

**REPASO**

$$E_T = U + E_P + E_C$$

---

**Energía Interna**, (U), es la parte de la energía total que resulta de la contribución de la energía que poseen cada una de las partículas (atómicas y subatómicas) que conforman el sistema y que está asociada al movimiento y posiciones relativas de dichas partículas.

**Energía Externa**, es la parte de la energía total que no es energía interna. Depende de la posición y movimiento global del sistema y sus partes, y se puede dividir en dos tipos:

**Energía Potencial**, ( $E_P$ ), relacionada a la posición en un campo de fuerzas (masas en campo gravitatorio, carga eléctrica en un campo eléctrico o electromagnético, etc.)

**Energía Cinética**, ( $E_C$ ), relacionada a la velocidad de desplazamiento de masas respecto a ejes de referencia.

# Energía Interna

---

**Energía Interna**, (U), es la parte de la energía total que resulta de la contribución de la energía que poseen cada una de las partículas (atómicas y subatómicas) que conforman el sistema y que está asociada al movimiento y posiciones relativas de dichas partículas.

Si el sistema es homogéneo (una sustancia, una fase) y está en equilibrio interno, podemos referirnos a la energía interna específica (u) que es la energía interna por unidad de masa.

$$U = m \cdot u \quad (\text{donde } m \text{ es la masa del sistema})$$

La energía interna específica es una función de estado, esto es, para una sustancia dada en una fase dada, la energía interna queda determinada fijando dos de las siguientes: T (temperatura), P (presión), v (volumen específico)

Por ejemplo,  $u = u(T, v)$

# Entalpía

---

Se define la entalpía, propiedad del sistema, según:

$$H = U + PV$$

Es una medida de la cantidad de energía que el sistema puede intercambiar con su entorno.

Si el sistema es homogéneo (una sustancia, una fase) y está en equilibrio interno, podemos referirnos a la entalpía específica ( $h$ ) que es la entalpía por unidad de masa.

$$H = m h \quad (\text{donde } m \text{ es la masa del sistema})$$

$$h = u + P v$$

$h$  es función de estado. Para una sustancia dada en una fase dada,  $h$  queda determinada fijando dos de las siguientes:  $T$  (temperatura),  $P$  (presión),  $v$  (volumen específico)

Por ejemplo,  $h = h(T, P)$

# Energía Externa

---

## Energía potencial (gravitatoria)

para un cuerpo rígido...

$$E_p = M g z$$

donde: M – masa del cuerpo

g – aceleración de la gravedad

z – altura respecto a un origen

## Energía cinética

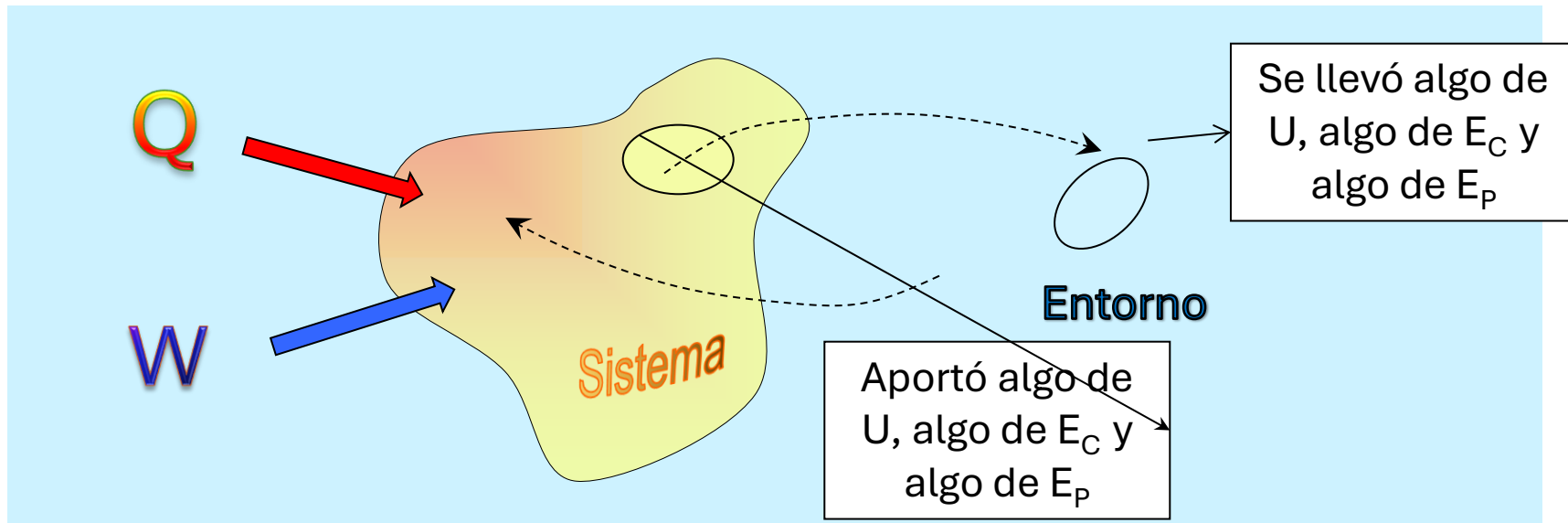
para un cuerpo rígido...

$$E_c = \frac{1}{2} M v^2$$

donde: M – masa del cuerpo

v – velocidad del sistema

# Intercambio de Energía con el Entorno

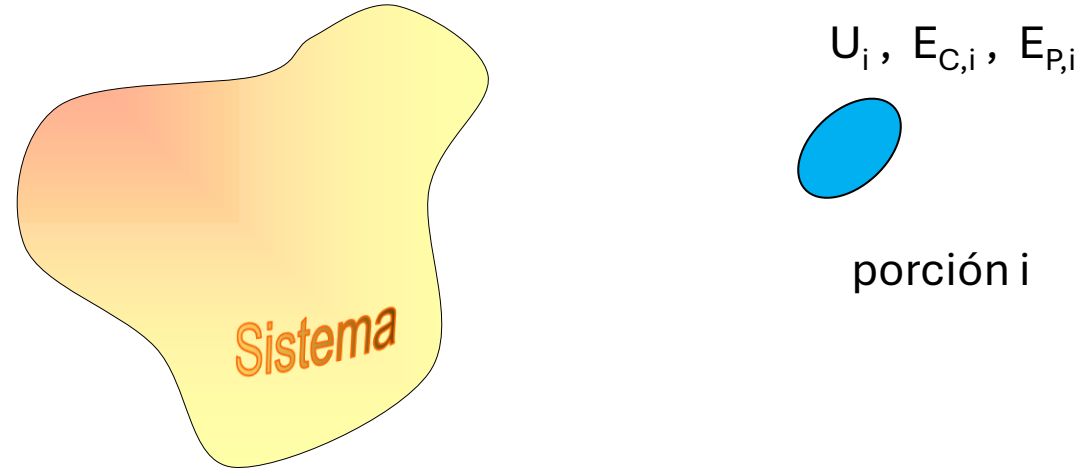


Existen dos formas de intercambio de energía con el entorno:

- Energía interna y externa que transporta la masa intercambiada con el entorno.
- Energía que se transfiere por las fronteras del sistema (energías en tránsito) :  
Calor , Trabajo

# Energía que transporta la masa intercambiada

---



Energía interna y externa que transporta cada porción de masa intercambiada con el entorno,  $E_i = U_i + E_{C,i} + E_{P,i}$

o bien,  $E_i = M_i u_i + \frac{1}{2} M_i v_i^2 + M_i g z_i = M_i (u_i + \frac{1}{2} v_i^2 + g z_i)$

Y si son varias porciones o corrientes que entran y salen,

$$E_{\text{ingresada}} = \sum M_i (u_i + \frac{1}{2} v_i^2 + g z_i) - \sum M_j (u_j + \frac{1}{2} v_j^2 + g z_j)$$

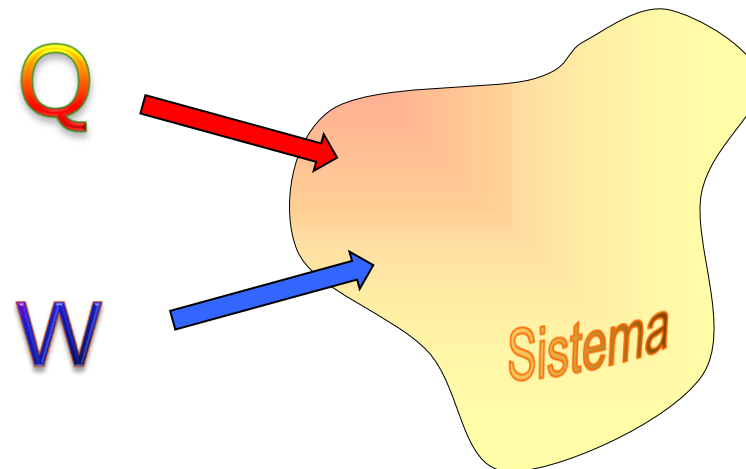
( i porciones que ingresan, j porciones que salen)

# Calor y Trabajo

---

**Calor**, ( $Q$ ), energía transferida debido a diferencia de temperatura; positiva si entra al sistema y negativa si sale.

**Trabajo**, ( $W$ ), por acción de un cambio (fuerza) distinto de la temperatura; positivo si se realiza sobre el sistema y negativo si es realizado por el sistema.





# Tipos de Trabajo (1)

---

$W_{\text{flujo}}$ : trabajo de flujo o de presión (realizado sobre el sistema)

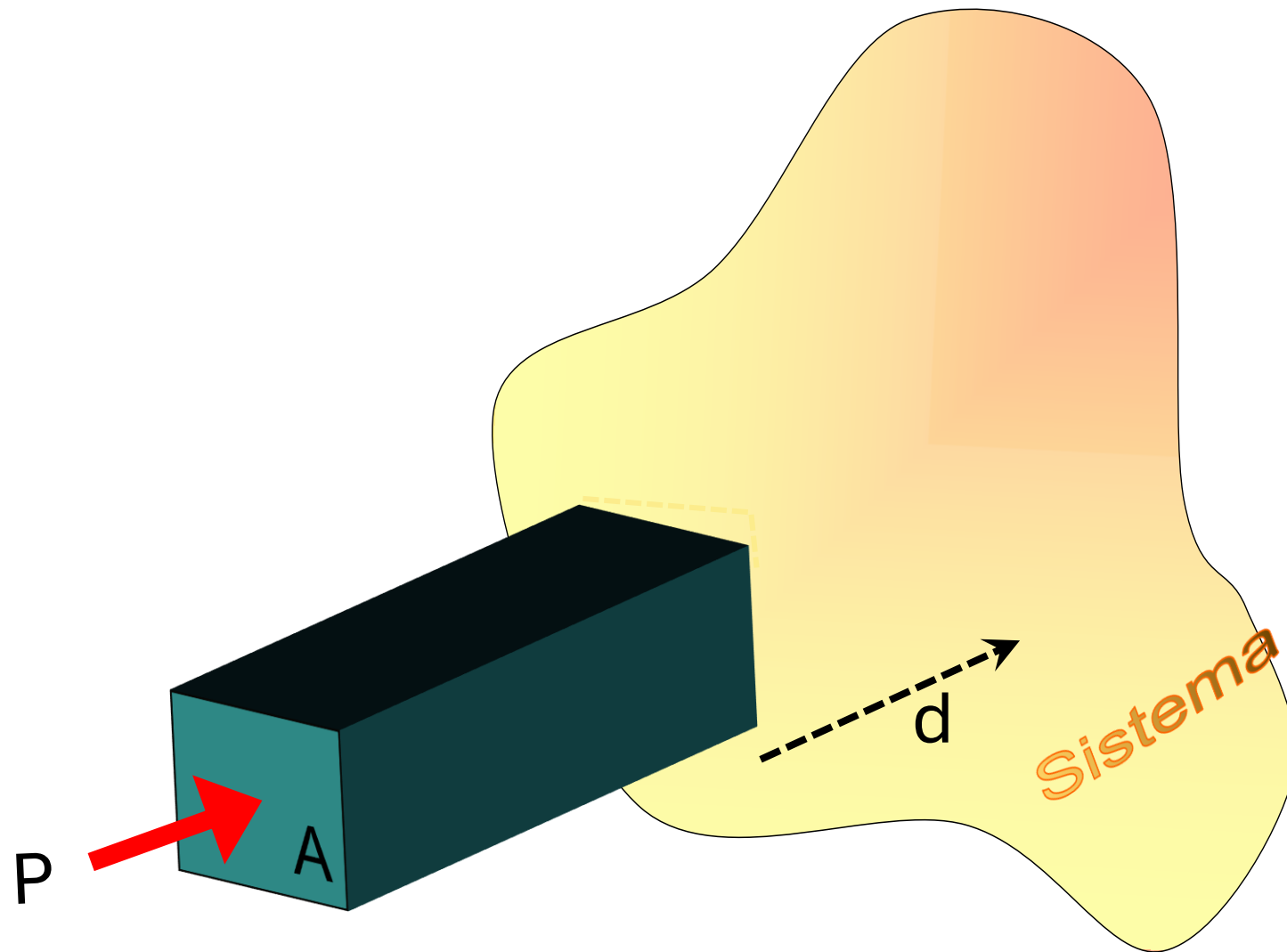
asociado a la presión de las corrientes de fluidos que entran y que salen del sistema

$$W_{\text{flujo}} = \sum P_i V_i - \sum P_j V_j$$

(donde  $P_i$  son las presiones en los puntos de ingreso de las corrientes de sustancias que ingresan al sistema y  $V_i$  son los volúmenes respectivos; y similarmente,  $P_j$  y  $V_j$ , son las de las corrientes que egresan)

O bien, considerando los volúmenes específicos...

$$W_{\text{flujo}} = \sum P_i V_i - \sum P_j V_j = \sum M_i P_i v_i - \sum M_j P_j v_j$$



$$W = F d = (P A) d = P (A d) = P V$$

## Tipos de Trabajo (2)

---

$W_{\text{ext}}$ : trabajo no fluente o trabajo de árbol

Energía en transición (no almacenada en un fluido en movimiento) que cruza las fronteras de un sistema que podría producir concebiblemente el único efecto de levantar un peso o girar un eje (o árbol).

- fronteras móviles del sistema que son desplazadas por la acción de una fuerza (ej. bombas, turbinas, etc...) fronteras deformadas por acción de fuerzas tales como la tensión superficial, elasticidad, etc..
- trabajo eléctrico

## Repaso de conceptos previos...

---

- Calor de reacción
- Calor estándar de reacción
- Calor estándar de formación
- *El calor estándar de formación de un elemento químico es 0*
- Ley de Hess
- *Por ser "función de estado" el  $\Delta H$  de un cambio depende sólo de los estados inicial y final y no del camino seguido*

# Calor de reacción

---

El **calor de reacción** es el **cambio de entalpía** de una reacción simple en la que **cantidades estequiométricas de reactantes** reaccionan completamente para dar productos, **a P y T fijadas**.

- se representa por  $\Delta H_r$
- su valor depende de los estados de agregación de reactantes y productos
- se suele expresar en kJ/mol, indicándose **P, T** y los estados de agregación
- es positivo en reacciones endotérmicas, es negativo en reacciones exotérmicas

---

En nuestro ejemplo...  $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$

$$\Delta H_r = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

# Calor estándar de reacción

---

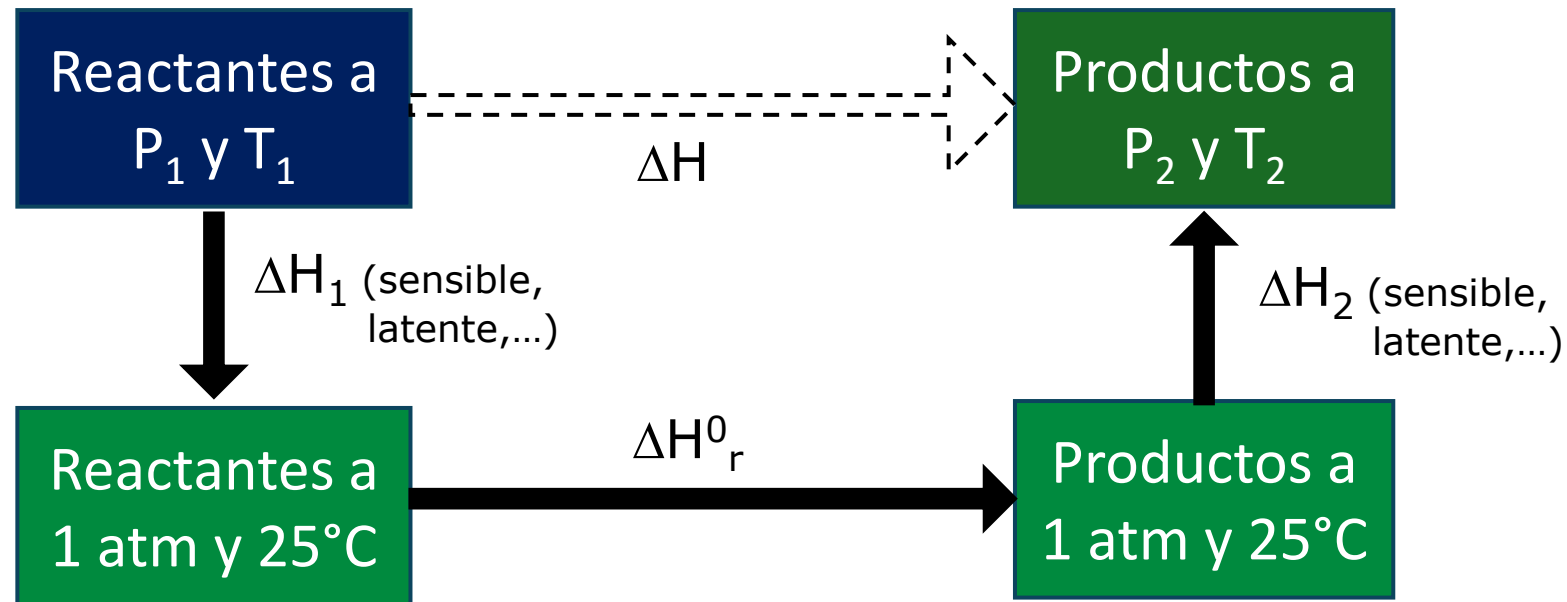
El calor estándar de reacción es el calor de reacción a 1 atm y 25°C.

- se representa por  $\Delta H_r^0$
- su valor depende de los estados de agregación de reactantes y productos
- experimentalmente se mide en calorímetros

## ¿y si la reacción no es a 1 atm y 25°C?

---

Consideremos por ejemplo...



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_r^0 + \Delta H_2$$

*(Por ser "función de estado" el  $\Delta H$  de un cambio depende sólo de los estados inicial y final y no del camino seguido)*

# Ley de Hess

---

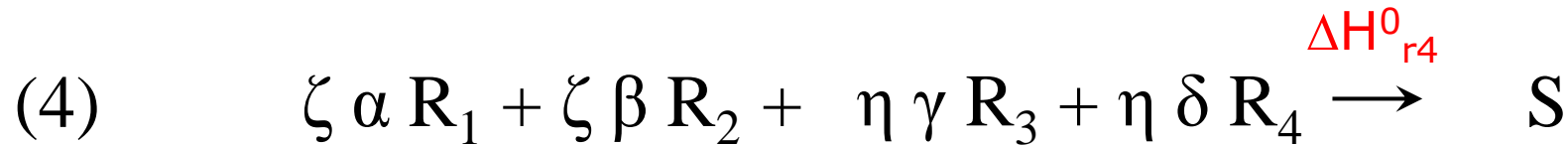
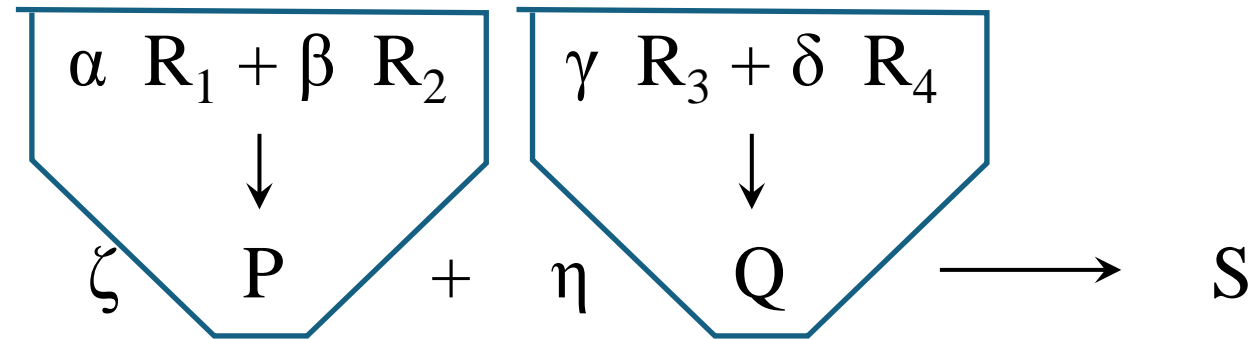
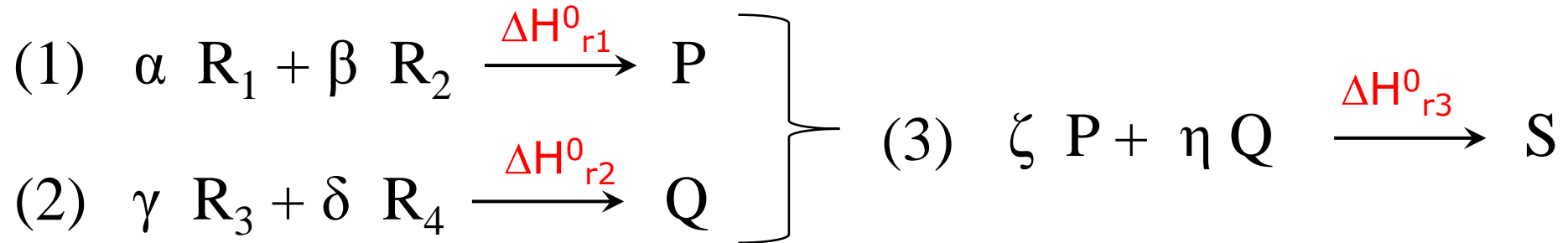
El calor de reacción es independiente de si la reacción se lleva a cabo en una, dos o más etapas.

El calor de reacción asociado a una reacción química particular se puede calcular mediante operaciones algebraicas involucrando los calores de reacción de las otras reacciones químicas que combinadas provoquen el mismo cambio neto.



## Ejemplo Ley de Hess

---



$$\Delta H^0_{r4} = \zeta \Delta H^0_{r1} + \eta \Delta H^0_{r2} + \Delta H^0_{r3}$$

# Calor de formación de un elemento

---

El calor estándar de formación (a 1 atm y 25°C) de un elemento químico es 0

# Calor de formación de un compuesto químico

---

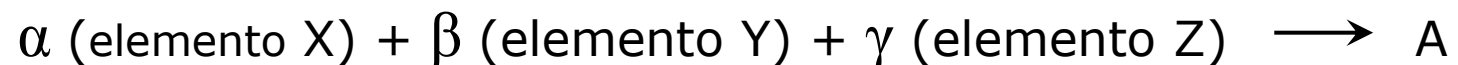
El **calor estándar de formación** de un compuesto químico **es el calor estándar de reacción** correspondiente a la formación de **1 mol** del compuesto a partir de **sus elementos constituyentes** en su estado estándar.

- se representa por  $\Delta H_f^0$
- el calor estándar de formación de un elemento (como molécula) es 0
- los calores estándar de formación están tabulados

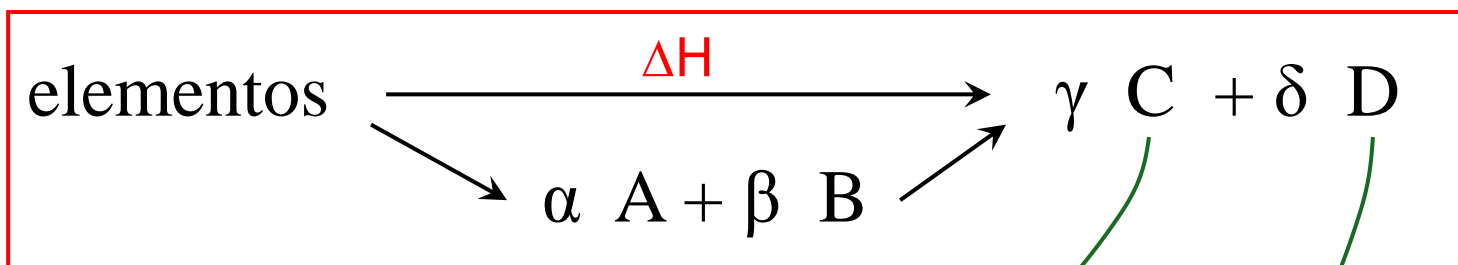
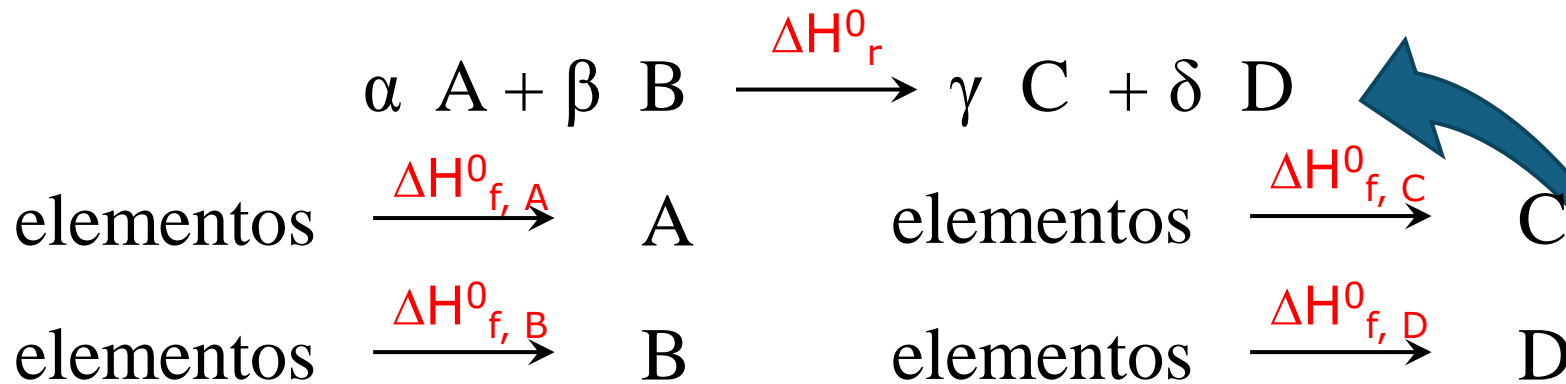
---

A modo de ejemplo... si el compuesto A es de fórmula  $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$

$\Delta H_{f,A}^0 = \Delta H_r^0$  de ésta reacción:



# Relación entre Calor de reacción y Calores de formación



Usando los calores de formación...

$$\Delta H = \gamma \Delta H^0_{f,C} + \delta \Delta H^0_{f,D}$$

Pero, por el camino indirecto (aplicando la Ley de Hess)

$$\Delta H = \alpha \Delta H^0_{f,A} + \beta \Delta H^0_{f,B} + \Delta H^0_r$$

de donde...  $\Delta H^0_r = \gamma \Delta H^0_{f,C} + \delta \Delta H^0_{f,D} - \alpha \Delta H^0_{f,A} - \beta \Delta H^0_{f,B}$