

Instituto Politécnico

Universidad Nacional de Rosario Universidad Nacional de

Primer y segundo principio de la termodinámica

5º Año

Fisicoquímica

Masterización: RECURSOS PEDAGÓGICOS

Cód. 22501-26

Cecilia Sacchi



Dpto. de tecnología de los alimentos



Contenido

Introducción	2
Sistema, estado, calor y trabajo	2
Estado de un sistema	3
Funciones de Estado	6
Gráficos P-V y evoluciones	6
Primer principio de la termodinámica	10
Entalpía.....	10
Cálculos para las diferentes evoluciones	12
Ejercicios.....	15
Entalpía de las reacciones.....	18
Ecuaciones termoquímicas	18
Reglas de la termoquímica	19
Entalpía estándar de formación y de reacción	19
Ley de Hess.....	21
Calorimetría a volumen constante: Bomba calorimétrica	21
Ejercicios.....	22
Entropía y Segundo Principio de la Termodinámica.....	25
Entropía	25
Sistemas termodinámicos	27
Cálculo de la entropía para los distintos procesos.....	31
Ejercicios.....	34
Bibliografía.....	37

Introducción

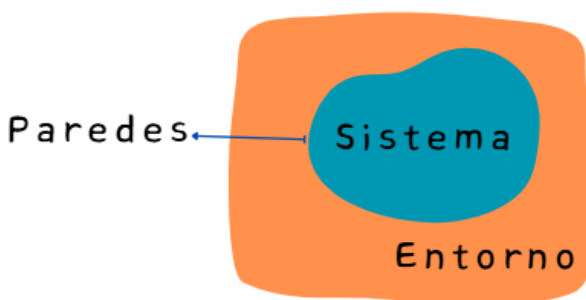
La **termodinámica** es la ciencia empírica que estudia las propiedades observables (medibles) de los sistemas macroscópicos (presión, temperatura, volumen, composición, densidad, etc.), determina las relaciones existentes entre ellas y con la energía, y analiza cómo evolucionan los sistemas con el intercambio de energía (calor, trabajo, etc.). No se basa en ninguna hipótesis teórica (como la constitución atómico-molecular de la materia o la teoría cinética de los gases), sino en la deducción lógica desde la observación experimental directa del comportamiento de los sistemas.

Sistema, estado, calor y trabajo

Sistema: es el cuerpo o conjunto de cuerpos macroscópicos cuyas propiedades y comportamiento queremos estudiar. Es decir, es la porción de materia objeto de estudio.

Alrededores, entorno o medio ambiente: es el conjunto de cuerpos que rodea al sistema y que tiene capacidad de interactuar con él. Es decir, es la parte del Universo que rodea al sistema y puede interactuar con él.

Paredes: es el límite que separa el sistema del entorno. Puede ser un límite real (p. ej. las paredes de un recipiente) o imaginario (trazamos una línea cerrada en el espacio y decimos que lo que está dentro de la línea es el sistema y lo que esté fuera es el entorno).



$$\text{Universo} = \text{Sistema} + \text{Entorno}$$

Las propiedades de las paredes limitan las posibles interacciones entre el sistema y su entorno:

Materia (n)
Calor (Q)
Trabajo PV (W_{PV})

Paredes permeables: permiten el paso de materia. Un sistema rodeado de estas paredes se dice que es un sistema abierto.

Paredes impermeables: no permiten el paso de materia. Un sistema rodeado de estas paredes se dice que es un sistema cerrado.

Paredes diatérmicas: permiten el intercambio de energía en forma de calor.

Paredes adiabáticas: no permiten el intercambio de energía en forma de calor. Un sistema rodeado de estas paredes se dice que es un sistema adiabático. Y cualquier cambio que pueda sufrir dicho sistema se dice que es un cambio adiabático.

Paredes móviles: permiten que el sistema cambie de volumen, lo cual hace posible que haya trabajo de expansión-compresión (que llamaremos trabajo PV, de Presión y Volumen).

Paredes rígidas o inmóviles: no permiten que el sistema cambie de volumen. Un sistema rodeado de estas paredes se dice que es un sistema isocórico, y los cambios son cambios isocóricos.



Tipos de sistemas y paredes, en función de las posibles interacciones del sistema con el entorno:

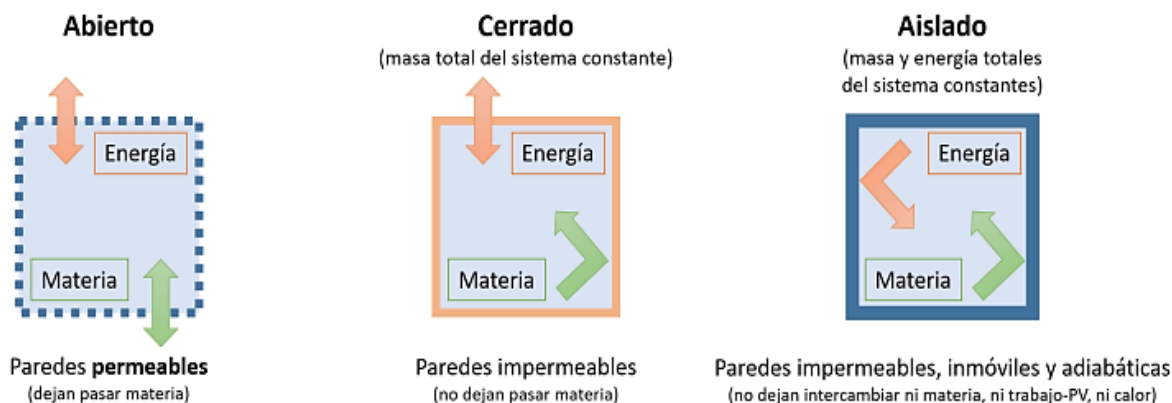


Imagen tomada de Graciani, J. "Fisicoquímica". US, España 2020

Estado de un sistema

Situación física particular en que se encuentra un sistema. El estado en que se encuentra un sistema se conoce por las propiedades macroscópicas medibles que posee de modo estable y permanente (P , V , T , n , composición, masa, densidad, etc.). Si no fueran medibles o fueran cambiantes implicaría que el sistema no se encuentra en un estado definido o está sufriendo un cambio o proceso.

A las propiedades que determinan el estado del sistema (P , V , T , etc.) se pueden clasificar en:

Propiedades intensivas: no dependen de la cantidad de materia del sistema sino sólo de su naturaleza y su estado. Ejemplos: densidad, presión, temperatura, concentración, etc.

Propiedades extensivas: dependen de la cantidad de materia que posea el sistema y aumentan con ella. Ejemplos: masa, volumen, etc.

El estado en el que se encuentra un sistema homogéneo se caracteriza habitualmente por las variables composición (qué cantidad hay de cada sustancia o especie), presión, temperatura y volumen. Con dichas variables establecidas podemos asegurar que cualquier sistema que las posea está en el mismo estado.

Ejemplo: 18 g de agua a 20 °C y 1 atm. Si una persona pesa 18 g de agua en un recipiente, los calienta o enfría hasta alcanzar esa temperatura a presión atmosférica, tendrá exactamente el mismo sistema y en el mismo estado. (No es necesario indicar otras propiedades; por ejemplo, no es necesario especificar el volumen que ocupa el agua en esas condiciones).

En un sistema homogéneo, con una composición determinada, con indicar dos de las variables, la otra puede determinarse. Cualquier sistema con la misma composición, P y T ocupará siempre idéntico V ; del mismo modo que cualquier sistema con la misma composición, P y V , estará siempre a idéntica T ; o con la misma composición, V y T , estará siempre a idéntica P .

Esto implica que, de acuerdo a la observación experimental, hay una relación entre las variables mencionadas. Es decir, las variables no son completamente libres e independientes, sino que dependen unas de otras.

A la ecuación que relaciona dichas variables termodinámicas fundamentales se le llama ecuación de estado. Un ejemplo de este tipo de ecuaciones es la que recoge de un modo

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

bastante exacto el comportamiento experimental de un gas a bajas presiones (llamada ecuación de estado del gas ideal): $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, donde P es la presión a la que se encuentra el gas, V el volumen que ocupa, n el número de moles totales que componen el gas, T la temperatura, y R es una constante de proporcionalidad llamada constante de los gases ideales.

La Termodinámica sólo puede trabajar con sistemas cuyas propiedades están definidas y sean medibles. De lo contrario, no podríamos conocer su estado. Esto impone dos requisitos adicionales a los sistemas para que puedan ser tratados con las herramientas de la Termodinámica:

1. Los sistemas deben estar en equilibrio: un sistema se encuentra en estado de equilibrio cuando, salvo que se provoque un cambio desde el exterior, sus variables termodinámicas permanecen constantes en el tiempo. Para que un sistema esté en equilibrio deben cumplirse los tres equilibrios siguientes simultáneamente:

a. Equilibrio mecánico: no debe haber fuerzas descompensadas entre distintas partes del sistema, ya que generaría movimiento de materia y cambios de volumen, con lo que cambiarían las propiedades del sistema con el tiempo. (Habitualmente en nuestros sistemas la única fuerza que interviene está relacionada con la presión). Si dos sistemas a distinta presión están conectados por una pared móvil. En dicho sistema la pared se moverá hasta que se igualen las presiones a ambos lados: la parte a mayor presión empujará la pared móvil contra la parte a baja presión y la comprimirá hasta que se igualen las presiones. En ese momento se alcanza el equilibrio mecánico.

b. Equilibrio térmico: unas partes del sistema no deben estar más calientes que otras. De lo contrario se producirían intercambios de calor e implicaría que la temperatura no es la misma en todo el sistema y está cambiando con el tiempo (y con ella cambian todas las demás propiedades).

c. Equilibrio material: la composición debe ser constante con el tiempo, es decir, no pueden estar ocurriendo reacciones químicas fuera del equilibrio químico, ni transferencias de masa de unas partes a otras del sistema, ya que estarían cambiando las propiedades del sistema con el tiempo.

El segundo requisito que debe cumplir un sistema para poder tratarlo termodinámicamente es:

2. Los sistemas deben ser macroscópicos: para poder decir, por ejemplo, que un sistema tiene una temperatura es necesario que dicha temperatura esté definida y tenga un valor único.

Un átomo o una molécula no tienen una temperatura ni una presión definidas. El sistema debe tener un tamaño suficiente para que se pueda medir con precisión una temperatura o una presión. La presión y la temperatura son variables macroscópicas.

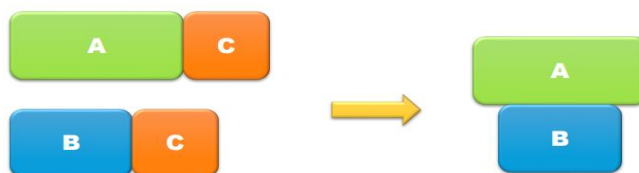


Principio cero de la termodinámica

Se observa experimentalmente que al poner dos sistemas en contacto mediante una pared rígida (inmóvil) que permite que ambos sistemas intercambien calor (es decir que un sistema pueda calentar al otro), a veces se producen cambios en las propiedades de ambos sistemas (por ejemplo cambia la presión), hasta que llega un momento en que dichas propiedades permanecen constantes y ya nada cambia en ambos sistemas. Deducimos entonces que se ha alcanzado el equilibrio. Pero no es un equilibrio mecánico (las presiones y volúmenes pueden ser diferentes a ambos lados del émbolo). A dicho equilibrio lo llamamos equilibrio térmico.

El principio cero de la termodinámica recoge esta evidencia experimental de la siguiente manera

Si dos cuerpos cualesquiera están por separado en equilibrio térmico con un tercero, entonces también están necesariamente en equilibrio térmico entre sí.



El principio cero es importante porque: desde un punto de vista conceptual demuestra la existencia de una propiedad intrínseca de la materia que llamamos temperatura y además, desde un punto de vista práctico, nos permite construir termómetros, es decir, instrumentos para medir la temperatura.

En resumen, igual que la presión determina cuando dos sistemas están en equilibrio mecánico, así la temperatura determina cuando dos sistemas están en equilibrio térmico. Al mismo tiempo, como veremos, determina el sentido en que se produce el intercambio de calor, siempre será del cuerpo a temperatura mayor al cuerpo a temperatura inferior.

La figura muestra cómo cambia la temperatura de una sustancia conforme absorbe calor de su entorno. Observamos que a medida que un sólido se calienta, su temperatura aumenta hasta alcanzar su punto de fusión. A esta temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas se ha vuelto lo bastante grande como para comenzar a superar las fuerzas intermoleculares que mantienen juntas a estas moléculas en estado sólido. Inicia una transición de la fase sólida a la líquida, en la cual la absorción de calor se usa para separar más y más moléculas del sólido.

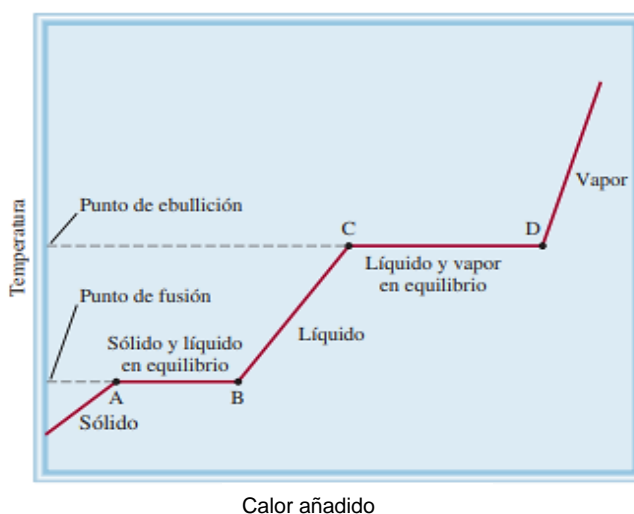


Imagen tomada de Chang R, Goldsby, K. "Química" 11va ed. Mc Graw Hill. 2013

Funciones de Estado

Una función de estado es cualquier propiedad que tiene un único valor cuando el estado del sistema está definido. Dependen del estado actual del sistema y no de cómo ocurrió el cambio.

Su variación solo depende del estado inicial y final y no del camino desarrollado.

Sí son variables de estado: Presión, volumen, temperatura, energía interna, entalpía. No son variables de estado: calor, trabajo.



Imagen tomada de Chang R, Goldsby, K. "Química" 11va ed. Mc Graw Hill. 2013

Repasemos: Gases ideales

Hay cuatro leyes que los gases (poca cantidad de gas en un volumen determinado, baja densidad) cumplen bastante bien, aunque no de modo rigurosamente exacto. Son las leyes de Boyle (V-P), de Charles (V-T), de Gay-Lussac (P-T), y de Avogadro (V-n).

Podríamos definir un gas ideal como aquel gas hipotético que cumpliría la ecuación de estado del gas ideal siempre, para cualquier presión y temperatura. Obviamente, este gas no existe, pero el comportamiento ideal sirve siempre como referencia de un valor límite al que se aproximan los gases reales cuando la presión es suficientemente baja. Una forma de comparar cómo de cerca o lejos está el comportamiento de un determinado gas real del comportamiento ideal es mediante el **factor de compresión (Z)**, que definimos como

$$Z = \frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$$

Para un gas ideal, dicho cociente debe valer la unidad. A presiones inferiores de 3 atm, consideraremos que el comportamiento del gas real es tan próximo al ideal que podemos usar para él las ecuaciones aplicables a los gases ideales, siendo despreciable el error que cometemos.

Gráficos P-V y evoluciones

Cuando tenemos un gas ideal en cierto estado y se le realiza algún cambio, decimos que ese sistema ha sufrido un proceso o evolución, que a su vez puede ser realizado de diferentes maneras.

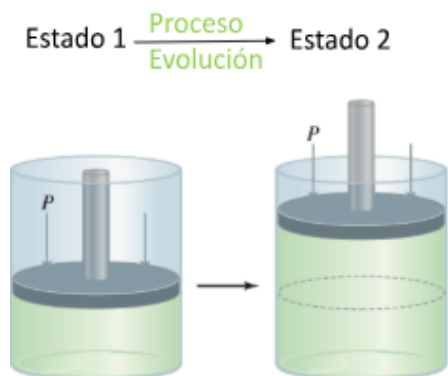


Imagen tomada de Chang R, Goldsby, K. "Química" 11va ed. Mc Graw Hill. 2013

Sistemas cerrados

Evoluciones

Isobárico → P = cte

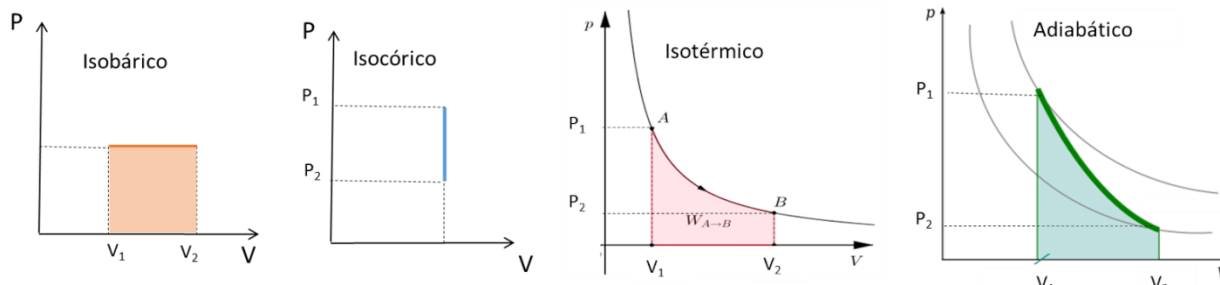
Isocórico → V = cte

Isotérmico → T = cte

Adiabático → Q = 0



Estas evoluciones pueden ser graficadas en los distintos ejes. El más usado es el gráfico P-V, los cuales quedarían de la siguiente manera:



En los sistemas de interés químico, en general, la única fuerza que actúa sobre el sistema suele ser el peso de un cuerpo y la atmósfera o, al menos, el peso de la columna de aire atmosférico sobre el recipiente que ejerce una presión externa. Así, la expresión general del trabajo se puede adaptar a nuestro caso concreto escribiendo:

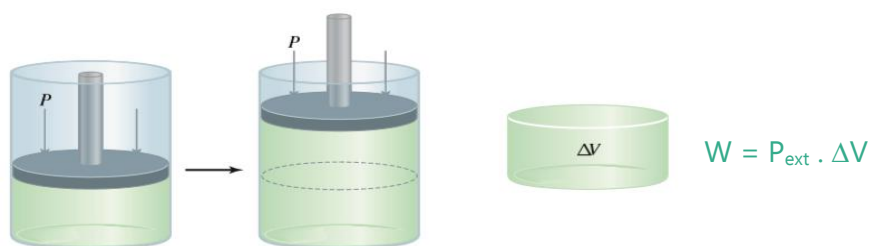


Imagen tomada de Chang R, Goldsby, K. "Química" 11va ed. Mc Graw Hill. 2013

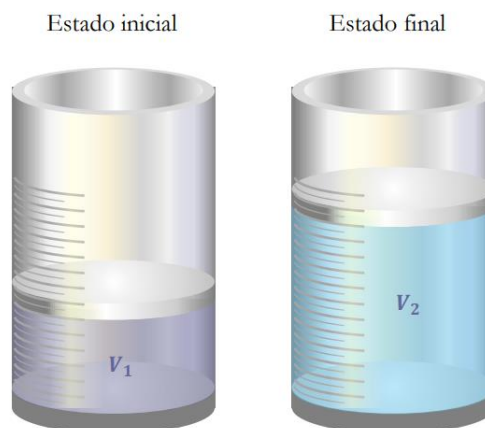
Cuando el sistema está en equilibrio, la P_{ext} coincide con la presión del gas.

Unidades de trabajo y energía

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$1 \text{ L. atm} = 101,3 \text{ J}$$

Si quisiera conocer el trabajo total que se ha realizado sobre el sistema cuando pasa de un volumen inicial V_1 a un volumen final V_2 . Y para eso necesitamos conocer cómo evoluciona la presión exterior en el proceso que lleva del estado inicial al final. Se puede llevar al sistema de un mismo estado inicial a un mismo estado final de muchas maneras, y necesitamos conocer qué camino concreto se ha seguido para poder calcular el trabajo realizado. Esta es una propiedad clave del trabajo: **el trabajo que hay que realizar para llevar al sistema de un estado inicial a un estado final depende del camino que sigamos**. Por tanto, el trabajo no es una función de estado. Tampoco es una propiedad del sistema, sino algo que le sucede al sistema y cambia sus propiedades. Un sistema tiene una presión, un volumen y una temperatura, pero no tiene trabajo. **El trabajo se realiza o se recibe pero no se tiene**.



Al realizar trabajo sobre el sistema (o cuando el sistema realiza trabajo sobre el entorno) cambian sus propiedades termodinámicas (P, V, T), lo

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

cual quiere decir que el sistema está ganando o perdiendo algo, ya que cambia su estado. A lo que se intercambia entre el sistema y sus alrededores cuando se realiza trabajo le llamamos energía. **Así, el trabajo no es más que un modo de intercambiar energía entre el sistema y sus alrededores.**

Para poder comprender mejor vamos a resolver un ejercicio de ejemplo

Ejemplo

Un cilindro, con un émbolo de peso despreciable y sin rozamiento, contiene 0,5 moles de gas ideal a una temperatura de 293 K. Sobre él se encuentran tres pesas que ejercen cada una 1 atm de presión. Considerando además la presión atmosférica, en total el cilindro soporta 4 atm de presión total. Asumiendo que el sistema puede hacer trabajo de expansión por cualquiera de estos tres procesos isotérmicos diferentes:

- PROCESO A: se remueven tres pesas simultáneamente.
 - PROCESO B: se remueven dos pesas y después una más.
 - PROCESO C: se retiran tres pesas, de a una por vez.
- a) Calcula el trabajo de expansión realizado en cada proceso.
 - b) Representa gráficamente, utilizando coordenadas adecuadas, las evoluciones experimentadas por el sistema y el trabajo correspondiente.
 - c) Explica cómo se lograría el máximo trabajo de expansión para este sistema en particular.

Un proceso es **reversible (cuasiestático)** cuando al ir y volver de un estado de equilibrio 1 a un estado de equilibrio 2 por el mismo camino, tanto el sistema como sus alrededores permanecen inalterados una vez completado el ciclo. Es decir, cuando el sistema vuelve al estado de partida 1 -después de haber pasado por el estado 2-, tanto el sistema como sus alrededores recuperan exactamente las condiciones iniciales en que se encontraban antes de realizar el proceso. Como veremos, **esto exige que el proceso se realice en pasos infinitesimales (pasos infinitamente pequeños)**. Los pasos infinitesimales son tan pequeños que se requeriría un número infinito de pasos para terminar de recorrer el camino de 1 a 2, lo que requeriría a su vez un tiempo infinito. Al mismo tiempo, cada paso infinitesimal es tan imperceptible (experimentalmente no se podría detectar) que las propiedades P, T, V, etc, en la práctica son idénticas antes y después de dicho paso, o lo que es lo mismo, no se altera de modo perceptible el equilibrio en que se encontraba el sistema antes de dar el paso infinitesimal. Por eso, se puede describir también un proceso reversible como un proceso que transcurre a través de infinitos estados de equilibrio que se diferencian sólo infinitesimalmente del estado anterior y del siguiente.

En sentido estricto, un **proceso reversible es imposible en la práctica**. Se trata de un valor límite al que nos acercaremos al disminuir progresivamente el tamaño del cambio que se produce entre los estados intermedios en que hemos descompuesto el camino, aumentando así el número de pasos que tenemos que dar para llegar del inicio al final del proceso. Un proceso real, se aproxima a un proceso reversible cuando dividimos el camino que une el estado inicial y el final de dicho proceso en el mayor número posible de pasos intermedios (que serán necesariamente cada vez más pequeños). Todo proceso reversible tiene las siguientes características:

1. Al realizar un cambio infinitesimal en las condiciones que rodean al sistema, el proceso puede invertir su sentido (ya que siempre está en equilibrio)
2. Es infinitamente lento (ya que necesita transcurrir a través de infinitos pasos)
3. El rendimiento del proceso es siempre superior que el mismo proceso llevado a cabo de modo irreversible
4. Es prácticamente irrealizable, pero esta aproximación tiene utilidad para los cálculos.

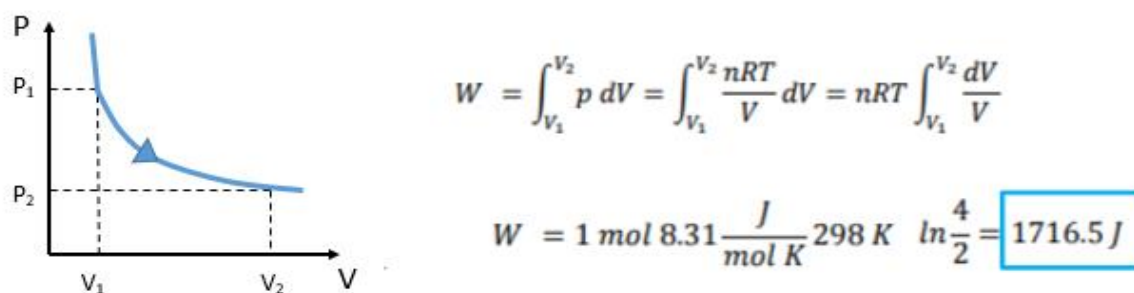
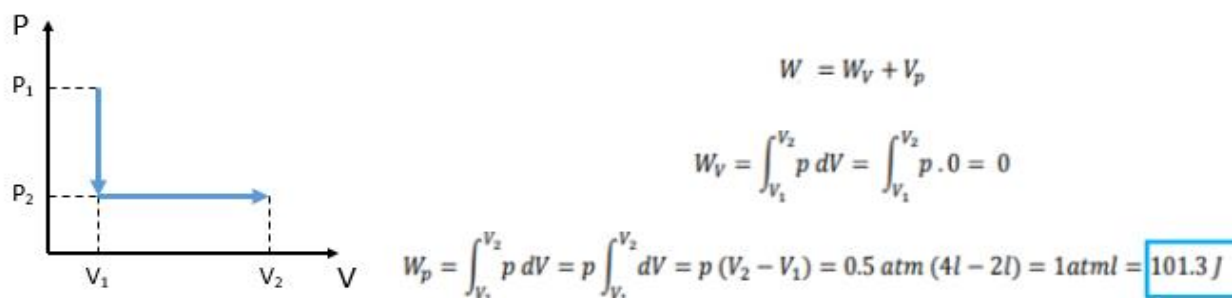


La ventaja de definir un proceso reversible (que es ideal o hipotético), es que ofrece un valor límite de referencia para algunas magnitudes que es muy fácil de calcular y tratar termodinámicamente. Sabemos de antemano que nunca llegaremos en sentido estricto a dicho valor límite, pero sabemos también que el valor que obtendremos experimentalmente será necesariamente mayor o menor que ese límite (según sea un límite superior o un límite inferior, o sea, según sea el valor reversible un mínimo o un máximo inalcanzables). En resumen

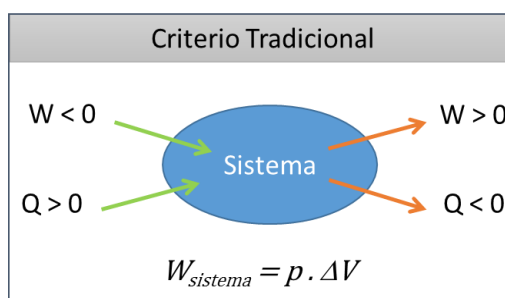
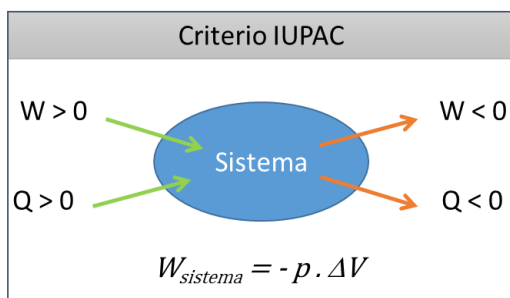
Los procesos reversibles no existen, pero permiten resolver problemas muy complejos de un modo sencillo, aportando información sobre el valor máximo o mínimo que una determinada magnitud podría alcanzar en la práctica. También permiten calcular las variaciones de las funciones de estado cuando el sistema pasa de un estado de equilibrio a otro.

Ejemplo resuelto

Calculamos el trabajo si $V_1=2\text{ L}$, $V_2=4\text{ L}$, $P_1= 1\text{ atm}$ y $P_2= 0,5\text{ atm}$. Si la evolución se produce en 2 etapas y si se produce en forma cuasiestática isotérmica.



Criterio de signos



En este apunte se utiliza el criterio de signos tradicional.

Primer principio de la termodinámica

En un sistema aislado la energía del sistema se conserva en cualquier proceso que pueda ocurrir. En un sistema cerrado, cualquier cambio en la energía del sistema se debe a un intercambio de calor y/o de trabajo con el entorno.

La energía del universo se conserva

$$\Delta U_{universo} = \Delta U_{sistema} + \Delta U_{entorno} = 0$$

Otra forma de expresar el primer principio de la termodinámica es la siguiente, teniendo en cuenta el sistema

$$q = \Delta U + W$$

A partir de ahora, salvo que se indique otra cosa a través de subíndices, cualquier cambio que consideremos en una propiedad, hará referencia al sistema (no al entorno, ni al universo). Para un sistema cerrado que sufre un cambio infinitesimal se cumple que

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

Es decir, lo que varía la energía interna del sistema dU es igual a la cantidad infinitesimal de calor δq y trabajo δw intercambiados. Lo habitual en el laboratorio es que sólo ocurra trabajo P-V (expansión-compresión). En dichas condiciones, utilizando nuestra definición de trabajo P-V, podemos escribir la ecuación anterior como:

$$dU = \delta q - P_{ext} dV$$

En el caso de que el proceso ocurra en condiciones de volumen constante $dV = 0$, como por ejemplo una reacción de gases en un recipiente rígido y cerrado, la ecuación anterior se simplifica y queda:

$$dU = \delta q_v \longrightarrow \Delta U = q_v$$

En un sistema cerrado, en el que sólo hay trabajo P-V, que experimenta un proceso a volumen constante, el calor que intercambia el sistema en dicho proceso (que se puede medir con facilidad) equivale exactamente al cambio de energía interna que está sufriendo el sistema.

Entalpía

La mayoría de los procesos en el laboratorio (incluyendo la mayoría de las reacciones químicas), no se realizan a volumen constante, sino que suelen suceder bajo tres condiciones:

- La presión exterior es constante (presión atmosférica). $P_{ext} = \text{constante}$.
- La presión interior es igual a la presión exterior (hay equilibrio mecánico). $P_{ext} = P_{int}$
- El sistema solo puede realizar trabajo P-V. $w = P_{ext} \cdot dV$



$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

$$\Delta U = q - w$$

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

$$\Delta H = q - P \Delta V + P \Delta V$$

$$\Delta H = q_p$$

El modo habitual de medir las variaciones de energía interna o de entalpía en los procesos experimentales es midiendo el calor implicado en dichos procesos, ya que la mayoría sucede a presión o a volumen constante, y el calor serían entonces ΔH o ΔU respectivamente. El cálculo de las variaciones de ΔH y ΔU puede hacerse empleando las capacidades caloríficas o calores específicos a presión o a volumen constante, según corresponda. Aprovechamos así lo que conocemos para el cálculo de calores intercambiados en los procesos:

A volumen constante: $dU = \delta q_V = C_V dT = m c_V dT = n \bar{c}_V dT$

A presión constante: $dH = \delta q_P = C_P dT = m c_P dT = n \bar{c}_P dT$

$$\Delta U = C_V \Delta T = m c_V \Delta T = n \bar{c}_V \Delta T$$

(gas ideal; aunque V no sea constante)

$$\Delta H = C_P \Delta T = m c_P \Delta T = n \bar{c}_P \Delta T$$

(gas ideal; aunque P no sea constante)

Además, para un gas ideal la diferencia entre \bar{c}_p y \bar{c}_v es igual a R.

$$\bar{c}_P - \bar{c}_V = R$$

Además se puede calcular que

Gas (monoatómico): $\bar{c}_V = \frac{3}{2}R$ $\bar{c}_P = \frac{5}{2}R$

Gas (moléculas diatómicas): $\bar{c}_V = \frac{5}{2}R$ $\bar{c}_P = \frac{7}{2}R$

A partir de las leyes de los gases a bajas presiones definimos que un gas ideal es aquel gas cuyo estado siempre queda descrito por la ecuación: $PV = nRT$

Para un gas encerrado que se expande contra el vacío ($w = 0$) en un ambiente adiabático ($q = 0$). De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, $\Delta U = 0$ ya que no hay intercambio alguno de energía entre el sistema y los alrededores: ni en forma de trabajo ni de calor. La energía del sistema es idéntica antes y después de la expansión.

Experimentalmente se observa que han cambiado el volumen del sistema y su presión. La única variable termodinámica que permanece inalterada es la temperatura. La temperatura del sistema

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

es idéntica antes y después de la expansión. Si la energía interna del gas ideal dependiera del volumen y de la presión, habría cambiado en el proceso, ya que el volumen y la presión cambian. Como no cambia, se deduce que **la energía interna del gas ideal sólo depende de la temperatura.**

A este experimento se lo conoce como **Experimento de Joule.**

El hecho de que la energía interna de un gas ideal dependa sólo de la temperatura a la que esté el gas, implica necesariamente que la entalpía de dicho gas también depende exclusivamente de la temperatura.

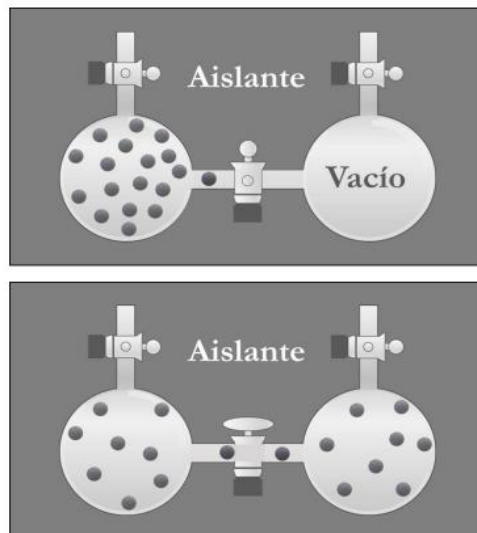
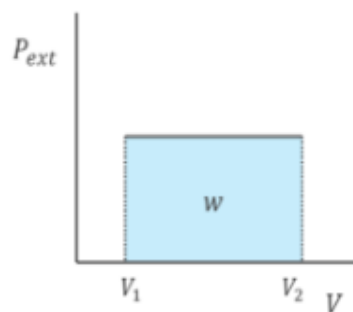
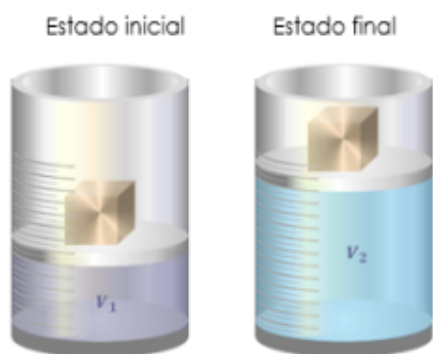


Imagen tomada de Graciani, J. "Fisicoquímica". US, España 2020

Para cualquier proceso isotermo que involucre sólo gases ideales $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$

Cálculos para las diferentes evoluciones

Proceso isobárico



$$Q = n c_p (T_2 - T_1)$$

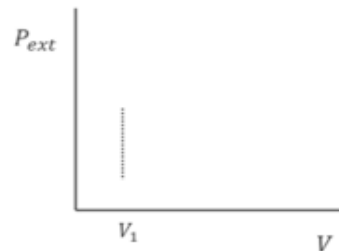
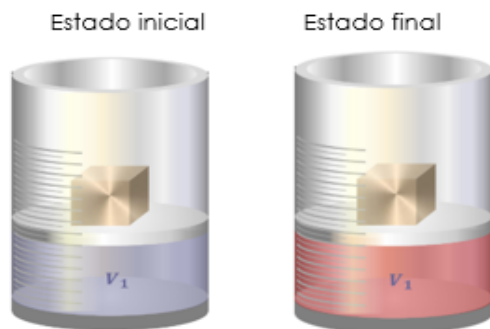
$$\Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$$

$$w = \text{área}$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV = P_{ext} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{ext} \cdot (V_2 - V_1)$$



Proceso isocórico

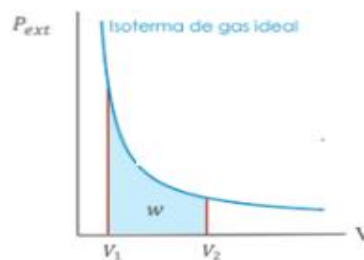
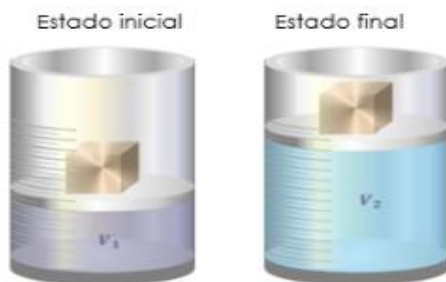


$$Q = m c_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$$

$$W = \text{área} = 0$$

Proceso isotérmico



$$Q = W$$

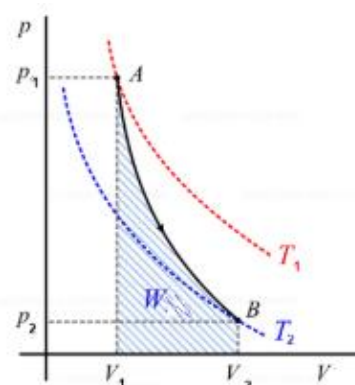
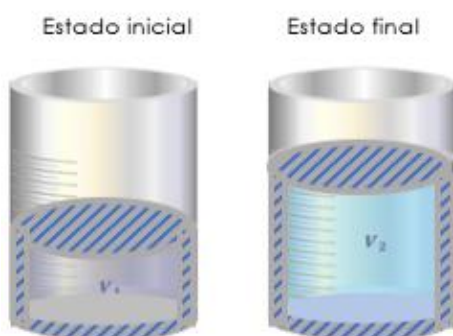
$$\Delta U = 0$$

$$W = \text{área}$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R T}{V} dV = n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$w = n R T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Proceso adiabático



$$Q = 0$$

$$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$$

$$W = -\Delta U$$

Imagen tomada de Graciani, J. "Fisicoquímica". US, España 2020

Imagen tomada de www.glaciaringeneria.com.co/los-procesos-isotermicos-adiabaticos

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

Para un proceso adiabático reversible, se puede definir un coeficiente adiabático que está dado por la siguiente expresión

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

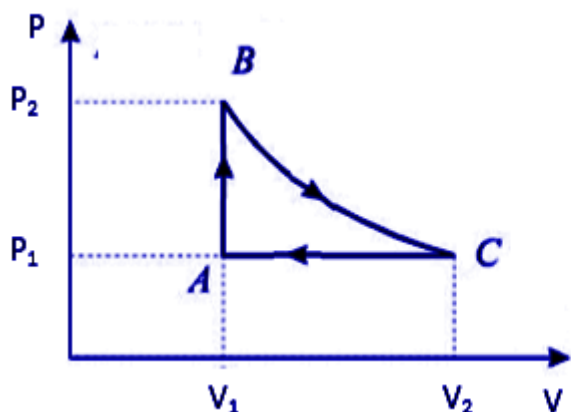
Siempre vale más de 1 ya que $C_p > C_v$

Quedando la ecuación de estado para un proceso adiabático cuasiestático como:

$$P \times V^\gamma = k$$

Si se comprime el gas de modo **adiabático**, toda la energía que se suministra en forma de trabajo, se almacena en su energía interna ($\Delta U > 0$), lo que hace que aumente su temperatura. Si se lo comprime de modo **isotérmico**, toda la energía que se suministra en forma de trabajo la pierde en forma de calor que cede al entorno, de modo que $\Delta U = 0$. Experimentalmente se comprueba que: **si un gas se expande adiabáticamente, se enfría, y si se comprime adiabáticamente, se calienta**. Para evitar dicho enfriamiento/calentamiento es necesario que el sistema reciba/ceda una cantidad de calor igual al trabajo realizado.

Ciclo



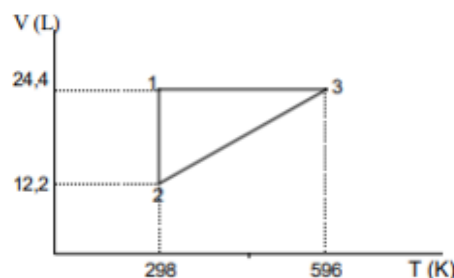
$$\Delta U = 0 \quad (\text{Función de estado})$$

$$Q = W$$



Ejercicios

- Indica qué tipo de sistema y qué tipo de paredes presentan los siguientes ejemplos:
 - una reacción química que se realiza en un vaso de precipitado a presión y temperatura constante
 - una reacción química que se realiza dentro de un recipiente de vidrio herméticamente cerrado
 - una célula
 - el universo
- Explica cómo se calcula el calor intercambiado en un cambio de estado y en un proceso con variación de temperatura.
- Para un gas ideal en un recipiente cerrado, dibuja en gráfico p vs. V :
 - Una evolución isotérmica cuasiestática.
 - Una evolución isobárica cuasiestática.
 - Una evolución isocórica cuasiestática.
 - Represente las tres evoluciones en un gráfico p vs T y en otro V vs T .
- Escribe las ecuaciones de estado correspondientes a cada una de las evoluciones anteriores.
- Calcula el trabajo de compresión necesario para volver al estado inicial del ejemplo 1 si el proceso se realiza en forma no cuasiestática en un solo paso y si se realiza cuasiestáticamente. Compara dichos trabajos.
- Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (v) o falsas (f):
 - Un sistema entrega menos trabajo de expansión en forma no cuasiestática que en forma cuasiestática.
 - El calor que se intercambia cuando tiene lugar una reacción química es una propiedad extensiva.
 - A una mezcla de hielo y agua en equilibrio, a $p = cte$, se le suministra calor fundiéndose algo de hielo: El sistema realiza un trabajo de expansión sobre el medio ambiente.
 - El signo del trabajo es negativo cuando se hace trabajo sobre el sistema.
 - El trabajo desarrollado por un sistema depende del camino entre el estado inicial y final.
- Un mol de gas monoatómico ideal ($C_p = 5/2 R$; $C_v = 3/2 R$) recorre el ciclo cuasiestático que se indica en la figura:
 - Grafica la misma evolución en un gráfico p vs. V
 - Completa la siguiente tabla:

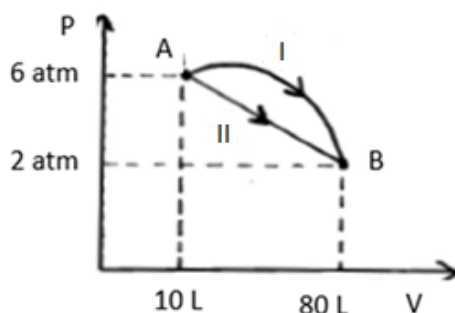


Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

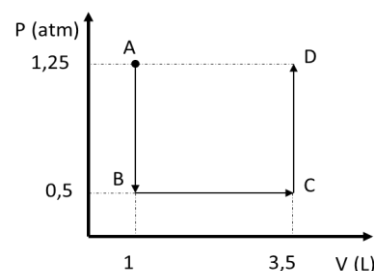
Etapa	Tipo de proceso	Q (cal)	W (cal)	ΔU (cal)	ΔH (cal)
1-2					
2-3					
3-1					
Total					

8. Expresa para cada uno de los siguientes procesos, la fórmula de cálculo de Q, W, ΔU y ΔH . Además, indica su signo, fundamentando su respuesta:
- Enfriamiento cuasiestático de un gas ideal a $V = \text{cte}$.
 - Calentamiento cuasiestático de un gas ideal a $p = \text{cte}$.
 - Expansión isotérmica de un gas ideal contra una $p_{\text{ext}} = \text{cte}$.
 - Compresión isotérmica cuasiestática de un gas ideal.
 - Expansión adiabática en el vacío de un gas ideal.
 - Expansión adiabática de un gas ideal contra una $p_{\text{ext}} = \text{cte}$.
 - Expansión adiabática cuasiestática de un gas ideal.
9. Se tiene un gas que evoluciona yendo de A a B por el camino I. En esa evolución $Q = 500 \text{ L}\cdot\text{atm}$ y $W = 320 \text{ L}\cdot\text{atm}$.
Calcular Q y W si el gas va de A a B por el camino II.



10. Un sistema sigue la evolución abcd de la figura y entrega en este proceso un calor de 500 joules.

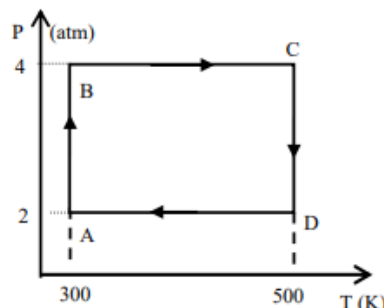
- ¿En cuánto varía la energía interna en esa evolución?
- Si el sistema vuelve del estado D al estado A en forma isobárica, ¿qué cantidad de calor intercambia con el entorno al volver? ¿Absorbe o cede?





11. Un gas recorre el ciclo representado en la figura en sentido ABCDA. Justificar cuál de las afirmaciones es correcta respecto del trabajo en los tramos señalados:

- $W_{ab} = -W_{cd}$
- $W_{ab} = W_{cd}$
- $W_{bc} = W_{da}$
- $|W_{ab}| < |W_{cd}|$
- $W_{bc} < W_{da}$



12. Dos moles de un gas ideal a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y 15 atm se dejan expandir adiabáticamente hasta una presión de 5 atm, calcular el volumen, temperatura final, Q, W y ΔU .

- Si se expande reversiblemente
- Si se expande contra una presión de oposición de 5 atm

El c_p del gas es $8,58\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Respuestas

5. w (proceso A) = -36 L atm; w (cuasiestático) = -16,6 L atm.

6. V, V, F, V, V

7.

Etapas	Tipo de proceso	Q (cal)	W (cal)	ΔU (cal)	ΔH (cal)
1-2	Isotérmico	-410	-410	0	0
2-3	Isobárico	1490	595	894	1490
3-1	Isocórico	-894	0	-894	-1490
Total		183	183	0	0

9. $Q = 460\text{ L}\cdot\text{atm}$, $W = 280\text{ L}\cdot\text{atm}$

10. a) $\Delta U = -626\text{ J}$, b) $Q = 310\text{ J}$, recibe calor

11. Correctas: d y e

12. a) $V_i = 3,20\text{ L}$; $T_f = 227\text{ K}$; $V_f = 7,45\text{ L}$; $Q = 0$; $\Delta U = -868,6\text{ cal}$; $W = 868,6\text{ cal}$.

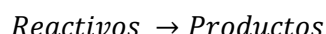
b) $V_i = 3,20\text{ L}$; $T_f = 247,8\text{ K}$; $V_f = 8,13\text{ L}$; $Q = 0$; $\Delta U = -596,7\text{ cal}$; $W = 596,7\text{ cal}$.

Entalpía de las reacciones

Casi todas las reacciones químicas y los cambios físicos ocurren a presión (generalmente atmosférica) constante.

La cantidad de calor que se transfiere a o sale de un sistema cuando está experimentando un cambio químico o físico a presión constante, q_p , se define como el cambio de entalpía, ΔH , del proceso.

Debido a que la mayoría de las reacciones son procesos a presión constante, podemos igualar el cambio de calor en estos casos con el cambio de entalpía. Para cualquier reacción del tipo



definimos el cambio en entalpía, denominada la entalpía de reacción, ΔH_{reac} , como la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos:

$$\Delta H_{\text{reac}} = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

La entalpía de una reacción puede ser positiva o negativa, según el proceso. Para un proceso **endotérmico** (el sistema absorbe calor de los alrededores), ΔH es positivo (es decir, $\Delta H > 0$). Para un proceso **exotérmico** (el sistema libera calor hacia los alrededores), ΔH es negativo (es decir, $\Delta H < 0$).

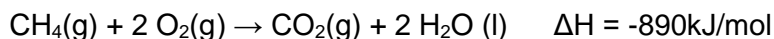
Ecuaciones termoquímicas

A 0°C y 1 atm de presión, el hielo se funde para formar agua líquida. Por cada mol de hielo que se convierte en agua líquida bajo dichas condiciones, el sistema absorbe 6,01 kJ de energía. Debido a que la presión es constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía ΔH . Además, éste es un proceso endotérmico, por lo tanto, ΔH es una cantidad positiva. La ecuación para este cambio físico es



El término “por mol” en la unidad para ΔH significa que éste es el cambio de entalpía por mol en la reacción (o proceso) como está escrita, es decir, cuando 1 mol de hielo se convierte en 1 mol de agua líquida.

La magnitud de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de reactivo o producto. Por ejemplo para la reacción de combustión de metano



La combustión de 2 moles de metano producirá el doble de calor, 1780 kJ



Reglas de la termoquímica

Primera regla:

El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de reactivo o producto



Segunda regla:

Los valores de ΔH para dos reacciones inversas son iguales en magnitud pero de signo opuesto



Tercera regla:

El valor ΔH para una reacción que se realiza a una temperatura y una presión establecidas es siempre el mismo e independiente de que la reacción ocurra en uno o en varios pasos
(Ley de Hess)

$$\text{Ecuación dada} = \text{ecuación (1)} + \text{ecuación (2)} + \dots \quad \Delta H = \Delta H(1) + \Delta H(2) + \dots$$

Entalpía estándar de formación y de reacción

La entalpía estándar (molar) de formación de un compuesto ΔH_f° , es igual al cambio de entalpía de la reacción en la que se forma 1 mol de ese compuesto a la presión constante de 1 atm y una temperatura fija de 25 °C, a partir de los elementos que lo componen en sus estados estables a esa presión y temperatura.

Por ejemplo:



$$\Delta H_f^\circ \text{AgCl}(\text{s}) = -127 \text{ kJ/mol}$$

La mayoría de los ΔH_f° son negativos. La formación de un compuesto a partir de los elementos es una reacción exotérmica. Si se descompone en sus elementos se debe absorber calor.

La entalpía normal de formación de cualquier **elemento** en su forma de referencia a la temperatura estándar, es **cero**.

Ejemplo

¿Para cuál de las siguientes reacciones a 25 °C el cambio de entalpía representaría una entalpía de formación estándar?

- $2 \text{Na}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{s})$
- $2 \text{K}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{KCl}(\text{s})$
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 6 \text{C}(\text{diamante}) + 6 \text{H}_2(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

Por ejemplo, el oxígeno molecular (O_2) es más estable que la otra forma alotrópica del oxígeno, el ozono (O_3), a 1 atm y $25^\circ C$, así que podemos escribir $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$, pero $\Delta H_f^\circ(O_3) = 142.2$ kJ/mol. De manera similar, el grafito es una forma alotrópica del carbono más estable que el diamante a 1 atm y $25^\circ C$, por lo que tenemos $\Delta H_f^\circ(C, \text{grafito}) = 0$ y $\Delta H_f^\circ(C, \text{diamante}) = 1.90$ kJ/mol. Las entalpías estándar de formación para las diferentes sustancias, se pueden encontrar en diferentes tablas, a continuación se muestra una tabla resumida.

Entalpías estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a $25^\circ C$			
Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1 669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(grafito)	0	MgCO ₃ (s)	-1 112.9
C(diamante)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O(g)	81.56
CaCO ₃ (s)	-1 206.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rómbico)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclínico)	0.30
HF(g)	-271.6	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	Zn(s)	0
H ₂ O(l)	-285.8	ZnO(s)	-348.0

La importancia de las entalpías estándar de formación estriba en que, una vez que conocemos sus valores, podemos calcular la entalpía estándar de reacción, $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$, que se define como la entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm.

Por ejemplo, para la reacción hipotética $aA + bB \rightarrow cC + dD$

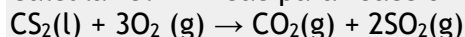
$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

donde m y n representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y Σ (sigma) significa "la suma de".



Ejemplo

Calcular el $\Delta H^\circ \text{ reac}$ para reacción entre el disulfuro de carbono y el oxígeno molecular.



Datos: $\Delta H^\circ \text{ so}_2(\text{g}) = -296,1 \text{ KJ/mol}$

$\Delta H^\circ \text{ co}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ KJ/mol}$

$\Delta H^\circ \text{CS}_2 = 86,3 \text{ KJ/mol}$

$\Delta H^\circ \text{ reac} = \sum n \Delta H^\circ \text{ productos} - \sum m \Delta H^\circ \text{ reactivos}$

$\Delta H^\circ \text{ reac} = (2\Delta H^\circ \text{SO}_2 + \Delta H^\circ \text{CO}_2) - (\Delta H^\circ \text{CS}_2 + 3\Delta H^\circ \text{O}_2)$

$\Delta H^\circ \text{ reac} = 2 \text{ mol} \cdot (-296,1 \text{ KJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) - (1 \text{ mol} \cdot 86,3 \text{ KJ/mol} + 3 \cdot (0))$

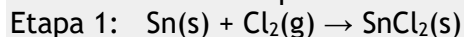
$\Delta H^\circ \text{ reac} = -1072 \text{ kJ}$

Ley de Hess

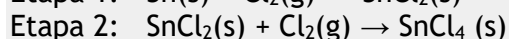
La ley de Hess se enuncia como sigue: **cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos.** En otras palabras, si podemos separar la reacción de interés en una serie de reacciones para las cuales podamos medir el valor de $\Delta H^\circ \text{ reac}$, podemos calcular $\Delta H^\circ \text{ reac}$ para la reacción total. La ley de Hess está basada en que, debido a que H es una función de estado, ΔH sólo depende del estado inicial y final (es decir, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y productos). El cambio de entalpía sería el mismo, ya sea si la reacción global tiene lugar en un paso o en varios.

Ejemplo

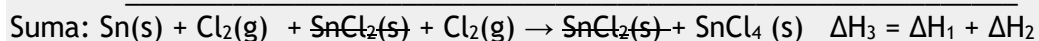
Calcular el $\Delta H^\circ \text{ reac}$ para formación del cloruro de estaño (IV) que se produce en dos etapas.



$$\Delta H_1 = -349,8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_2 = -195,4 \text{ kJ}$$



$\Delta H^\circ \text{ reacción} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$\Delta H^\circ \text{ reac} = -349,8 \text{ kJ} - 195,4 \text{ kJ} = -545,2 \text{ kJ}$

Calorimetría a volumen constante: Bomba calorimétrica

El calor de combustión por lo general se mide colocando una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, llamado bomba calorimétrica a volumen constante, que se llena con oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción de combustión se calcula con exactitud registrando el aumento en la temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se dice que la bomba calorimétrica y el agua en la cual se sumerge constituyen un sistema aislado.

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, el cambio de calor del sistema debe ser cero y podemos escribir

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{reacción}} = 0$$

$$q_{\text{calorímetro}} = -q_{\text{reacción}}$$

Para calcular $q_{\text{calorímetro}}$, necesitamos conocer la capacidad calorífica del calorímetro (C_{cal}) y el aumento en la temperatura:

$$q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{cal}} \cdot \Delta T$$

El calorímetro se calibra mediante la combustión de una sustancia cuyo calor de combustión se conoce con exactitud. Por ejemplo, se sabe que la combustión de 1 g de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) libera 26,42 kJ de calor. Si el aumento en la temperatura es de 4,673 °C entonces la capacidad calorífica del calorímetro está dada por:

$$C_{\text{cal}} = \frac{q_{\text{cal}}}{\Delta T} = \frac{26,42 \text{ kJ}}{4,673 \text{ }^\circ\text{C}} = 5,654 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$$

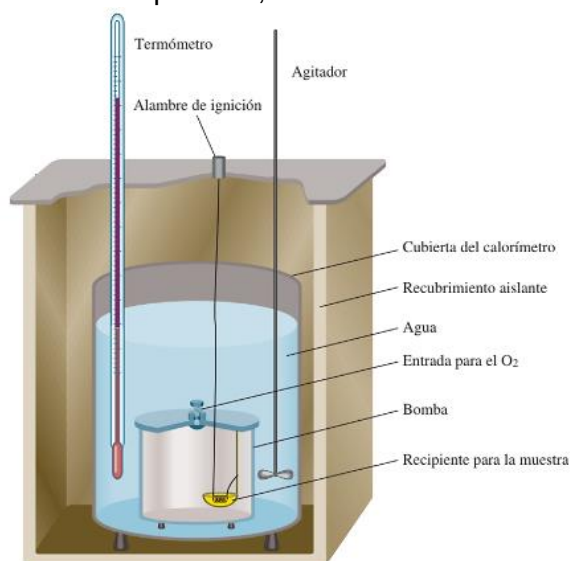


Imagen tomada de Chang R, Goldsby, K. "Química" 11va ed. Mc Graw Hill. 2013

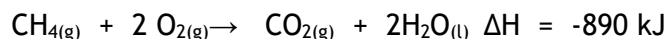
En general, el contenido energético de los alimentos y los combustibles (usualmente expresados en kcal o en kJ) se miden con calorímetros a volumen constante.

Ejercicios

1. Dada la ecuación termoquímica $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g}) \Delta H = -198,2 \text{ kJ/mol}$. Calcula el calor emitido cuando reaccionan 87,9 g de SO_2 .

Resp: -136 kJ

2. ¿Cuánto calor se libera cuando 4,50 g de gas metano se queman en un sistema a presión constante?



Resp: -250 kJ

3. Para la reacción:



a. Calcula la ΔH cuando 1,00 mol de agua se disocia en sus iones.

b. ¿Cuánto vale ΔH cuando se disocia 1,00 g de agua?

Resp: a. +55,9 kJ b. +3,11 kJ

4. Cuando reaccionan el magnesio metal y el dióxido de carbono gaseoso, se desprenden 16,7 kJ por gramo de Mg. Los productos son carbono sólido y óxido de magnesio.

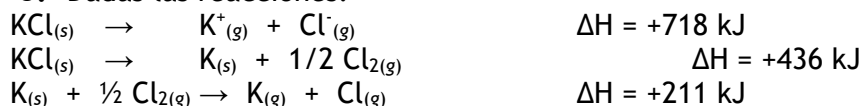
a. Escribe y balancea la reacción.



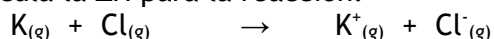
- b. Calcule ΔH cuando reaccionan 2,00 moles de Mg.
 c. ¿Qué calor se desprende por gramo de productos?

Resp: b. -802 kJ c. -8,72 kJ

5. Dadas las reacciones:

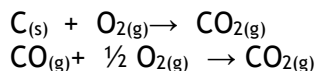


Calcula la ΔH para la reacción:

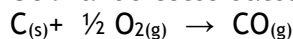


Resp: +71 kJ mol⁻¹

6. La entalpía de reacción para la combustión de C en CO₂ es -393,5 kJ y la entalpía para la combustión de CO en CO₂ es -283 kJ.

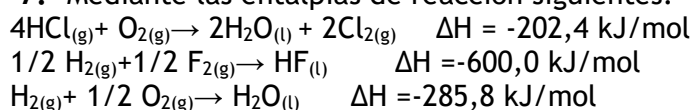


Utilizando estos datos calcula la entalpía para la combustión de C en CO:



Resp: $\Delta H = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

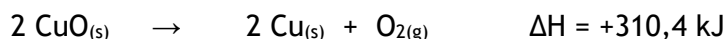
7. Mediante las entalpías de reacción siguientes:



Calcula ΔH para $2\text{HCl}_{(g)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow 2\text{HF}_{(l)} + \text{Cl}_{2(g)}$

Resp: $\Delta H = -1015,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

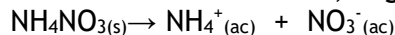
8. Dada la reacción:



- a. Calcula el calor de formación de CuO
 b. Calcula la ΔH para la formación de 50,0g de CuO

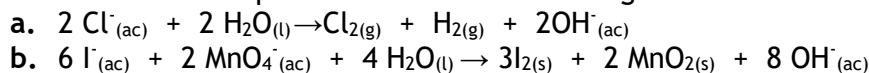
Resp: a) -155,2 kJ b) -97,6kJ

9. Utilizando los datos, calcula la ΔH cuando se disuelve 1,00 g de NH₄NO₃ según la reacción:



Resp: +0,328 kJ

10. Usa las tablas para calcular la ΔH en las siguientes reacciones:



Dato $\Delta H^\circ_f (\text{MnO}_4^-) = -541,4 \text{ kJ/mol}$

Resp: a. +446,1 kJ b. -319,9 kJ

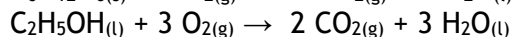
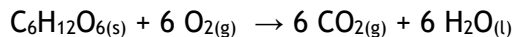
11. En la fermentación de la glucosa, C₆H₁₂O₆ se obtiene etanol, C₂H₅OH y CO₂. Si en condiciones estándar y a 25 °C, el calor desprendido en la combustión de un gramo de

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

glucosa es de 15,63 kJ y el desprendido en la combustión de un gramo de etanol es de 29,72 kJ. Calcula la entalpía de la reacción de fermentación de la glucosa en condiciones estándar y a 25 °C.

Las reacciones de combustión son:



Resp: $\Delta H^\circ = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$

12. Se sabe que en la reacción de neutralización $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$ se liberan 58 kJ. Calcula el calor liberado cuando se mezclan 25 mL de solución de HCl 0,1 M con 25 mL de solución de hidróxido de sodio 0,2 M.
13. Cuando 1,34 g de Zn(s) reacciona con 60,0 mL de 0,750 M de HCl(aq), se producen 3,14 kJ de calor. Determina el cambio de entalpía por mol de zinc que reacciona para la reacción:
 $Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$
Resp: - 153 kJ
14. Una gomita de osito contiene 2,67 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Cuando reacciona con 7,19 g de clorato de potasio, $KClO_3$, se producen 43,7 kJ de calor. Escribe una ecuación termoquímica para la reacción de un mol de sacarosa:
 $C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + 8 KClO_3(aq) \rightarrow 12 CO_2(g) + 11 H_2O(l) + 8 KCl(aq)$.
Resp: $\Delta H = -5960 \text{ kJ}$
15. Observa el video y explica el procedimiento para la determinación del valor calórico de los alimentos utilizando una bomba calorimétrica.
<https://www.youtube.com/watch?v=Vu4W7DVOZQY>
16. Una muestra impura de 4,117 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) se quemó en un calorímetro a volumen constante con una capacidad calorífica de 19,65 kJ/°C. Si el aumento en la temperatura es de 3,134 °C, calcula el porcentaje en masa de la glucosa en la muestra. Suponer que las impurezas no se ven afectadas por el proceso de combustión.
Resp: 96,21%
17. Las quinonas son compuestos aromáticos que se encuentran en las plantas y en algunos alimentos. Una muestra de 2.200g de quinona ($C_6H_4O_2$) se quema en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de 7,854 kJ/°C. La temperatura del calorímetro aumentó de 23,44 °C a 30,57 °C. Calcula el calor de combustión por gramo y por mol de quinona.
Resp: 25,5 kJ/g; 2751,8 kJ/mol
18. Una muestra de 0,5865 g de un producto lácteo se introduce en un calorímetro a volumen constante cuya capacidad calorífica es 4,812 kJ/°C. La temperatura aumenta de 23,10 a 24,95 °C. Calcula el calor de combustión del alimento expresado en kJ/100 g.
Resp: 1580 kJ/100g



Entropía y Segundo Principio de la Termodinámica.

Procesos espontáneos

Uno de los principales objetivos al estudiar termodinámica, al menos en lo que respecta a los químicos, es poder predecir si ocurrirá alguna reacción cuando se mezclen los reactivos en condiciones especiales (por ejemplo, a cierta temperatura, presión y concentración). Conocer esto es importante para una persona que se dedica a la síntesis de compuestos en un laboratorio de investigación o a la manufactura de productos químicos a nivel industrial; también resulta útil para entender los complicados procesos biológicos de una célula. Una reacción que sí ocurre en determinadas condiciones se llama reacción espontánea. Si no ocurre en esas condiciones se dice que es no espontánea. Todos los días observamos procesos físicos y químicos espontáneos, entre los que se incluyen muchos de los siguientes ejemplos:

En una cascada el agua cae, pero nunca asciende espontáneamente.

- Un terrón de azúcar se disuelve en forma espontánea en una taza de café, pero el azúcar disuelto nunca reaparece espontáneamente en su forma original.
- El agua se congela de modo espontáneo por debajo de 0°C y el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C (a 1 atm).
- El calor fluye de un objeto más caliente a otro más frío, pero el proceso inverso nunca ocurre en forma espontánea.
- El hierro expuesto al agua y al oxígeno forma herrumbre, pero ésta nunca vuelve espontáneamente a convertirse en hierro.

Estos ejemplos muestran que los procesos que ocurren en forma espontánea en una dirección no pueden ocurrir de manera espontánea en la dirección opuesta bajo las mismas condiciones.

Entropía

Con el fin de predecir la espontaneidad de un proceso, es necesario introducir al análisis una nueva cantidad termodinámica llamada entropía. La entropía (S) se la puede considerar como una medida del **grado de dispersión o desorden** de la energía en un sistema entre las diferentes posibilidades en que ese sistema puede contenerla. A mayor dispersión, mayor la entropía.

La mayoría de los procesos están acompañados por un cambio en la entropía. Una taza de agua caliente tiene cierta cantidad de entropía debido a la dispersión de la energía entre los diferentes estados de energía de las moléculas de agua (por ejemplo, los estados de energía asociados con los movimientos rotacionales, de translación y de vibración de las moléculas de agua). Si se deja sobre una mesa, el agua pierde calor hacia el entorno.

Por ende, existe un incremento general en la entropía debido a la dispersión del calor a través de los numerosos estados de energía que guardan las moléculas del aire.

En otro ejemplo, representa la situación mostrada en la figura 1. Antes de abrir la válvula, el sistema posee cierta cantidad de energía. Después de abrirse, las moléculas de gas tienen

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

acceso a la combinación de volúmenes de ambos bulbos. El mayor volumen disponible para el movimiento genera una reducción de las diferencias entre los niveles de energía traslacional de las moléculas. En consecuencia, la entropía del sistema aumenta debido a que la menor diferencia entre los niveles energéticos provoca una mayor dispersión de las moléculas entre ellos y esto conlleva a un mayor estado de desorden del sistema.

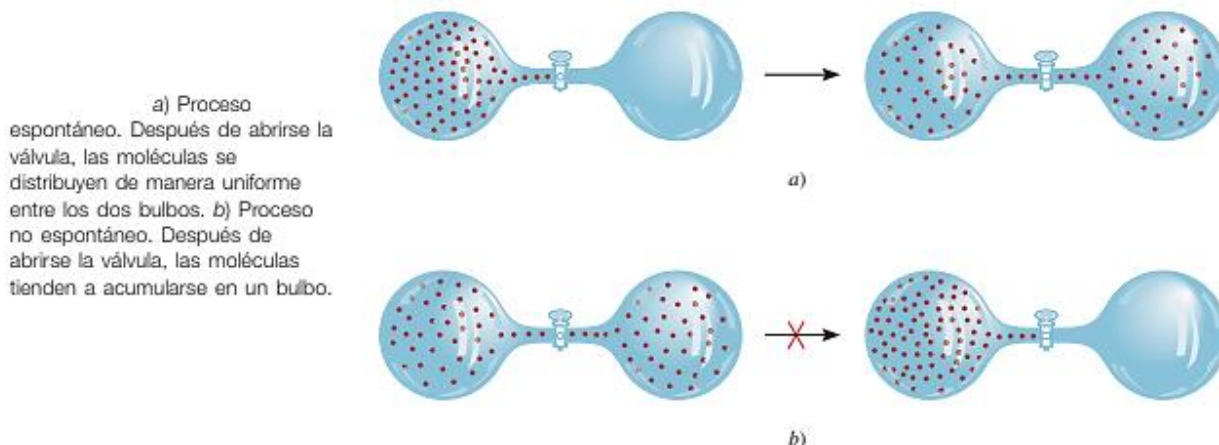


Imagen tomada de Chang R, Goldsby, K. "Química" 11va ed. Mc Graw Hill. 2013

Cambios en la entropía

Consideremos las situaciones que se muestran en la figura. En un sólido, los átomos o moléculas están confinados en posiciones fijas. Cuando se funden, estos átomos o moléculas pueden ocupar muchas más posiciones a medida que se apartan de los puntos reticulares. Por tanto, predecimos que esta fase de transición "orden \rightarrow desorden" resultará en incremento en la entropía. De la misma forma, predecimos que el proceso de vaporización motivará un incremento en la entropía del sistema. No obstante, el incremento será considerablemente mayor que para la fusión, debido a que las moléculas en la fase gaseosa ocupan mucho más espacio.

El proceso de disolución por lo general ocasiona un incremento en la entropía. Cuando un cristal de azúcar se disuelve en agua, la estructura altamente ordenada del sólido y parte de la estructura ordenada del agua se descomponen.

Cuando un sólido iónico como NaCl se disuelve en agua, hay dos factores que contribuyen al incremento en la entropía: el proceso de disolución (mezcla de un soluto con un disolvente) y la disociación del compuesto en iones.

El calentamiento también incrementa la entropía de un sistema. Además del movimiento de traslación (es decir, el movimiento a través del espacio de la molécula entera), las moléculas también pueden ejecutar movimientos rotacionales y vibracionales.

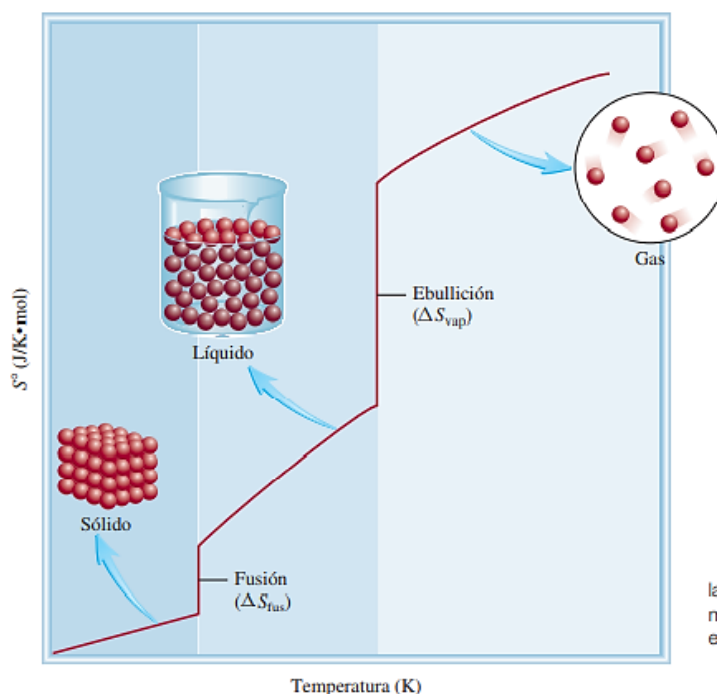
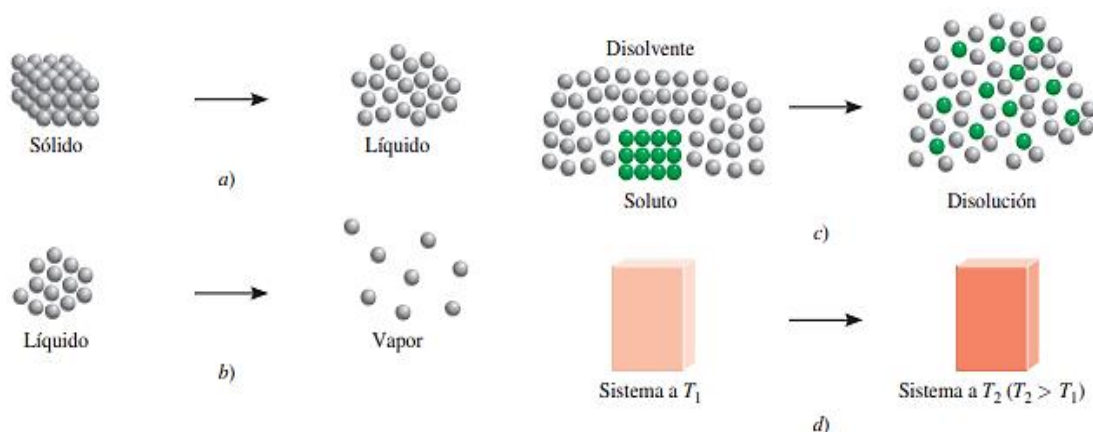


Imagen tomada de Chang R, Goldsby, K. "Química" 11va ed. Mc Graw Hill. 2013

Sistemas termodinámicos

La entropía es una propiedad de los sistemas cuyo valor depende sólo del estado actual en que se encuentra el sistema y no de cómo ha llegado a él, es decir, es una función de estado. Cualquier sistema en equilibrio tiene un valor definido de entropía (S) como tienen un valor definido de P , T , V o U . Para cualquier proceso que lleve al sistema de un estado inicial (1) a un estado final (2), la variación de entropía será siempre:

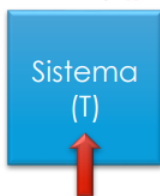
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS$$

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

Cuando un sistema que está a una temperatura T , recibe de modo reversible una cantidad infinitesimal de calor δq , la variación de entropía que experimenta el sistema viene dada por:

$$T \rightarrow T + dT$$



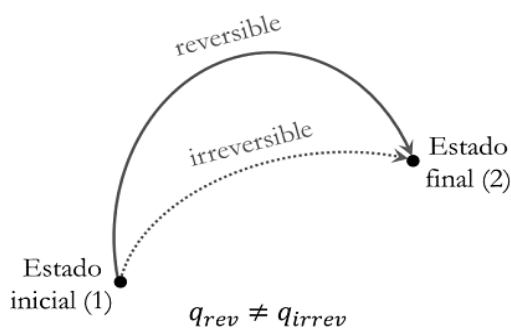
$$dS \equiv \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

La entropía se identifica con la cantidad infinitesimal de calor intercambiado de modo **reversible** dividido por la temperatura absoluta a la que estaba el sistema cuando recibió esa cantidad de calor.

¿Y si el proceso que experimenta el sistema es irreversible? ¿cómo se puede calcular la variación de entropía? Supongamos que un sistema experimenta un proceso en el que pasa de un estado inicial (1) a un estado final (2). A estas alturas sabemos que hay infinitas maneras de llevar al sistema de uno a otro estado. Pero también sabemos que, sea cual sea el camino, la variación de entropía será siempre la misma: la diferencia entre la entropía del estado final y la del estado inicial. De manera que da siempre lo mismo independientemente del camino.

Podemos diseñar un camino reversible que una los mismos estados 1 y 2, la variación de entropía a través de ese camino será igual que a través de cualquier otro.

Esto nos permite usar la ecuación anterior para calcular el cambio de entropía, siempre que la apliquemos al camino reversible que hayamos imaginado para unir el estado 1 y 2.



$$\Delta S = S_2 - S_1$$
$$\Delta S = \int_1^2 dS \text{ (irreversible)} = \int_1^2 dS \text{ (reversible)}$$
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} \text{ (camino reversible)}$$

Segundo principio de la termodinámica

Mediante el enunciado de este principio se busca una condición que explique la **direccionalidad** de los procesos. En general se pensaba que un proceso es espontáneo cuando su energía o su temperatura aumenta, pero muchos ejemplos de la vida cotidiana demuestran que esto no es así siempre. Para llegar a una conclusión que nos permita predecir la espontaneidad de los procesos vamos a pensar en un sistema cerrado como el del ejemplo:



= procesos reversibles

> procesos irreversibles

$\uparrow Q - \uparrow \text{desorden} - \uparrow S$

$$dS = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$W_{rev} > W_{irrev} \\ Q_{rev} > Q_{irrev}$$

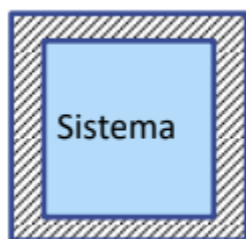
$$dQ_{rev} \geq dQ_{sist}$$

$$\frac{dQ_{rev}}{T} \geq \frac{dQ_{sist}}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ_{sist}}{T}$$

Desigualdad de Clausius

Ahora podemos plantearnos qué ocurre con el ΔS en los procesos adiabáticos



$$Q=0 \\ \Delta S_{sist} \geq 0$$

$\left\{ \begin{array}{l} = 0 \text{ reversible} \\ > 0 \text{ irreversible (espont\u00e1neos)} \end{array} \right.$

En conclusi\u00f3n si tenemos un proceso aislado y calculamos el ΔS podemos saber si es espont\u00e1neo o no seg\u00fan si el resultado sea 0 o no. Por lo tanto llegamos a una ecuaci\u00f3n que puede ser utilizada como **criterio de espontaneidad**.

Como este criterio de espontaneidad se cumple para sistemas aislados, en realidad no ser\u00eda muy \u00fatil, pero si consideramos el universo como un sistema aislado, podr\u00eda usarse como un criterio de espontaneidad.

Para que un proceso sea reversible sabemos que hacen falta infinitos pasos infinitesimales y un tiempo infinito para recorrerlo. Dado que los cambios que observamos ocurren en un tiempo limitado son necesariamente irreversibles:

- Los procesos que observamos en la naturaleza, llamados procesos "naturales", procesos observables o procesos espont\u00e1neos, son irreversibles.

Irreversible = espont\u00e1neo

- En cambio, el camino ideal reversible implica que el sistema en todo momento est\u00e1 en equilibrio (salvo una diferencia infinitesimal despreciable). De manera que decir

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

reversible y decir equilibrio equivale en la práctica a lo mismo. Cualquier condición experimental que exijamos para declarar el equilibrio de un sistema la cumple en cualquier momento el sistema que sufre un proceso reversible.

Reversible = equilibrio

Con respecto a esto, se puede afirmar que cualquier proceso espontáneo (=irreversible) que experimente un sistema aislado implica necesariamente un aumento en la entropía del sistema, $\Delta S > 0$. Dicho al revés: es imposible que se produzca un proceso que disminuya la entropía de un sistema aislado; sería uno de esos procesos antinaturales que no se observan jamás. De manera que, para un SISTEMA AISLADO, se ha encontrado un criterio para discriminar si un determinado proceso es posible o no en la práctica; si sucederá espontáneamente, no sucederá nunca, o está en equilibrio: basta conocer cómo varía la entropía con dicho proceso.

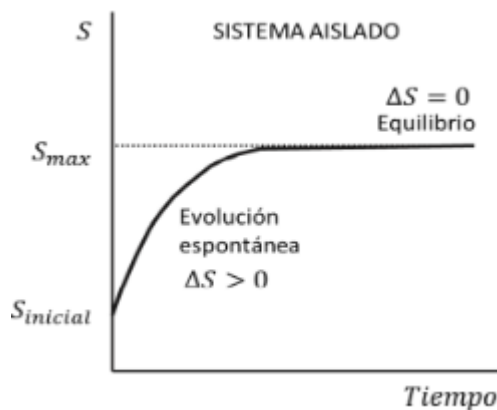
- Si la variación de entropía es positiva, $\Delta S > 0$, dicho proceso sucederá de modo **espontáneo**, por sí mismo.
- Si la variación de entropía es negativa, $\Delta S < 0$, no sucederá **jamás**.
- Si la variación de entropía es nula, $\Delta S = 0$, el sistema se encuentra en **equilibrio**.

Conclusiones: Un sistema aislado que pueda aumentar su entropía, lo hará **espontáneamente**; evolucionará necesariamente en esa dirección. Si observamos que un sistema aislado está en equilibrio (sus propiedades están definidas y no varían con el tiempo), significa que la entropía ya no puede aumentar más en dicho sistema (si pudiera lo haría), o lo que es lo mismo, que la entropía ha llegado a su valor máximo.

Un sistema AISLADO evoluciona siempre espontáneamente en la dirección en que **aumenta su entropía**, $\Delta S > 0$, hasta que ya no puede aumentar más, alcanzándose entonces el equilibrio, donde la entropía se mantiene constante en dicho valor máximo, $\Delta S = 0$.

Si representáramos gráficamente este comportamiento en un diagrama de entropía frente al tiempo, observaríamos la figura de al lado.

De esta forma, podemos enunciar el **Segundo Principio de la Termodinámica** de un modo más general:

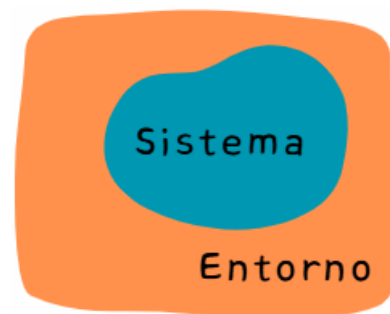


En un sistema aislado se alcanza el equilibrio cuando su entropía es máxima

En todas las ciencias fundamentales y aplicadas se trabaja en el laboratorio con sistemas que no están aislados, por ejemplo, una reacción que ocurre en un vaso de precipitados, un cultivo bacteriano, etc. Todos estos ejemplos son sistemas que se conservan en recipientes o soportes diatérmicos (intercambian calor) y pueden sufrir trabajo de expansión - compresión.



Los efectos de los intercambios de calor y trabajo entre el sistema cerrado y sus alrededores suelen ser de muy corto alcance. Por ejemplo, aunque se realice en el laboratorio una reacción química de desprenda algo de calor, su cantidad será tan pequeña en comparación con el volumen del laboratorio que no provocará cambio apreciable en la temperatura del laboratorio ni en su presión. Como mucho calentará algo del aire que tiene alrededor. Además, los trabajos de expansión-compresión son despreciables en líquidos y las reacciones de gases se tienen en recipientes rígidos cerrados (que anulan el intercambio de trabajo con el entorno). Por todo ello, con mucha frecuencia, la mayoría de los procesos que experimenta nuestro sistema afectan sólo a su alrededor más inmediato: son efectos localizados.



Teniendo esto en cuenta, se puede usar la siguiente estrategia para tratar con sistemas cerrados. Consideremos un sistema que sería la suma del sistema de interés más la parte del entorno que se va a ver realmente afectada por el proceso. Como el resto del entorno no se ve afectado, implica que no intercambia ni calor, ni trabajo, ni materia. Es decir, nuestro sistema se comporta como un sistema aislado. De hecho, todo el conjunto se comportaría exactamente igual si estuviera rodeado de paredes adiabáticas y rígidas. Esto permite, considerar a dicho conjunto como un sistema aislado y aplicar el Segundo Principio al conjunto.

Consideremos ahora cómo variaría la entropía del conjunto con cualquier proceso que sufra nuestro sistema cerrado. La variación de entropía del conjunto sería la suma de la variación de entropía del sistema cerrado más la variación de entropía del entorno. Dicho conjunto aislado debe cumplir que la variación total de entropía es positiva en los procesos espontáneos y cero en el equilibrio (Segundo Principio; sistemas aislados).

Así que se puede considerar: $\Delta S_{sist} + \Delta S_{ent} = \Delta S_{univ} \geq 0$

Cálculo de la entropía para los distintos procesos

Expansión isotérmica reversible de un gas ideal

Por ser un proceso reversible sabemos que podemos emplear la igualdad $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$.

Para calcular el ΔS del proceso completo

$$\Delta S_{sist} = \frac{Q_{sist}}{T}$$

$$\Delta S_{sist} = \frac{nRT}{T} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{sist} = n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$Q = W$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

Al ser un proceso reversible a temperatura constante, la T del medio ambiente, es igual a la del sistema, por lo tanto para calcular la variación de entropía del sistema tenemos:

$$\Delta S_{m.a.} = \int -\frac{\delta Q_{sist}}{T_{m.a.}} = \int -\frac{\delta Q_{sist}}{T} = -\frac{Q_{sist}}{T} = -n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Lo que es correcto ya que $\Delta S_{univ} = 0$ por ser un proceso reversible.

Calentamiento cuasiestático a presión constante

Por ser un proceso reversible sabemos que podemos emplear la igualdad $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$.

Pero, además, al ser a presión constante, sabemos que el calor intercambiado se puede calcular a partir de cp. Habitualmente, para líquidos y gases, cp varía muy levemente con la temperatura y se puede suponer que se mantiene constante sin cometer mucho error. De manera que, en cualquier caso, cp puede salir de la integral, quedando

$$\Delta S_{sist} = \frac{Q_{sist}}{T} = \int \frac{Q_p}{T} = \int \frac{n c_p dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

En este caso no ΔS_{sist} no sirve como criterio de espontaneidad, ya que no es un sistema adiabático, por lo tanto hay que pensar también en el cambio de entropía del medio ambiente y del universo. Para esto, como es un proceso reversible, se considera que la T del medio ambiente varía igual que la T del sistema, $T_{m.a.} \approx T_{sist}$.

$$\Delta S_{m.a.} = -n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Si el proceso fuera a volumen cte, las fórmulas serían iguales pero se utiliza cv en lugar de cp

Cuando los procesos sean reversibles y a presión constante, sabemos que el calor intercambiado se identifica con la variación de entalpía: $\Delta H = Q_p$. De manera que, para cualquier cambio de fase podemos calcular la variación de entropía que se produce como:

$$\Delta S = \frac{q_{p,rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Esta ecuación aplica a todos los procesos que sean **reversibles y sucedan a T y P constantes**. Un ejemplo muy habitual de este tipo de procesos son los **cambios de fase** que siempre ocurren a sus correspondientes temperatura y presión de equilibrio de fase, lo que implica que se desarrollan siempre en equilibrio térmico, mecánico y material, y podemos aplicar las ventajas de un proceso reversible. Además, esa P y esa T se mantienen siempre constantes durante el cambio de fase (por ejemplo: la fusión del agua a 0 °C y 1 atm, o la ebullición del agua a 100 °C y 1 atm)



Calentamiento no cuasiestático a presión constante

En este proceso el sistema es introducido en un recipiente a una temperatura superior, al no ser reversible se busca un proceso que tenga el mismo estado inicial y final ya que la entropía no depende del camino.

$$\Delta S_{sist} = \frac{Q_{sist}}{T} = \int \frac{Q_p}{T} = \int \frac{n c_p dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Se considera la T del medio ambiente constante, por lo tanto:

$$\Delta S_{m.a} = \frac{-n c_p \Delta T}{T}$$

Si el proceso fuera a volumen cte, las fórmulas serían iguales pero se utiliza cv en lugar de cp

Expansión contra vacío de un gas ideal

En este caso el proceso no es reversible, por lo tanto $\int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \neq \int \frac{\delta Q_{sist}}{T}$. Por lo tanto se recurre a las características de las funciones de estado y se busca una evolución con el mismo estado inicial y final para poder calcular el ΔS_{sist} , por ejemplo la expansión isotérmica.

Por definición, la expansión contra vacío de un gas ideal es un proceso **adiabático**, por lo tanto el cálculo del ΔS_{sist} sirve como **criterio de espontaneidad**, y no es necesario el cálculo del ΔS_{univ} .

Por otro lado sabemos que el calor en este tipo de evoluciones es 0, por lo tanto $\Delta S_{m.a} = 0$ y entonces queda:

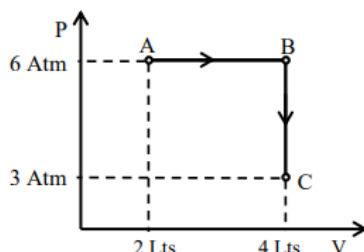
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} > 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo}$$

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

Ejercicios

1. Un mol de un gas ideal evoluciona en forma isobárica desde A a B y en forma isocórica de B a C como se muestra en el gráfico. Calcular la variación de entropía entre A y C.



Resp: 5,76 J/K.

2. Para el agua se puede considerar el c_p casi constante y con un valor de 1,00 cal/(g °C).
- Determinar ΔS cuando 100 g de agua se calientan reversiblemente de 25 °C a 50 °C a 1 atm.
 - Determinar ΔS cuando 100 g de agua se calientan reversiblemente de 50 °C a 75 °C a 1 atm.
 - Explicar los resultados, teniendo en cuenta que en ambos casos la diferencia de temperaturas es la misma.

Resp: a) 33,7 J/K; b) 31,2 J/K

3. 180 g de agua líquida a 0 °C y 1 atm, son puestos en un termostato a 120 °C

- Calcular Q, W, ΔU , ΔH , ΔS sist. y ΔS univ. una vez alcanzado el equilibrio final.
- Repetir el cálculo considerando que el calentamiento se realiza de forma infinitesimal
- Graficar H vs T y S vs T

Datos: $\Delta H_{fus} = 1436$ cal/mol; $\lambda_{vap} = 536$ cal/g; $c_{p,agua} = 1$ cal/g °C; $c_{p,vapor} = 14,4$ cal/molK. Considerar que el vapor se comporta como un gas ideal y $V_{vapor} \gg V_{agua\ líquida}$

Resp: a) $Q = \Delta H = 117,4$ kcal; $W = 7860$ cal; $\Delta U = 109,5$ kcal; $\Delta S = 322,36$ cal/K; $\Delta S_{univ} = 23,7$ cal/K

b) $Q = \Delta H = 117,4$ kcal; $W = 7860$ cal; $\Delta S = 322,36$ cal/K; $\Delta S_{univ} = 0$ cal/K

4. Un mol de gas ideal monoatómico a 30 °C y 1 atm, experimenta secuencialmente las siguientes evoluciones:

- Compresión adiabática cuasiestática hasta la mitad del volumen inicial.
- Expansión isotérmica contra una presión externa constante de 1,2 atm, hasta que se equilibran las presiones.
- Enfriamiento a volumen constante hasta la temperatura inicial (30 °C).

- Grafica las evoluciones en un diagrama p vs V
- Calcula ΔU , ΔH , ΔS , Q y W para cada etapa
- ¿Es ΔS criterio de espontaneidad?

Resp: Etapa 1: $Q = 0$; $\Delta U = -W = 531$ cal; $\Delta S = 0$

Etapa 2: $Q = W = 596$ cal; $\Delta H = 0$; $\Delta U = 0$; $\Delta S = 195$ cal/K

Etapa 3: $W = 0$ cal; $\Delta H = -885$ cal; $\Delta U = Q = -531$ cal; $\Delta S = -1,38$ cal/K



5. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F). Justifica.
- a. Para un sistema aislado adiabáticamente que evoluciona reversiblemente:
- $\Delta S_s = 0$
 $\Delta S_s < 0$
 $\Delta S_s > 0$
- b. $\partial Q/T$ es siempre un diferencial total exacto.
- c. $dS = 0$ en un proceso irreversible, en un sistema aislado.
- d. Cuando un sistema sufre una evolución, su variación de entropía permite analizar:
- si la evolución es cuasiestática
 - el estado de desorden del sistema
 - el valor del calor intercambiado a $p = \text{cte.}$
- e. La entropía de los alrededores de un sistema permanece constante cuando éste evoluciona en forma reversible.
- f. La entropía de un sistema aislado energéticamente no puede decrecer espontáneamente.
- g. Para un proceso espontáneo, a T y p constantes, con sólo trabajo expansional, ΔS es siempre positivo.
- h. Cuando el agua congela espontáneamente, su entropía aumenta.
- i. ΔS asociado a una expansión adiabática de un gas ideal contra una presión externa constante es nulo porque no existe intercambio de calor.
- j. La entropía de un sistema abierto no puede decrecer espontáneamente.
- k. La entropía de un sistema aislado materialmente no puede decrecer espontáneamente
6. Se midieron los cambios de entropía para un sistema (un gas ideal monoatómico) y su entorno para varios procesos y distinto tipo de frontera. Observa los valores y responde, justificando las respuestas.

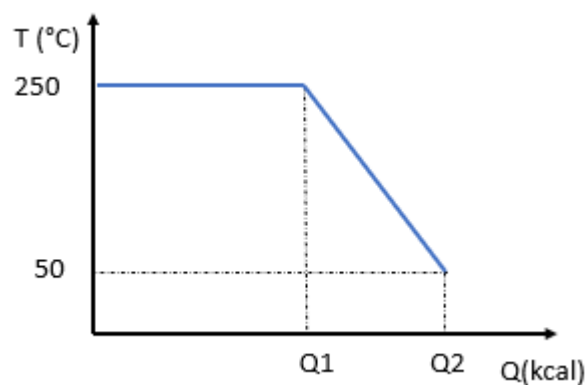
- a. Indica qué procesos son imposibles de realizar.

Proceso	ΔS (cal/K)	ΔS_{ent} (cal/K)	ΔS_{univ} (cal/K)
1	4,2	-4,2	
2	0	0	
3	-5,4	6,4	
4	6	-7,2	
5	1,7	-1,5	
6	3,6	0	
7	-6,5	5	

Primer y segundo principio de la termodinámica

Fisicoquímica

- b. Indica en qué procesos el recipiente de gas tiene paredes adiabáticas.
 - c. Indica qué procesos fueron llevados a cabo en forma irreversible o espontánea.
 - d. Se conoce, además, que H para el proceso III es nulo. Indique el signo del trabajo en ese caso.
7. Una masa de metal que inicialmente se encuentra en estado líquido, se enfría a presión constante. La figura muestra la evolución de la temperatura en función del valor absoluto del calor intercambiado, en donde $Q_1 = 71,25 \text{ kcal}$ y $Q_2 = 95 \text{ kcal}$. Calcula la variación de entropía del metal para el proceso completo.



Resp: $\Delta S = - 193,46 \text{ cal/K}$



Bibliografía

- Atkins, P. y de Paula, J. 2008. Química Física (8a edición). Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. 2013. Química (11.a ed.). McGraw-Hill. México.
- Graciani, Jesús. 2020. Fisicoquímica. Universidad de Sevilla.
- Levine, I.N. 2014. Fisicoquímica (5a Edición). México: McGraw Hill/Interamericana. Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Fisicoquímica I. Guía de trabajos prácticos 2019.
- Whitten-Gailey-Davis. 2014. 10ma edición. "Química General". Mc Graw-Hill. México D.F.