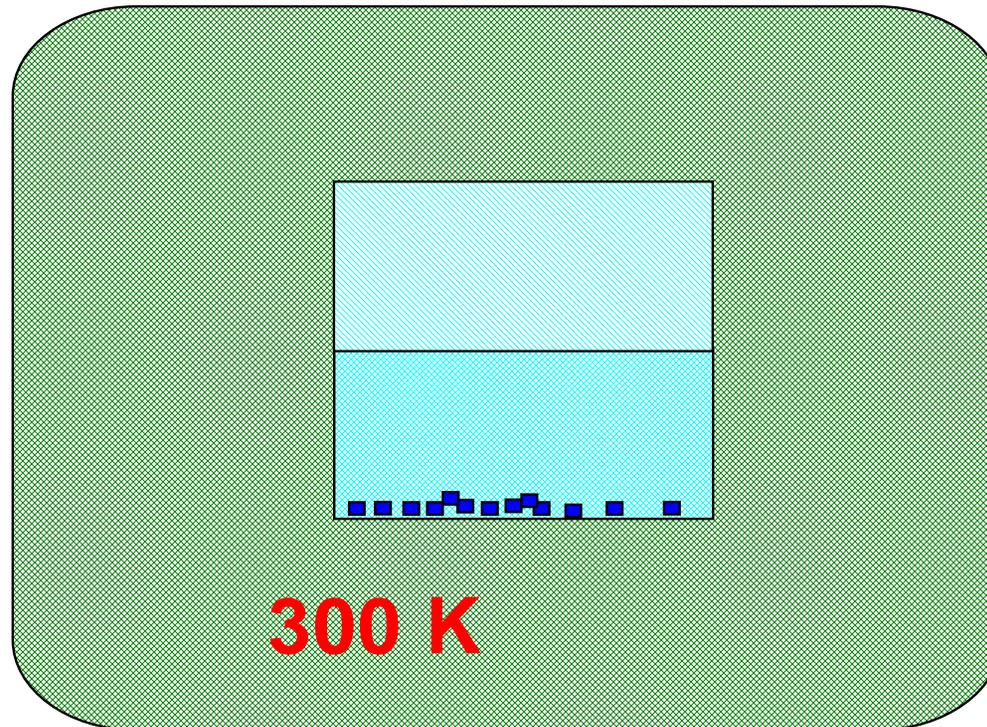
- sus propiedades no cambian con el tiempo,
- si se perturba al sistema, éste evoluciona tratando de *compensar* o *minimizar* los cambios causados por la perturbación.

Perturbar el sistema significa hacerle sufrir un pequeño cambio

El criterio de ***perturbar*** el sistema y ver como reacciona, sólo dice si el sistema está en equilibrio respecto de un determinado proceso

Esto significa que cuando se dice que un sistema está en equilibrio, se entiende que está en equilibrio respecto de un determinado proceso

Sistema formado por azúcar sólida en contacto con una solución de azúcar en agua y vapor de agua, todo sumergido en un termostato a 300 K



Pregunta incorrecta:

El sistema está en equilibrio?

- equilibrio térmico
- equilibrio entre el agua líquida y el agua vapor
 $\text{H}_2\text{O (solución)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (vapor)}$
- equilibrio entre el azúcar sólida y el azúcar disuelta
 $\text{Azúcar (sólida)} \rightleftharpoons \text{Azúcar (solución)}$
- equilibrio químico del agua vapor con hidrógeno y oxígeno
 $\text{H}_2\text{O (vapor)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{gas}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Preguntas correctas serían:

¿Está el azúcar sólida en equilibrio con el azúcar en solución?

¿Está el agua líquida en equilibrio con su vapor?

Supongamos que a la temperatura del experimento, el azúcar tiene una solubilidad en agua de 20 g/L y supongamos tener las siguientes situaciones:

- Azúcar sólida, solución con 5 g/L de azúcar y agua vapor
- Azúcar sólida encerrada en una bolsa de polietileno, solución con 5 g/L de azúcar y agua vapor
- Azúcar sólida, solución con 20 g/L de azúcar y agua vapor

¿Cómo saber si estos sistemas están en equilibrio respecto al proceso de disolución del azúcar?

Todos los equilibrios involucran un balance entre las velocidades del proceso y su inverso.

Si estos procesos *no pueden ocurrir a nivel **microscópico***, es decir si están impedidos, el sistema no varía sus propiedades independientemente si se está o no en condiciones de equilibrio.

Consideremos agua líquida y un gas constituido por una mezcla equimolar de H_2 y O_2 .

Sistema cerrado

Temperatura constante

Tenemos equilibrio térmico, mecánico y los gases están en equilibrio con la solución en la que se disuelven.

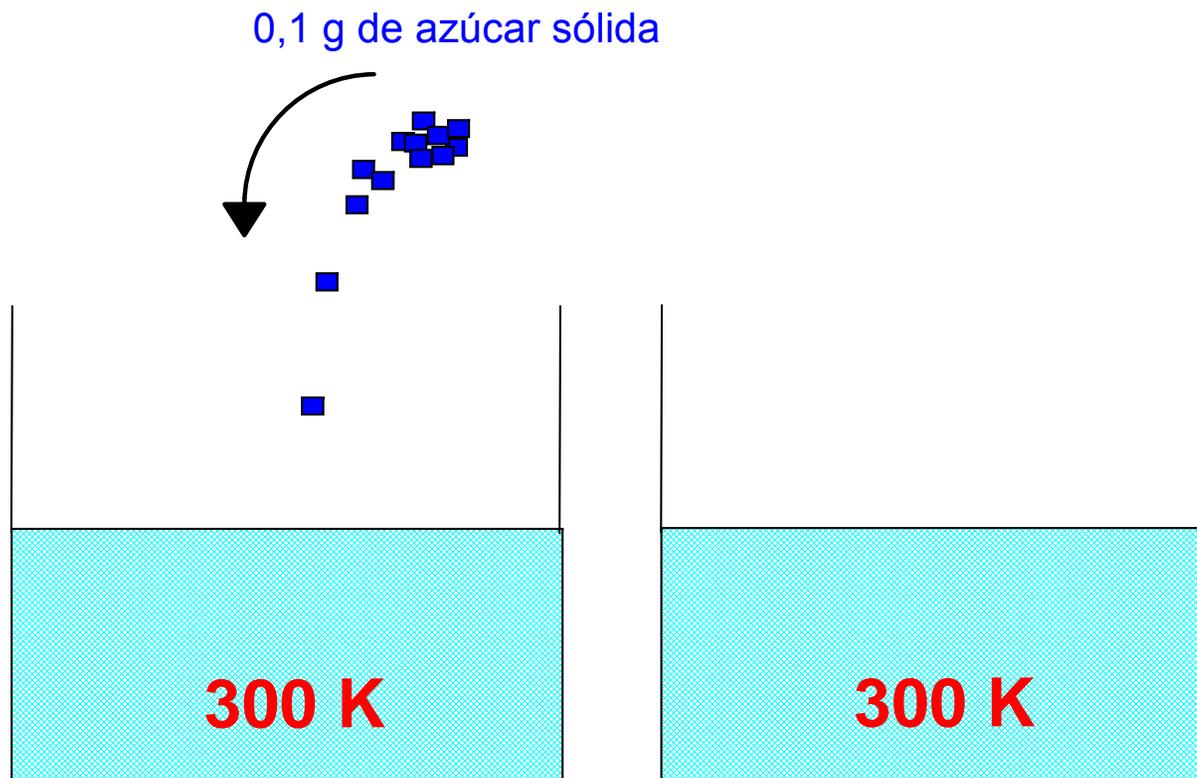
Sin embargo no hay equilibrio químico entre el oxígeno, el hidrógeno y el agua.

El impedimento es de tipo energético.

La reacción entre hidrógeno y oxígeno no ocurre si no se introduce un catalizador. En ausencia de éste, la velocidad de reacción entre oxígeno e hidrógeno es infinitamente lenta y el sistema no varía con el tiempo.

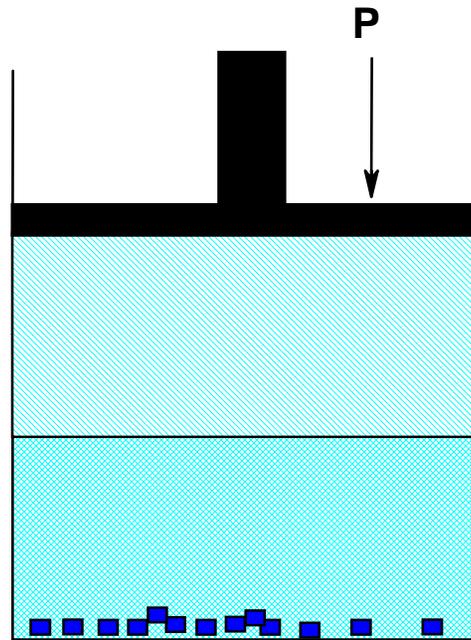
Procesos Reversibles e Irreversibles

Consideremos la disolución de azúcar en agua a 300 K
A 100 mL de agua a 300 K se agregan 0,1 g de azúcar sólida



El azúcar se disolverá espontáneamente en un proceso irreversible

Proceso Reversible o por Sucesivos Estados de Equilibrio



300 K

Supongamos tener una solución de azúcar en agua en presencia de un exceso de azúcar sólida en contacto con la solución (estado de equilibrio) y vapor de agua, a 300 K

Aumento de presión de P a $P + \partial P$

Condensación del vapor

Disolución del azúcar para mantener la solución saturada en todo momento

Evaporación muy lenta del agua (la presión disminuye de P a $P - \partial P$)

Se separa azúcar sólida

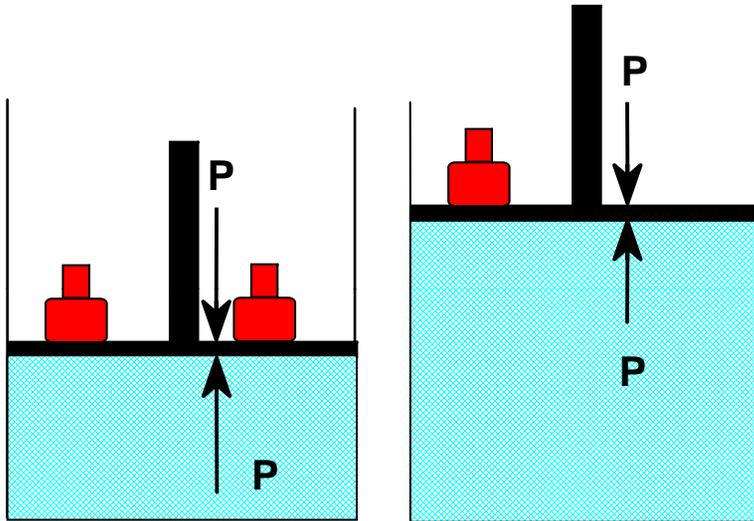
Se vuelve al mismo estado inicial ***recorriendo exactamente el mismo camino que antes pero en sentido inverso***

En este caso el proceso de disolución del azúcar es ***reversible***. ***El proceso reversible no fue espontáneo***, ya que fue necesario perturbar el sistema

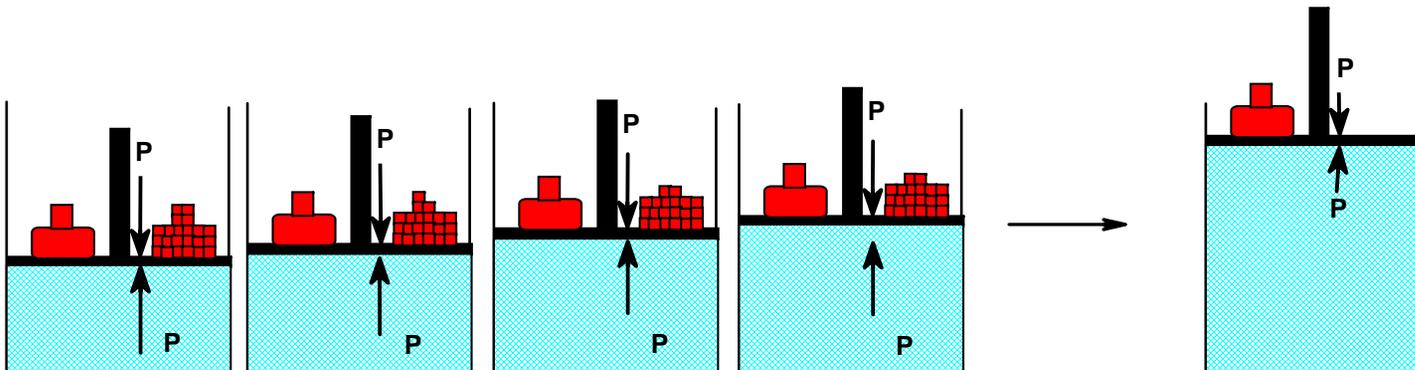
Todo proceso real es irreversible.

Los procesos reversibles son ***idealizaciones*** y todo proceso, para que ocurra debe tener cierto grado de irreversibilidad. Esta irreversibilidad, puede ser minimizada realizando los cambios en forma infinitesimal.

Expansión isotérmica de un gas



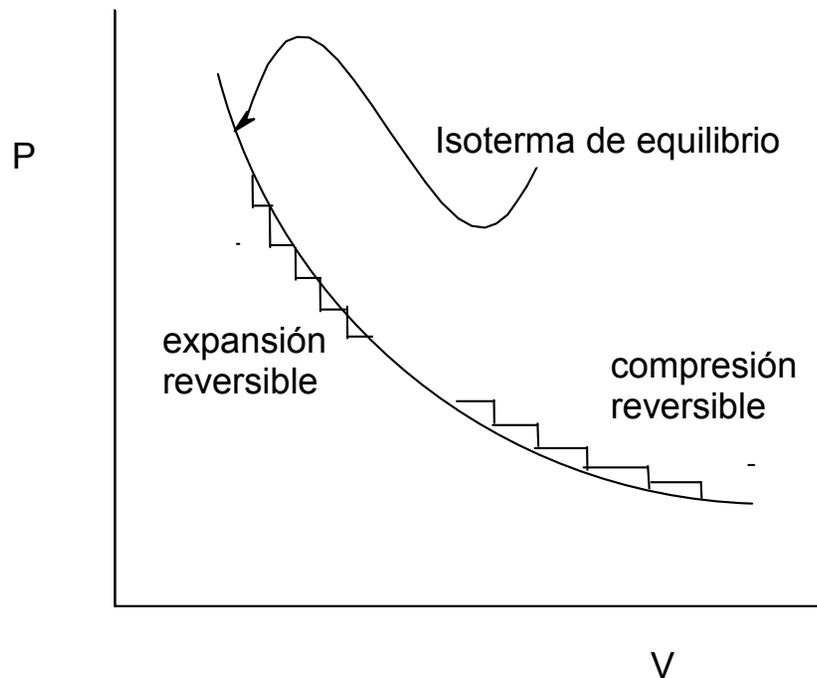
Proceso
Irreversible



Proceso
Reversible

Características principales de los procesos reversibles:

- Son procesos límite, ocurriendo bajo condiciones muy cercanas a las del equilibrio
- En general, su velocidad es extremadamente baja, o sea se requieren tiempos tendientes a infinito



CALOR Y TRABAJO

El Calor y el Trabajo NO SON PROPIEDADES DEL SISTEMA

Un sistema no tiene calor ni tiene trabajo. Los sistemas tienen energía, es decir capacidad para realizar trabajo. Calor y trabajo son formas en que la energía es intercambiada con el medioambiente

Para realizar un balance de energía, se usará la siguiente convención

$Q > 0$ SI EL CALOR ES RECIBIDO POR EL SISTEMA

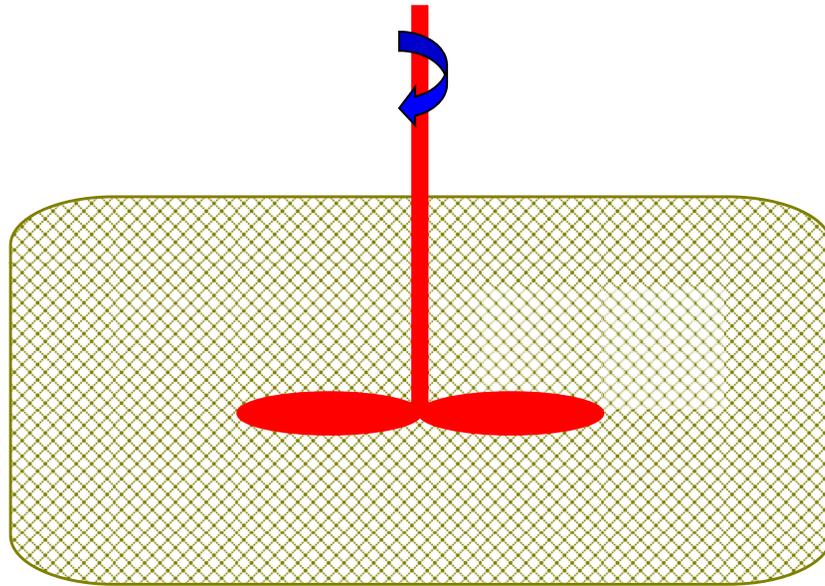
$W > 0$ SI EL TRABAJO ES REALIZADO (ENTREGADO) POR EL SISTEMA

Para decidir si lo que el sistema recibe (o entrega) es calor o trabajo, es necesario mirar el efecto que el intercambio causa en el medioambiente.

Si el medioambiente se enfría (o se calienta), diremos que se intercambia calor.

Si al medioambiente le aumenta (o le disminuye) su energía potencial, diremos que se intercambia trabajo

Sistema formado por un líquido y las paletas de un agitador



Existen tantas formas de intercambiar trabajo como tipos de fuerza hay

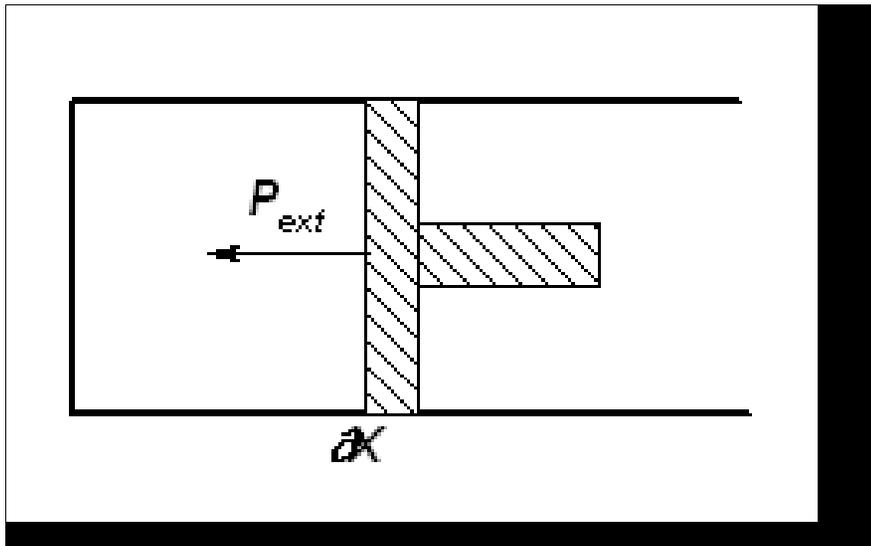
$$\delta W = F \delta X$$

δ representa una diferencial inexacta, el trabajo no es función de estado

δW representa una cantidad muy pequeña (infinitesimal) de trabajo intercambiado

F es la fuerza y δX es el desplazamiento

Si el trabajo mecánico es el ejercido por un pistón



P_{ext} es la presión ejercida por el pistón,

A es el área del pistón

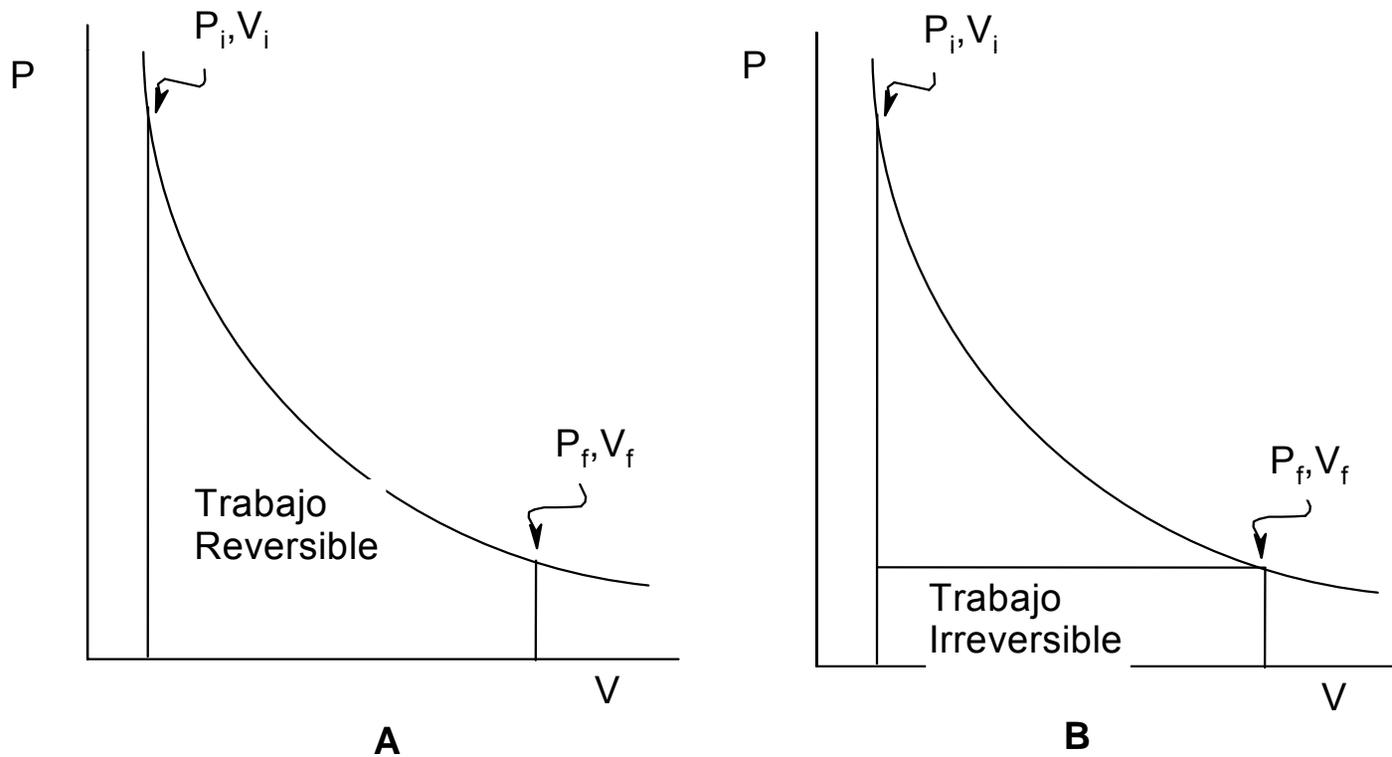
dX es la distancia recorrida por el pistón

$$\delta W = F \partial X = P_{ext} A \partial X = P_{ext} \partial V$$

$$W = \int_{\text{camino}} P_{ext} \partial V$$

Esta expresión define lo que se denomina *trabajo de expansión*. Como se enfatiza en la ecuación, para calcular el trabajo, se requiere determinar el camino recorrido por el sistema

El trabajo depende del camino y no sólo de los estados inicial y final. Lo mismo ocurre con Q , lo que es consecuencia de que W y Q no son propiedades del sistema sino que están determinados por el camino que recorre el sistema para pasar de un estado a otro



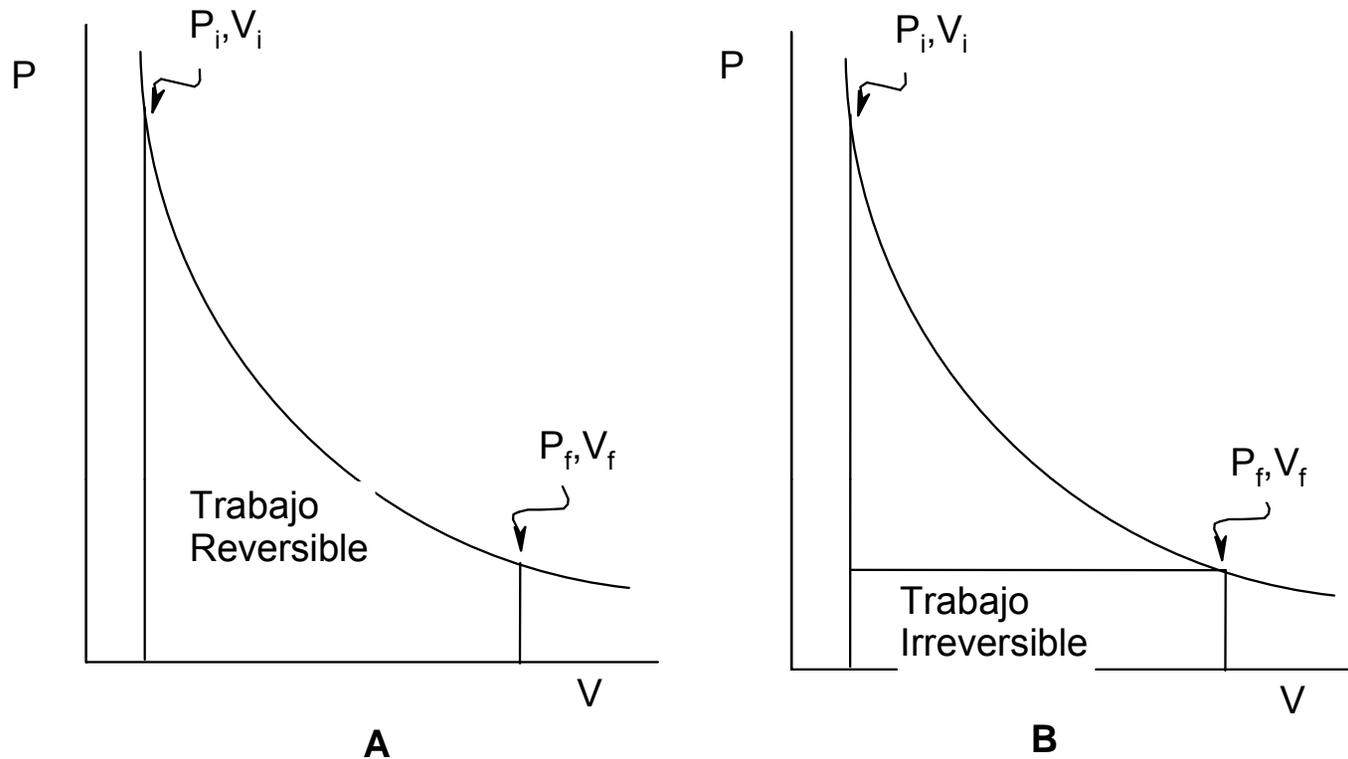
CONCEPTO DE FUNCIÓN DE ESTADO

Una propiedad del sistema es una función de estado cuando su valor está unívocamente determinado por el estado del sistema. Si la propiedad X es una función de estado, su variación al pasar de un estado a otro estará dada por

$$\Delta X = X_f - X_i$$

El primer principio de la Termodinámica, establece que la energía interna E es una función de estado, consecuentemente su variación depende sólo del cambio de estado

$$\Delta E = E_f - E_i$$

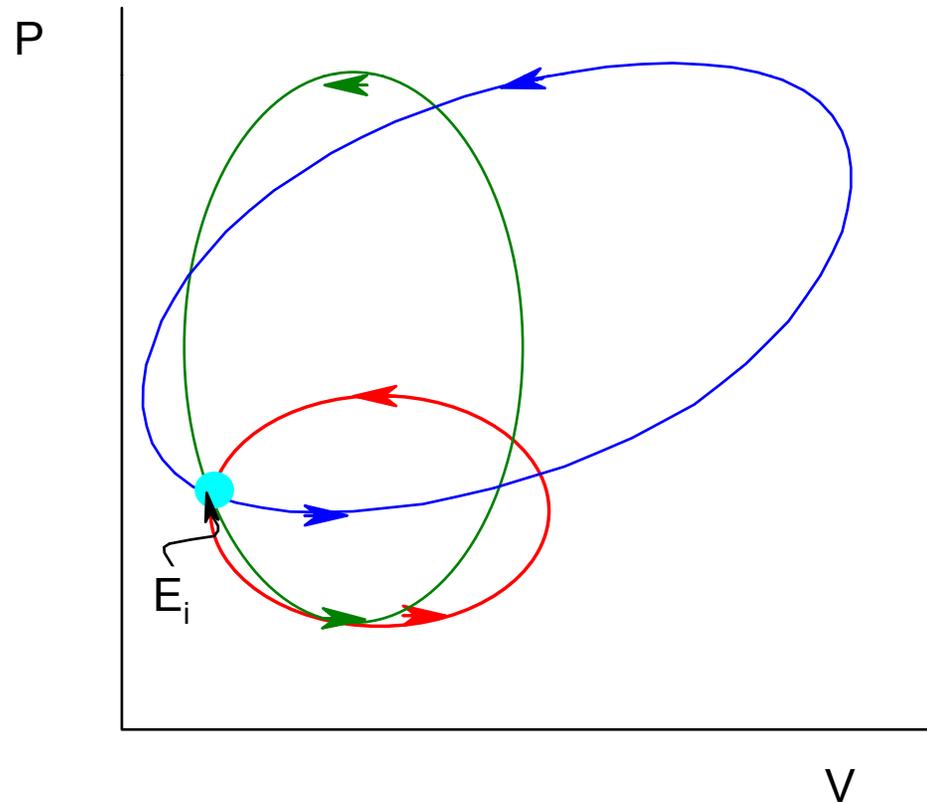


$$\Delta E = Q_I - W_I = Q_{II} - W_{II}$$

Como el trabajo en los procesos I y II es diferente, el calor intercambiado con el medioambiente en ambos procesos también debe ser diferente

La integral cíclica de una función de estado es igual a cero, dado que en un proceso cíclico, el estado inicial y el estado final son los mismos y el cambio en el valor de la función de estado sólo depende de los estados inicial y final.

$$\oint dX = 0$$



ENERGÍA INTERNA EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE ESTADO

La energía interna es una función extensiva que dependerá de la masa del sistema y del estado del sistema, determinado por los valores de las variables extensivas de estado. Por lo tanto se puede expresar E como

$$E = f(P, T, n_i)$$

Donde los n_i corresponden al número de moles de todas las sustancias o componentes que forman al sistema en cada una de sus fases

El cambio en el valor de E , se puede expresar en función de las variaciones que sufre cada una de estas variables de estado.

$$\partial \mathbf{E} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{P}, \mathbf{n}_i} \partial \mathbf{T} + \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{P}} \right)_{\mathbf{T}, \mathbf{n}_i} \partial \mathbf{P} + \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{n}_i} \right)_{\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{n}_j} \partial \mathbf{n}_i$$

La ecuación, proporciona el diferencial exacto de la energía en términos de las diferenciales de las variables de estado (T y P en este caso) y de los números de moles de los distintos componentes

Los n_i corresponden a cada uno de los componentes en todas las fases presente. Por ejemplo si se tiene agua líquida, y agua gas, se tendrá que

$$E = f(P, T, n_{\text{agua}}, n_{\text{vapor}})$$

Como la energía interna es una propiedad extensiva, su valor total en un sistema formado por varias fases, puede ser obtenido sumando la energía interna de cada una de las fases

$$E = E_{\text{agua}} + E_{\text{vapor}}$$

Y por tanto
$$\partial E = \partial E_{\text{agua}} + \partial E_{\text{vapor}}$$

Donde por ejemplo, ∂E_{agua} dependerá de la variación de P, la variación de T y de la variación del número de moles de la fase líquida

En un sistema cerrado y de una sola fase la energía se puede expresar como

$$E = f(P, T, V, C_i)$$

E siempre se puede expresar en función de variables intensivas y al menos una variable extensiva

En general, se tendrá una ecuación de estado que relacione las variables de estado y el número de variables a fijar será menor que el que se indica en la ecuación. En sistemas cerrados de una sola fase, es suficiente fijar V , T y la composición, C , para que el valor de la energía interna quede unívocamente determinado

$$E = f(T, V, C_i)$$

Si no ocurren reacciones químicas y el sistema es cerrado, la composición es constante y la diferencial total de la energía interna puede expresarse como:

$$\partial E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \partial T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \partial V$$

TRANSFORMACIONES A VOLUMEN CONSTANTE

La ecuación

$$\partial E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \partial T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \partial V$$

da la variación de energía en sistemas cerrados de una fase y de composición constante está dada por la ecuación anterior, además

$$\partial E = \delta Q - \delta W$$

donde δQ y δW son cantidades pequeñas de calor y de trabajo intercambiados con el medioambiente. Como Q y W no son propiedades del sistema, no pueden ser expresadas en función de las variables de estado y dependen del camino

Si se está en presencia de una transformación a V constante, las relaciones anteriores se pueden escribir como

$$\partial \mathbf{E} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial T} \right)_V \partial T$$

y

$$\partial \mathbf{E} = (\delta \mathbf{Q})_V - (\delta \mathbf{W})_V$$

El trabajo $\delta \mathbf{W}$ puede dividirse en dos partes: un trabajo de expansión ($P_{ext} \partial \mathcal{V}$) y el trabajo de otro tipo llamado trabajo útil y que representamos por $\delta \mathbf{W}'$. Este trabajo útil será casi exclusivamente trabajo eléctrico y es fundamental en el análisis termodinámico de una pila o en los procesos de electrolisis. Tendremos, por lo tanto que

$$\delta \mathbf{W} = P_{ext} \partial \mathbf{V} + \delta \mathbf{W}'$$

Reemplazando en la ecuación

$$\partial \mathbf{E} = (\delta \mathbf{Q})_V - (\delta \mathbf{W})_V$$

$$\partial \mathbf{E} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial T} \right)_V \partial T = (\delta \mathbf{Q})_V - \delta \mathbf{W}'$$

Para aquellos procesos que ocurren sin intercambio de trabajo útil con el medioambiente ($\delta \mathbf{W}' = 0$) se tendrá que

$$\partial \mathbf{E} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial T} \right)_V \partial T = (\delta \mathbf{Q})_V = c_v m \partial T$$

Donde c_v es el calor específico a volumen constante y m es la masa del sistema.

El calor específico a volumen constante, c_v puede ser por tanto definido como

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

ENERGÍA INTERNA DE UN SISTEMA CERRADO DE COMPOSICIÓN CONSTANTE

La expresión diferencial de la energía interna, ∂E , se da en general para un mol de sistema. En estas condiciones se tiene que

$$\partial E = C_V \partial T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \partial V$$

Donde C_V es la capacidad calórica molar a volumen constante de la sustancia considerada

El primer término de la ecuación dice cuanto varía la energía cinética total por aumento de un grado en la temperatura. El segundo término mide la variación de energía potencial asociada al cambio de volumen.

CASO DEL GAS IDEAL

En el gas ideal no existen fuerzas entre las moléculas y, por lo tanto, la energía potencial puede ser considerada como nula, independientemente de la distancia que separa las moléculas. Por lo tanto, $(\partial E/\partial V)_T$ es cero y *para todo proceso de un gas ideal se tiene que*

$$\partial E = C_V \partial T$$

Para el gas real, como existen fuerzas atractivas, se tiene que la energía potencial aumenta al alejar las moléculas. Esto implica que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T > 0$$

PROCESOS ISOTÉRMICOS DE UN GAS IDEAL

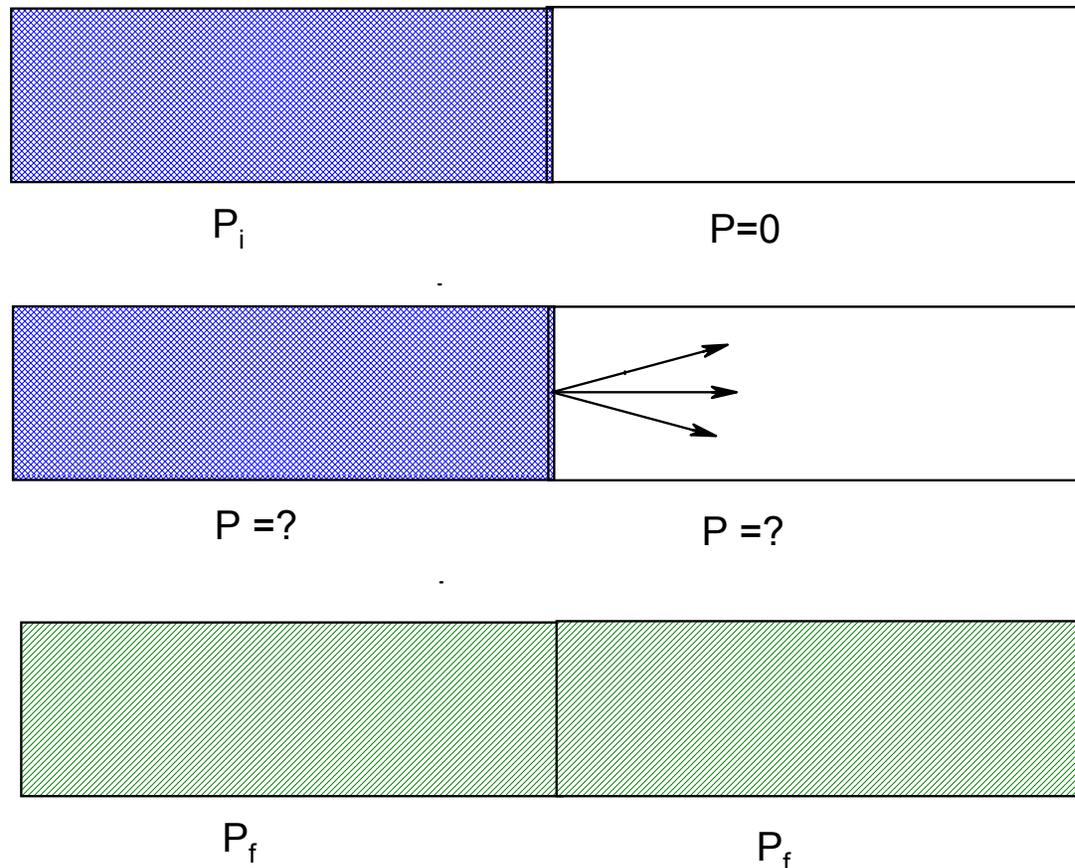
Para un gas ideal, la energía interna es solo función de la temperatura. Es decir, si no hay cambio de temperatura

$$\Delta E = 0$$

En este caso, tendremos que $Q = W$. Si no hay trabajo útil, el único trabajo es el de expansión y se obtiene para el calor, que

$$Q = W = \int_{\text{camino}} P_{\text{externa}} \partial V$$

Un mol de gas ideal inicialmente a $P = 1$ atm en un volumen de 20 L y calculemos Q y W , cuando el gas pasa a un estado final tal que $P = 0,5$ atm y $V = 40$ L, manteniendo la temperatura constante (300 K). Independientemente del proceso, la energía permanece constante ($\Delta E = 0$). Los valores de Q y W dependerán de cómo se realice el proceso



Expansión contra el vacío

Este proceso corresponde a la expansión de un gas hacia un recipiente vacío. La expansión ocurre cuando se conectan ambos recipientes. Es evidente que en este sistema no hay trabajo contra la presión externa. El W es cero y, por lo tanto de la ecuación

$$Q = W = \int_{\text{camino}} P_{\text{externa}} \partial V$$

el calor es también cero. Es decir, el proceso ocurre sin intercambio de Q y sin intercambio de W

Expansión contra una presión externa constante igual a la presión final

El trabajo en este caso es:

$$W = P_{\text{externa}} (V_f - V_i)$$

$$W = 0,5 (40 - 20) \text{ atm L}$$

$$W = 10 \text{ atm L y}$$

$$Q = 10 \text{ atm L}$$

Expansión reversible:

Como se supone reversibilidad, la P_{ext} es igual a la presión del gas (P) y por lo tanto

$$W = \int P \partial V = RT \int \frac{\partial V}{V} = \int \partial \ln V = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$W = 0.082 \times 300 \ln 2 \quad \text{atm L}$$

$$W = 17,05 \quad \text{atm L}$$

$$Q = 17,05 \quad \text{atm L}$$

Comparando los valores del trabajo asociado a los tres caminos considerados, se observa que el trabajo reversible es el mayor trabajo que el gas puede entregar durante su expansión. Por lo tanto, es también por el camino reversible que el sistema recibirá del medio la mayor cantidad de calor. Por un razonamiento similar, puede mostrarse que en una compresión, el W que el medio ambiente debe entregar al sistema es mínimo cuando el proceso ocurre en forma reversible

PROCESOS ADIABÁTICOS

En un proceso adiabático, $Q = 0$. En este caso

$$\Delta E = -W$$

el cambio de energía interna está determinado sólo por el trabajo. Si el sistema recibe trabajo su energía interna aumenta. Si el sistema entrega trabajo la energía interna disminuye. Cuando un sistema recibe trabajo en forma adiabática, puede aumentar la energía potencial y/o la energía cinética (y por lo tanto su temperatura).

En el caso del gas ideal todo el trabajo se transforma en energía cinética

$$\Delta E = -W = C_V \partial T$$

$$-P\partial V = C_V\partial T \quad -\frac{RT}{V}\partial V = C_V\partial T$$

$$-\int \frac{R}{V}\partial V = C_V \int \frac{\partial T}{T}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_P - C_V}{C_V}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_P}{C_V} - 1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

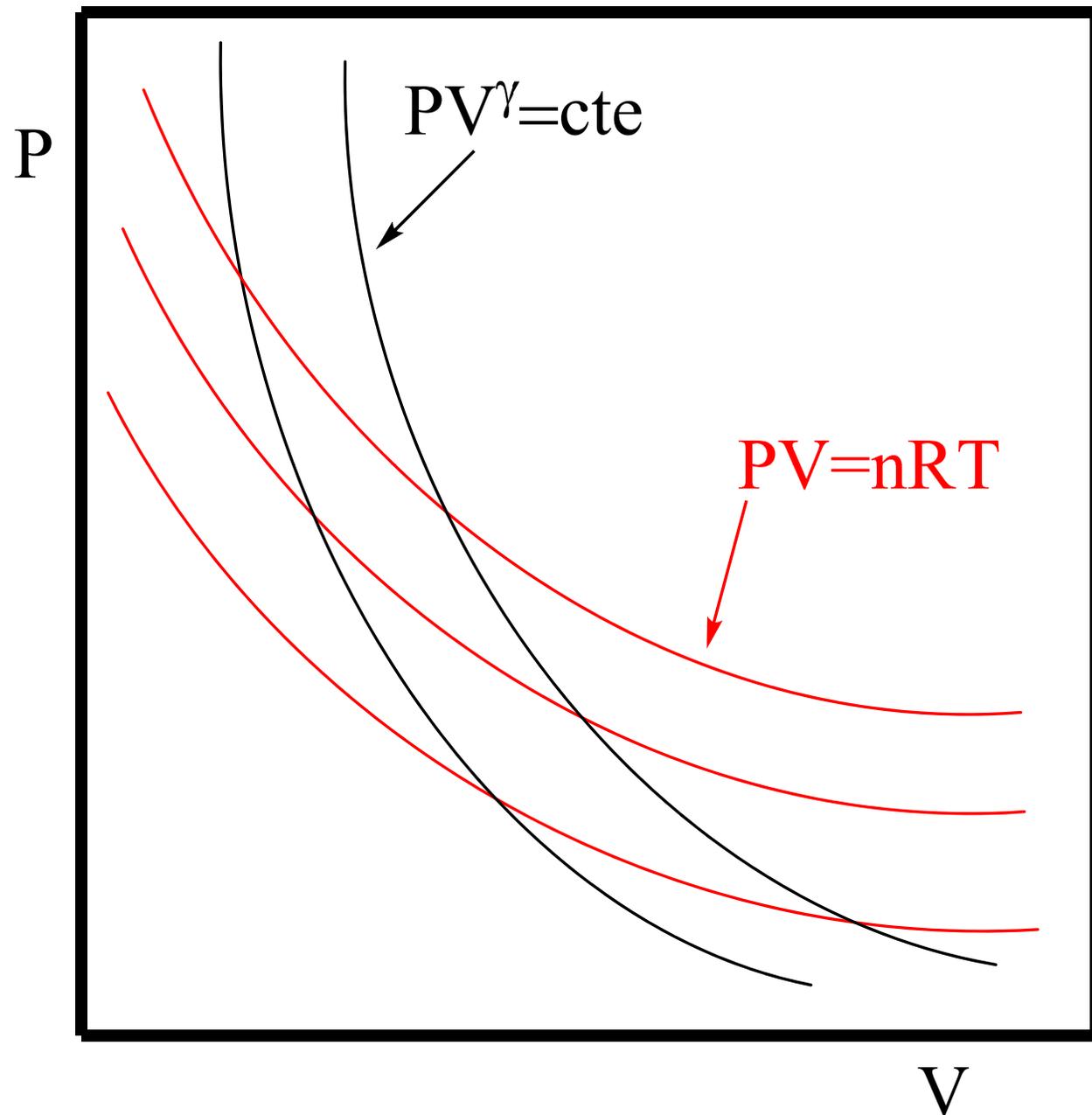
De donde es fácil demostrar que:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_2$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - \gamma}$$



CAMBIOS DE ESTADO A PRESIÓN CONSTANTE. LA ENTALPÍA.

Para todo cambio de estado

$$\partial E = \partial Q - P_{\text{ext}} \partial V - \delta W'$$

Para aquellos procesos en que durante todo el camino existe equilibrio mecánico entre la presión del sistema P y la presión que sobre él ejerce el medio ambiente (P_{ext})

$$\partial E = \partial Q - P \partial V - \delta W'$$

Si el proceso ocurre a presión constante

$$\partial(E + PV) = \partial Q_P - \delta W'$$

El valor de $(E + PV)$ sólo depende del estado del sistema, por lo tanto, es una función de estado. Esta función de estado se denomina ENTALPIA (H) y está definida por

$$**H = E + PV**$$

En procesos a presión constante:

$$(\partial H)_P = (\delta Q)_P - \delta W'$$

En todo proceso a presión constante, el calor intercambiado menos el trabajo útil es igual a la variación de entalpía

Como la entalpía es una función del estado del sistema, su variación sólo depende del estado inicial y final y no del camino. Por lo tanto, para todos los caminos a presión constante se cumple la relación

$$(\partial H)_P = (\delta Q)_P - \delta W'$$

Si además no hay trabajo útil, tendremos que *el calor intercambiado no depende del camino*

Reacciones en una pila. Supongamos una pila en la que ocurre una reacción a P constante. El valor de ΔH sólo depende de la reacción y no de cómo hacemos funcionar la pila.

Lo que sí va a variar es el trabajo eléctrico que la pila entrega. La ecuación indica que el trabajo que se puede extraer de la pila disminuye a medida que aumenta el calor que ella genera

$$(\partial H)_P = (\delta Q)_P - \delta W'$$

Supongamos una reacción química que ocurre a P y T constante sin trabajo útil.

En este caso, $\Delta H = Q$

- Una reacción es endotérmica cuando aumenta la entalpía del sistema. $Q > 0$, el sistema recibe calor.
 - Una reacción es exotérmica cuando disminuye la entalpía del sistema. $Q < 0$, el sistema entrega calor.
- Cuando ocurre una reacción química a presión constante, el calor intercambiado es independiente del camino que siga la reacción. O sea, el Q total será el mismo si el proceso ocurre en una etapa o pasando por una serie de intermediarios.

Ley de Hess (1840)

LA ENTALPIA COMO FUNCIÓN DE ESTADO

La entalpia (H) es una función de estado extensiva que puede ser expresada en términos de variables intensivas y al menos una propiedad extensiva. Por ejemplo

$$H = f(P, T, C, masa)$$

Si consideramos un sistema formado por una sola fase cuya masa y composición permanecen constantes

$$H = f(P, T)$$

$$\partial H = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \partial P + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \partial T$$

Para procesos a presión constante

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

Si no hay trabajo útil

$$\partial H_P = (\delta Q)_P = m c_P \partial T$$

Donde c_P es el calor específico a presión constante.

Si se tiene un mol de materia

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad \text{definición termodinámica de la capacidad calórica molar a presión constante.}$$

Luego, la ecuación

$$\partial H = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \partial P + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \partial T$$

Puede escribirse como:

$$\partial H = C_P \partial T + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \partial P$$

La ecuación anterior sólo requiere que la masa y la composición sean constantes. C_P es una propiedad de estado intensiva del sistema y , por lo tanto, es independiente de que exista trabajo útil o no. ***Pero sólo si no existe trabajo útil se tendrá que***

$$(\delta Q)_p = C_P \partial T$$

DIFERENCIA ENTRE C_p y C_v

Trataremos de establecer la relación existente entre la capacidad calórica molar a presión constante y a volumen constante

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial (E + PV)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

Además
$$\partial E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \partial T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \partial V$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Reemplazando en
$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

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

En esta ecuación se puede ver que:

- a) el primer término del segundo miembro mide la variación de energía potencial ocasionada por aumento de volumen cuando la temperatura aumenta en un grado, y
- b) el segundo término mide el trabajo entregado a presión constante por la expansión asociada a un aumento de un grado de temperatura. Estos dos efectos están incluidos en el C_P y son los responsables de que, en general, el C_P sea mayor que el C_V

La ecuación aplicada a los gases ideales conduce a

$$C_P - C_V = R$$

COEFICIENTES DE EXPANSIÓN ISOTÉRMICA Y COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA

Supongamos que queremos evaluar los cambios de Presión para una sustancia distinta de un gas, por ejemplo un sólido o un líquido:

$$\partial P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \partial T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \partial V$$

Que se hace en el laboratorio para medir estas cantidades?

Si usamos la regla de la cadena:

$$-1 = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\beta}{\kappa}$$

Donde

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{coeficiente de dilatación térmica volumétrica}$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{coeficiente de compresibilidad isotérmica}$$

Además:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa V}$$

Luego la diferencial total de la presión es

$$\partial P = \frac{\beta}{\kappa} \partial T - \frac{1}{\kappa V} \partial V$$

Como están relacionados C_P y C_V para cualquier sustancia?

Anteriormente demostramos que:

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

Por otra parte se puede demostrar que :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

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

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\kappa V}$$

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 = T \frac{1}{\kappa V} \beta^2 V^2 = \frac{T \beta^2 V}{\kappa}$$

VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA CON LA PRESIÓN A T CONSTANTE

La definición de entalpía establece que:

$$H = E + PV$$

$$\partial H = \partial E + P\partial V + V\partial P$$

$$C_P\partial T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \partial P = C_V\partial T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \partial V + P\partial V + V\partial P$$

Luego en procesos isotérmicos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \partial P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \partial V + P\partial V + V\partial P$$

Dividiendo por ∂P a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

Pero:
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Reemplazando en la ecuación anterior:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\beta V = V(1 - T\beta)$$

De donde es obvio que para gases ideales

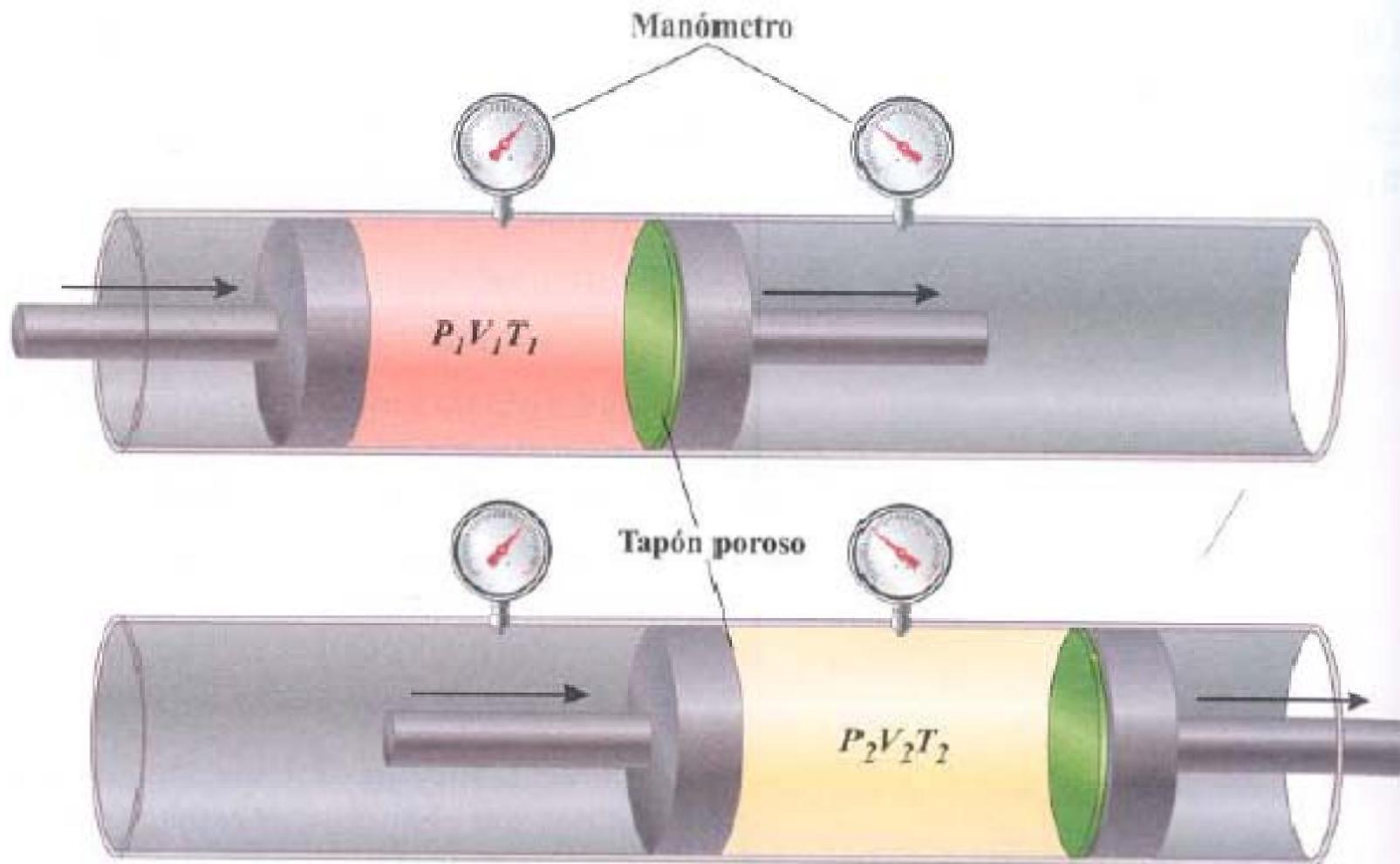
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

Experimento de Joule –Thompson

La experiencia nos muestra que si abrimos la válvula de un cilindro de gas que contiene nitrógeno comprimido, el cilindro se enfría e incluso se forma hielo en el entorno de la válvula.

Si se hace lo mismo con un cilindro que contenga hidrógeno se podría observar que aumenta la temperatura con el potencial riesgo de explosión

A que se deben estas diferencias? Para explicarlas vamos a considerar el experimento de Joule Thompson:



El gas fluye desde un cilindro a alta presión a la izquierda hasta un cilindro a baja presión a la derecha a través de un tapón poroso de un tubo aislado. Los pistones se mueven para mantener la presión inalterada en cada región hasta que todo el gas se ha transferido a la región de la derecha del tapón poroso. Si se usa N_2 en el proceso de expansión, ($P_1 > P_2$) se encuentra que $T_2 < T_1$, en otras palabras, el gas se enfría cuando se expande. ¿Cuál es el origen de este efecto?

Consideremos una cantidad de gas igual al volumen V_1 que pasa a través del aparato de izquierda a derecha. El trabajo total en este proceso es la suma del trabajo llevado a cabo por el movimiento de los pistones en cada cara del tapón separadamente:

$$W = W_{izq} + W_{der} = -\int_{V_1}^0 P_1 \partial V - \int_0^{V_2} P_2 \partial V = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

Como el tubo está aislado, $Q = 0$ y

$$\Delta E = E_2 - E_1 = W = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1$$

Conclusión: la entalpía es constante en la expansión, esto es la expansión es isoentálpica.

Para las condiciones del experimento usando N₂, tanto ∂T como ∂P son negativos, de forma que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H > 0$$

El valor límite de $\Delta T/\Delta P$ cuando ΔP tiende a cero determinado experimentalmente en el experimento de Joule-Thompson se conoce como coeficiente de Joule-Thompson

$$\mu_{J-T} = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

A partir de los valores experimentales de μ_{J-T} se puede calcular para un proceso isoentálpico:

$$\partial H = C_P \partial T + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \partial P$$

Dividiendo por ∂P y poniendo la condición de isoentalpicidad ($\partial H = 0$)

$$0 = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -C_P \mu_{J-T}$$

Lo más relevante es que μ_{J-T} no es cero para gases reales, luego la dependencia de H con la presión no se puede despreciar en un proceso de expansión o compresión en que el cambio de presión es grande. Además se observa que $(\partial H/\partial P)_T$ puede ser positivo o negativo dependiendo del valor de μ_{J-T} . Para un gas ideal el coeficiente de Joule-Thompson es cero (demostrar) y para un gas de Van der Waals en el límite de presión cero

También:

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_P} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$$

es fácilmente calculable

$$-C_P \mu_{J-T} = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V$$

TRATAMIENTO TERMODINÁMICO DE LOS CALORES ASOCIADOS A CAMBIOS DE FASE Y A REACCIONES QUÍMICAS

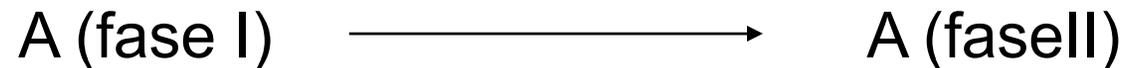
La expresión

$$(\partial H)_P = (\delta Q)_P - \delta W'$$

Permite asignarle un significado termodinámico a los intercambios de calor asociados a los cambios de fase (calores latentes) y a las reacciones químicas (calores de reacción)

Calores asociados a cambios de fase

Sea un cambio de fase que ocurre a presión y temperatura constantes, sin intercambio de trabajo útil ($W' = 0$).



La variación de entalpía asociada al proceso será, la entalpía final menos la entalpía inicial

$$\Delta H = H (\textit{fase II}) - H (\textit{fase I})$$

como el trabajo útil es cero

$$Q_P = H (\textit{fase II}) - H (\textit{fase I})$$

el calor de fusión del hielo, cuando el proceso ocurre a P y T constantes, es igual a la diferencia entre la entalpía del agua y la entalpía del hielo

$$Q_{\text{fusión}} = H_{\text{agua}} - H_{\text{hielo}} = \Delta H_{\text{fusión}}$$

¿Cuáles son las ventajas de asociar los calores latentes al cambio de una función de estado, como la entalpía?

i) El calor asociado al proceso inverso debe ser igual en magnitud, pero de signo contrario, que el calor asociado al proceso directo (medido a la misma P y T). Así, el pasaje de agua líquida a hielo (calor de solidificación) será

$$Q_{\text{solidificación}} = - Q_{\text{fusión}}$$

ii) El calor intercambiado sólo depende del estado inicial y final y no del camino

iii) Podemos obtener una expresión para la variación del calor asociado al cambio de fase con la temperatura a partir de la variación de la entalpía con la temperatura

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

Si se deriva la ecuación $Q_{\text{fusión}} = H_{\text{agua}} - H_{\text{hielo}} = \Delta H_{\text{fusión}}$ con respecto a la temperatura a P constante

$$\left(\frac{\partial Q_{\text{fusión}}}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial H_{\text{agua}} - \partial H_{\text{hielo}}}{\partial T}\right) = (C_P)_{\text{agua}} - (C_P)_{\text{hielo}}$$

Si definimos la variación de los calores molares asociados al cambio de fase como ΔC_P

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \Delta C_P$$

que permite, por integración, calcular los calores asociados al cambio de fase a toda T partiendo del calor a una dada temperatura si se conocen los CP de cada una de las fases. Por ejemplo, si se conoce el calor intercambiado a la temperatura T_1 (Q_1) se puede conocer el calor intercambiado a la temperatura T_2 (Q_2) mediante

$$Q_2 = Q_1 + \int \Delta C_P \partial T$$

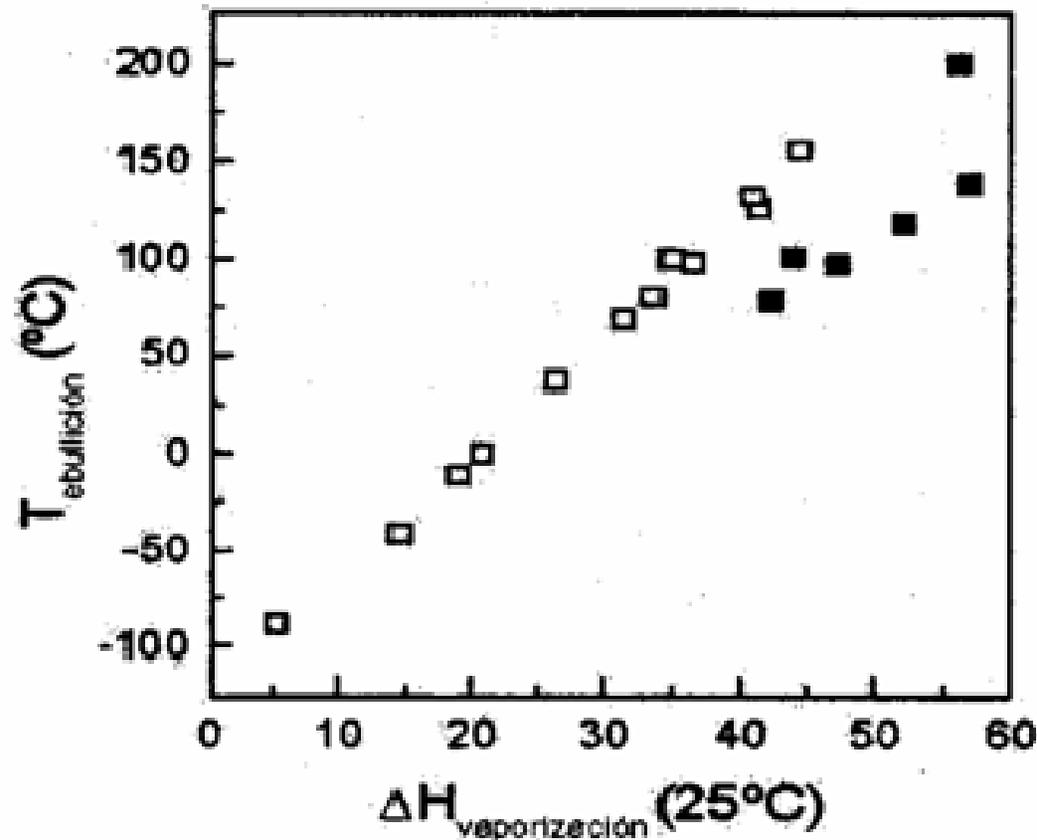
Si se puede suponer que ΔC_P no depende de T , esto se reduce a

$$Q_2 = Q_1 + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

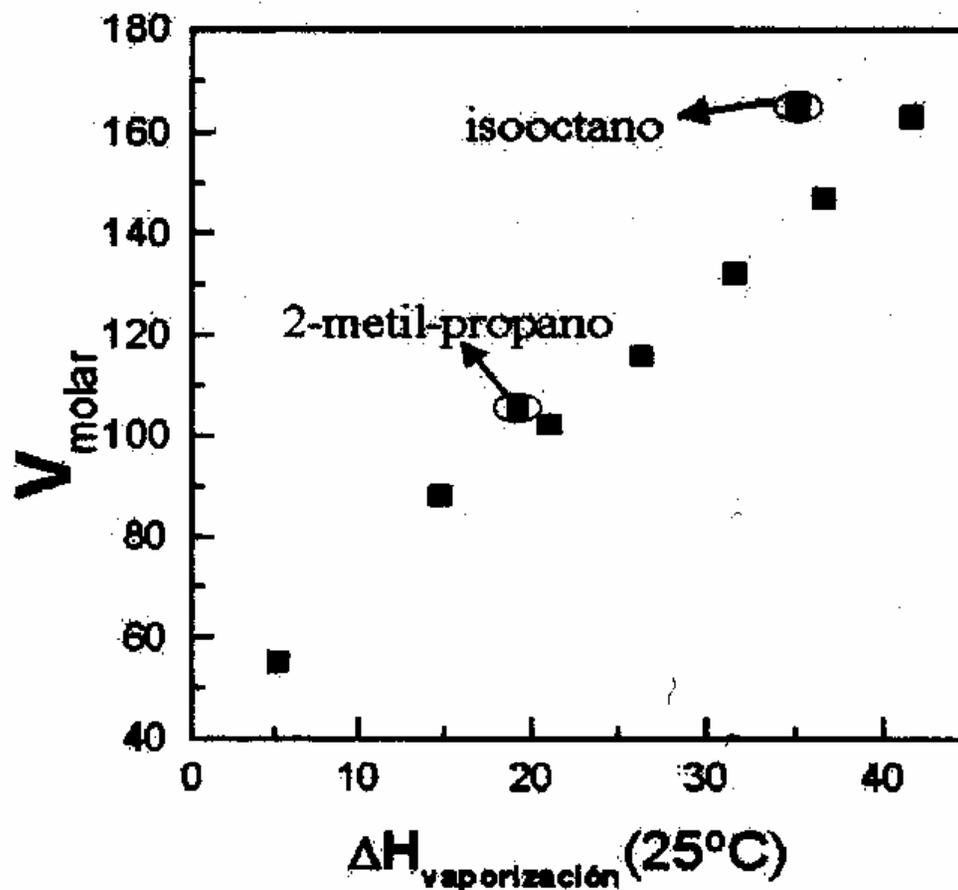
O bien
$$\Delta H_2(c.f.) = \Delta H_1(c.f.) + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

Calores de vaporización (en kJ/mol) para distintos líquidos.					
Molécula	T/°C	V _{molar} /mL	ΔH^*_{vap}	$\Delta H^{**}_{\text{vap}}$	$\Delta H^{**}_{\text{vap}}/V_{\text{molar}}$
etano	-88,6	55	14,7	5,2	0,09
propano	-42,1	88	19,0	14,8	0,17
butano	-0,5	102	22,4	21	0,20
pentano	36,1	116	25,8	26,4	0,23
hexano	68,7	132	28,8	31,6	0,24
heptano	98,05	147	31,8	36,6	0,25
octano	126	163	34,4	41,5	0,25
2-metilpropano	-11,7	105	21,3	19,2	0,18
isooctano	99,2	165	30,8	35,1	0,21
benceno	80	88.8	30,7	33,8	0,38
clorobenceno	131,7	102	35,2	41	0,40
bromobenceno	156	104	-	44,5	0,43
acetonitrilo	81,6	52	29,8	32,9	0,63
n-metilformamida	199	59	-	56,2	0,95
etanol	78,3	58	38,6	42,3	0,73
propanol	97,2	75	41,4	47,4	0,63
butanol	117,7	91.5	43,3	52,3	0,57
Pentanol	138	109	44,4	57	0,52
agua	100	18	40,6	44	2,44
*Entalpías de vaporización medidas a la temperatura normal de ebullición					
**Entalpías de vaporización estimadas a 25° y a la presión de equilibrio					

Existe una estrecha correlación entre las temperaturas normales de ebullición y los calores de vaporización, en particular, si estos se determinan a una misma temperatura



Si se comparan los valores de las entalpías de vaporización para los distintos compuestos, puede concluirse que para un tipo de compuesto, las entalpías de vaporización aumentan con el tamaño de la molécula.



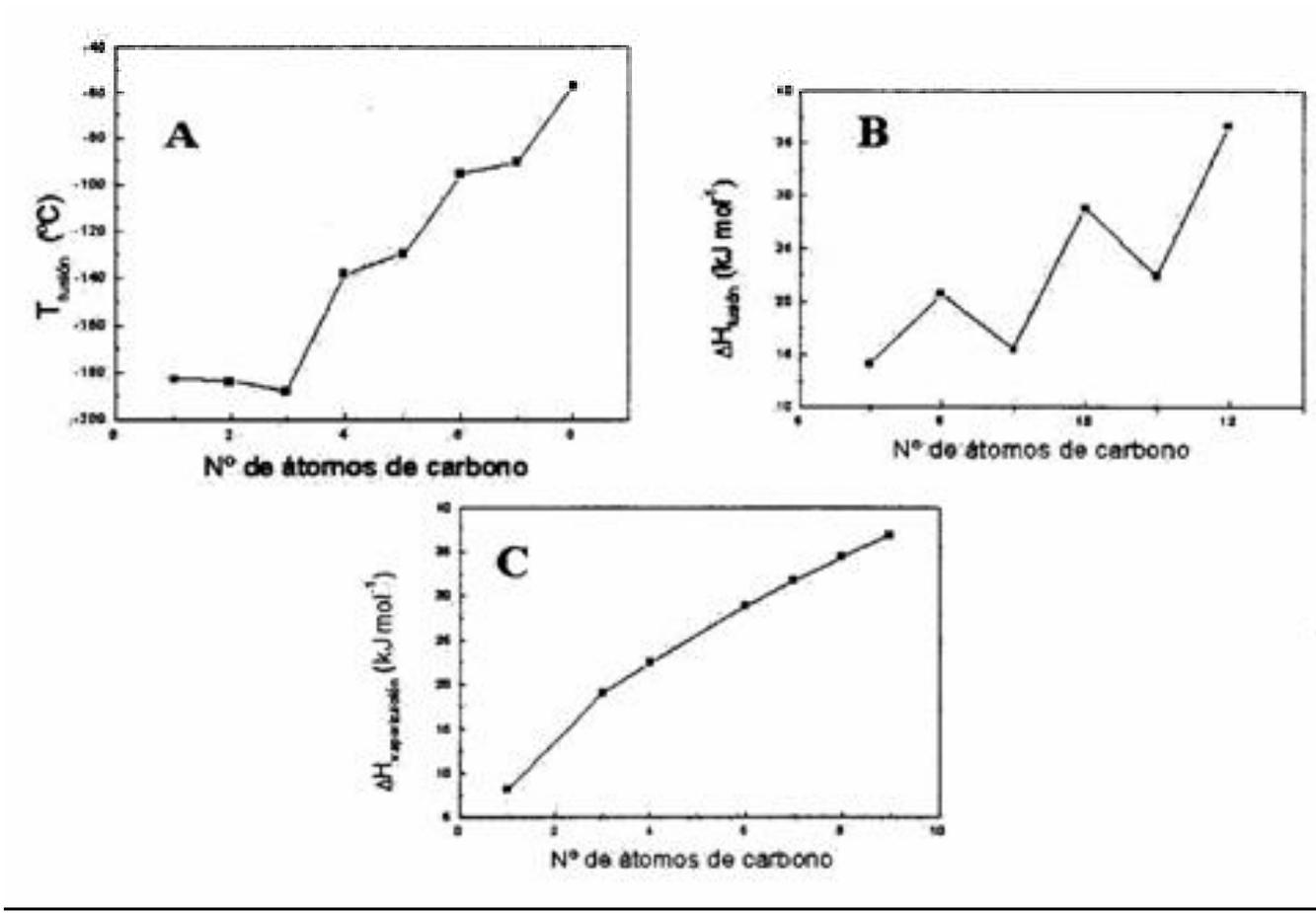
Un parámetro que caracteriza la magnitud de las fuerzas de interacción por unidad de ρ_H) definido como:

$$\rho_H = \left[\frac{(\Delta H_{\text{vaporización}} - RT)}{V^0} \right]^{0,5}$$

El cuadrado del parámetro de Hildebrand, corresponde a la energía necesaria para separar las moléculas del líquido formando una cavidad de tamaño unitario

Compuesto	T de Fusión/°C	$\Delta H_{\text{Fusión}}/\text{KJ mol}^{-1}$
n-octano	-57	20,65
3-metilheptano	-120,5	11,4
p-xileno	13,2	16,81
m-xileno	-47,8	11,55
Naftaleno	80,2	19,06
2-metilnaftaleno	34,4	12,0

Los compuestos más simétricos (naftaleno, p-xileno y n-octano) tienen calores de fusión y temperaturas de fusión considerablemente mayores que las que presentan compuestos similares pero de menor simetría

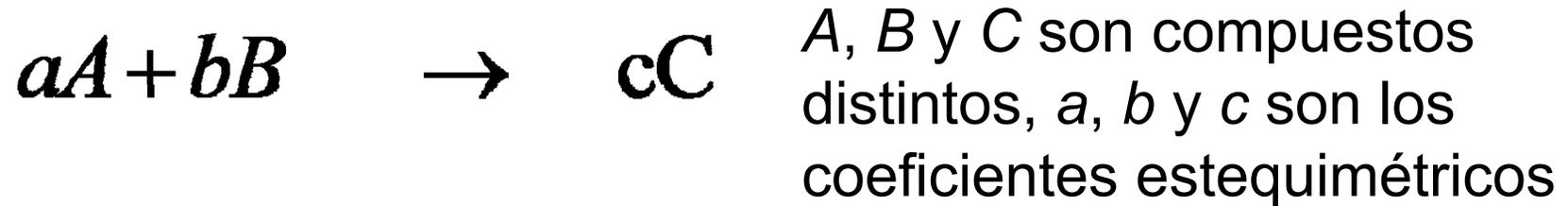


relación entre el ordenamiento del sólido y el calor y la temperatura de fusión para hidrocarburos alifáticos lineales

La dependencia de las temperaturas de fusión y de los calores de fusión no es monótona sino que presenta una estructura de serrucho, con los hidrocarburos de número par de carbonos ubicados en la parte alta del serrucho y los de número impar en la parte baja. Esta alternancia se explica en base a las consideraciones geométricas que muestran que el ordenamiento en el sólido es mucho más estable cuando el compuesto tiene número par de átomos de carbono. La alternancia no se presenta cuando se analizan los calores de vaporización lo que confirma que los efectos en el sólido son debido a la alternancia en las características de este

Calores de Reacción

Si una reacción química se representa por:



El calor asociado al proceso a T y P constante y sin trabajo útil, será igual al cambio de entalpía del sistema

$$Q_P = \Delta H_R = H_{final} - H_{inicial} = cH_C^0 - (aH_A^0 + bH_B^0)$$

La entalpía de reacción (ΔH_R) es la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reaccionantes y los H^0_i son las entalpías molares de los componentes i puros, lo que indica que para una mezcla de compuestos puros, la entalpía total es la suma de las entalpías de cada compuesto.

Las entalpías de reaccionantes y productos se encuentran tabuladas a una temperatura de referencia (25 °C) y a una atmósfera de presión. Sin embargo dado que las entalpías son arbitrarias (involucran energías potenciales y por lo tanto dependen del cero de energía) se debe especificar cual es el cero de energía de referencia. Se debe considerar que aunque las entalpías son arbitrarias, los cambios de entalpía son asociables a una magnitud medible (Q_p) y por lo tanto deben tener un valor único. La escala que se usa para asignarles valores a las entalpías de los compuestos es la basada en los “calores de formación”. Las entalpías basadas en esta escala convencional, se denominan “entalpías de formación estándar”

En esta escala:

- A todas las sustancias elementales, en su estado más estable, se les asigna el valor cero de entalpía, a 25 °C y 1 atm, y por lo tanto tienen $H^0 = 0$:

Carbono grafito (sólido)

He (gas)

O₂ (gas)

Br₂ (líquido)

Hg (líquido)

I₂ (sólido)

S (cristalino, rómbico)

- La entalpía de formación estándar de cualquier compuesto es igual a la entalpía asociada al proceso de su formación a 25 °C y 1 atm, partiendo de las sustancias elementales en su estado estable

Por ejemplo para la reacción



$$Q_P = \Delta H_R = H_{CO_2}^0 - H_{\textit{Grafito}}^0 - H_{O_2}^0 = H_{CO_2}^0$$

Ya que las entalpías del carbono y del oxígeno son cero

En general se encuentra que el proceso de formación de un compuesto a partir de los elementos no es sencillo de hacer en forma cuantitativa y sin que ocurran reacciones paralelas, por tanto se emplean otros calores (como el calor de combustión) para determinar el calor de formación de un compuesto dado.

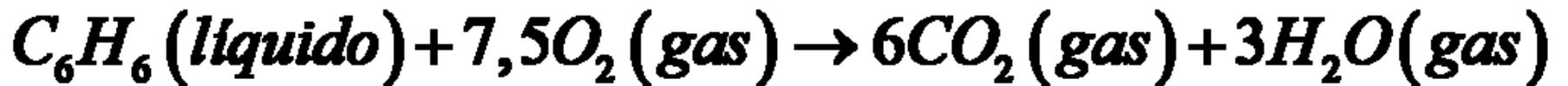
Para obtener el calor de formación del benceno, se tienen al menos dos alternativas:

Medir al calor de reacción asociado a la formación del benceno líquido a partir de carbono grafito e hidrógeno gas:



difícil de realizar experimentalmente

Medir al calor de combustión del benceno. En este caso, si se combustiona benceno con exceso de oxígeno, tendremos la reacción:



Rápida, total y sin (o con mínima) formación de productos laterales.

El calor de combustión puede ser medido en una bomba calorimétrica y se relaciona con las entalpías de formación de reaccionantes y productos

$$Q_P = \Delta H_R = 6H_{CO_2}^0 + 3H_{H_2O}^0 - \left(H_{Benceno}^0 + 7,5H_{O_2}^0 \right)$$

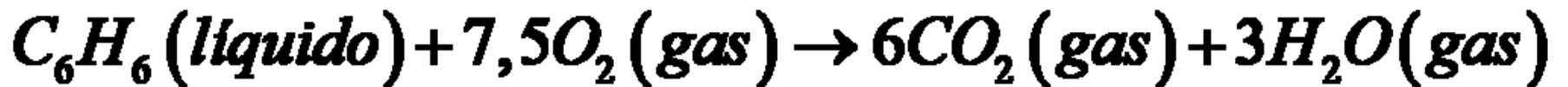
Como $H^0(O_2) = 0$, si se conocen los calores de formación del CO_2 y del H_2O , se puede obtener el calor de formación del benceno

Compuesto	$H^0/\text{KJ mol}^{-1}$	Compuesto	$H^0/\text{KJ mol}^{-1}$
Ozono(gas)	142,3	Etanol(líquido)	-278
Metano(gas)	-74,4	Acetaldehído(líquido)	-192
Etano(gas)	-83,8	Ácido acético(líquido)	-485
Etileno(gas)	52,5	CO ₂ (gas)	-393,5
Acetileno(gas)	228	CO(gas)	-110,5
n-Pentano(gas)	-146,9	H ₂ O(gas)	-241,8
2,2-dimetilpropano(gas)	-168	H ₂ O(líquido)	-285,8
Benceno(líquido)	49	H ₂ O ₂ (líquido)	-187,8
Naftaleno(sólido)	78	HCl(gas)	-92,3

El asimilar el calor de reacción a un cambio entálpico le da fundamento a la ley de Hess y permite calcular la variación del calor de reacción con la temperatura

$$\left(\frac{\partial Q_{reacción}}{\partial T} \right)_P = (\Delta C_P)_{reacción}$$

Donde $(\Delta C_P)_{reacción}$ es la diferencia entre la capacidad calórica molar de los productos y la capacidad calórica molar de los reaccionantes



$$(\Delta C_P)_{reacción} = 6(C_P)_{CO_2,gas} + 3(C_P)_{H_2O,líquido} - ((C_P)_{benceno,líquido} + 7,5(C_P)_{O_2,gas})$$

La integración de la ecuación

$$\left(\frac{\partial Q_{reacción}}{\partial T} \right)_P = (\Delta C_P)_{reacción}$$

Permite conocer el calor (el cambio entálpico) a una temperatura T_2 si se conoce el calor de reacción a otra temperatura T_1 y las capacidades calóricas de reaccionantes y productos

$$Q_2 = Q_1 + \int (\Delta C_P)_{reacción} \partial T$$

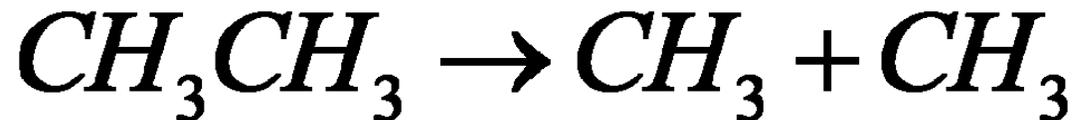
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int (\Delta C_P)_{reacción} \partial T$$

La ecuación muestra que la variación de entalpía aumenta con el aumento de temperatura cuando la capacidad calórica de los productos es mayor que la de los reaccionantes

Energías de Unión Química

Desde el punto de vista termodinámico, se denomina *Energía de Unión* o *Energía de Enlace*, al cambio de entalpía asociado a la unión (o enlace) considerado y se representa en la mayoría de los libros por la letra *D* (estado de referencia 0 K o 25 °C)

para obtener el valor de la energía de la unión C--C en el etano, se debe determinar el calor (la energía) asociada al proceso



Enlace	D/KJ mol ⁻¹	Enlace	D/KJ mol ⁻¹
H-H	436	O-O	498
H-CH ₃	438	N-N	945
H-C ₂ H ₅	423	F-F	159
H-i-C ₃ H ₇	413	Cl-Cl	243
H-t-C ₄ H ₉	403	Br-Br	193
H-CCl ₃	392	I-I	151
H-C ₆ H ₅ (benceno)	464	H-F	570
H-CH=CH ₂	465	H-Cl	432
H-C≡CH	556	H-Br	366
H-CH ₂ C ₆ H ₅	368	H-I	298
H-OH	498	H ₃ C-CH ₃	376
H-OOH	369	HO-OH	213
H-SH	382	^t C ₄ H ₉ O-O ^t C ₄ H ₉	159
H-NO ₂	328	^t C ₄ H ₉ N-N ^t C ₄ H ₉	182