

FORMULARIO DE TERMODINAMICA QUIMICA Y QUÍMICA FÍSICA

1.- Equivalencias de Unidades

Magnitud	Nombre	Símbolo	Definición
presión	pascal	Pa	Nm ⁻²
presión	bar	bar	10 ⁵ Nm ⁻²
presión	atmósfera	atm	101 325 N m ⁻²
presión	mmHg	mmHg	(101 325/760)N m ⁻²
energía	kilovatio hora	kWh	3,6 x 10 ⁶ J
energía	electronvoltio	Ev	1,602 x 10 ⁻¹⁹ J
energía	caloría	cal	4,184 J
potencia	caballo de vapor	cv	736 W
temp. Celsius(t)	grado Celsius	°C	t/°C = T/K-273,15
longitud	ångström	Å	10 ⁻¹⁰ m
fuerza	dina	din	10 ⁻⁵ N

2.- Constantes Físicas

Constante	Símbolo	Valor
carga elemental	e	1,60219 x 10 ⁻¹⁹ C
masa del electrón en reposo	m	9,10953 x 10 ⁻³¹ kg
masa del protón en reposo	m _p	1,672648 x 10 ⁻²⁷ kg
masa del neutrón en reposo	m _n	1,674954 x 10 ⁻²⁷ kg
velocidad de la luz en el vacío	c	2,997925 x 10 ⁸ m s ⁻¹
número de Avogadro	N	6,022045 x 10 ²³ mol ⁻¹
constante de Boltzmann	k = R/ N	1,38066 x 10 ⁻²³ JK ⁻¹
constante de Planck	h	6,62618 x 10 ⁻³⁴ Js
constante de Faraday	$\mathcal{F} = Ne$	9,64846 x 10 ⁴ C equiv ⁻¹
constante de los gases	R	8,3144 J mol ⁻¹ K ⁻¹ = ... = 1,987 cal K ⁻¹ mol ⁻¹ =... = 0,08206 atm l K ⁻¹ mol ⁻¹
volumen molar de un gas ideal en condiciones TPN		2,24138 x 10 ⁻² m ³ mol ⁻¹

3.- Prefijos SI

<u>divisor</u>	<u>prefijo</u>	<u>símbolo</u>	<u>multiplicador</u>	<u>prefijo</u>	<u>símbolo</u>
10 ⁻³	mili	m	10 ³	kilo	k
10 ⁻⁶	micro	μ	10 ⁶	mega	M
10 ⁻⁹	nano	n	10 ⁹	giga	G
10 ⁻¹²	pico	p	10 ¹²	tera	T

4.- Pesos atómicos

(¹²C:12,00)

<u>Elemento</u>	<u>Símbolo</u>	<u>Peso atómico</u>	<u>Elemento</u>	<u>Símbolo</u>	<u>Peso atómico</u>
Aluminio	Al	26,98	Iridio	Ir	192,22
Antimonio	Sb	121,75	Lantano	La	138,91
Argón	Ar	39,95	Litio	Li	6,94
Arsénico	As	74,92	Magnesio	Mg	24,31
Azufre	S	32,06	Manganeso	Mn	54,94
Bario	Ba	137,34	Mercurio	Hg	200,59
Berilio	Be	9,01	Molibdeno	Mo	95,94
Bismuto	Bi	208,98	Neón	En	20,18
Boro	B	10,81	Niobio	Nb	92,91
Bromo	Br	79,90	Níquel	Ni	58,71
Cadmio	Cd	112,40	Nitrógeno	N	14,01
Calcio	Ca	40,08	Oro	Au	196,97
Carbono	C	12,01	Osmio	Os	190,20
Cesio	Cs	132,91	Oxígeno	O	16,00
Cinc	Zn	65,37	Paladio	Pd	106,40
Circonio	Zr	91,22	Plata	Ag	107,87
Cloro	Cl	35,45	Platino	Pt	195,09
Cobalto	Co	58,93	Plomo	Pb	207,20
Cobre	Cu	63,55	Potasio	K	39,10
Criptón Kr		83,80	Radio Ra		226,03
Cromo	Cr	52,00	Rodio	Rh	102,91
Escandio	Sc	44,96	Rubidio	Rb	85,47
Estaño	Sn	118,69	Selenio	Se	78,96
Estroncio	Sr	87,62	Silicio	Si	28,09
Flúor	F	19,00	Sodio	Na	22,99
Fósforo	P	30,97	Titanio	Ti	47,90
Galio	Ga	69,72	Torio	Th	232,04
Germanio	Ge	72,59	Uranio	U	238,03
Helio	He	4,00	Vanadio	V	50,94
Hidrógeno	H	1,01	Wolframio	W	183,85
Hierro	Fe	55,85	Xenón	Xe	131,30
Indio	In	114,82	Yodo	I	126,91

5.- Fórmulas

Coeficientes termoelásticos

De dilatación:
$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Piezométrico:
$$\beta_V \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

De compresibilidad:
$$\chi_T \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\alpha_p = p\beta_V\chi_T$$

Primer Principio de la Termodinámica

Trabajo de expansión:
$$W_{exp} = \int p \, dv$$

Sistemas cerrados:
$$Q = \Delta U + W$$

Entalpía:
$$H \equiv U + pV$$

Sistemas abiertos:
$$q = \Delta h + w_u$$

Capacidades caloríficas

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

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

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Termodinámica

$$q_v = - \Delta U$$

$$q_p = - \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gas}}$$

Avance de reacción:

$$dn_i = v_i d\xi$$

$$n_i = n_{i,o} + v_i \xi$$

$$\Delta Y_r = \sum v_i Y_i$$

Grado de reacción:

$$\varepsilon \equiv (n_{1,o} - n_1) / n_{1,o}$$

Ley de Hess:

$$\Delta H_r = \sum_j \lambda_j \Delta H_{r,j}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f,P}^\circ - \Delta H_{f,R}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i v_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

$$H_m^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ + \int_{298,15K}^T C_p dT$$

$$\Delta H_r^\circ = -\sum_i v_i \Delta H_{c,i}^\circ$$

Ecuaciones de Kirchhoff:

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r^\circ}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

Combustión:

$$\Delta H_r(T_1) + \sum_i \gamma_{p,i} \int_{T_1}^{T_p} C_{p,i} dT = 0$$

Explosión:

$$\Delta U_r(T_1) + \sum_i \gamma_{p,i} \int_{T_1}^{T_p} C_{v,i} dT = 0$$

Segundo Principio de la Termodinámica

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i$$

Cambios de fase:
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Gases ideales

Ecuación de estado:
$$pV = nRT$$

Ley de Dalton:
$$p = \sum p_i \quad ; \quad p_i = p x_i$$

Ley de Mayer:
$$C_p - C_v = R$$

Transformaciones reversibles:

Isoterma:
$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Adiabática:
$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \quad ; \quad \kappa \equiv \frac{C_p}{C_v}$$

Entropía:
$$S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Entropía de mezcla:
$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

Coefficiente de Joule-Thomson:
$$\mu_j \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Condiciones normales (TPN):
$$0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}$$

Funciones termodinámicas

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv H - TS$$

Trabajo:

$$W = W_{\text{exp}} + W_u$$

$$W_T \leq -\Delta F$$

$$W_{u(T,p)} \leq -\Delta G$$

$$W_{u(T,v)} \leq -\Delta F$$

Ecuación fundamental del equilibrio:

$$dU + pdV - TdS \leq 0$$

Relaciones entre funciones termodinámicas

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Fórmulas de Thomson:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Ecuaciones termodinámicas de estado:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Termodinámica del equilibrio químico

Funciones extensivas:

$$Y = \sum_i Y_i n_i$$

$$Y_i \equiv \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$Y_m = \sum_i Y_i x_i$$

Ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT - \sum_i n_i dY_i = 0$$

Condiciones de equilibrio:

$$p^\alpha = p^\beta = \dots$$

$$T^\alpha = T^\beta = \dots$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots$$

Regla de las fases:

$$f + 1 = c + 2$$

Cuerpos puros

Ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V_m} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Ec. de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Gases reales

Ecuación de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad ; \quad V_{mc} = 3b$$

Fugacidad y actividad

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Comportamiento ideal: $a_i = x_i$

Coefficiente de actividad: $a_i = \gamma_i x_i$

Ley de acción de masas

Condición de equilibrio: $\Delta G_r = \sum_i \mu_i \nu_i = 0$

L.A.M.: $\prod a_i^{\nu_i} = e^{-\Delta G_r^\circ / RT} \equiv K_a$

Gases ideales:

$$K_p = (p^\circ)^{\Delta \nu} K_a = p^{\Delta \nu} K_x = \left(\frac{p}{n} \right)^{\Delta \nu} K_n = (RT)^{\Delta \nu} K_c$$

Ecuación de van't Hoff: $\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$

Disoluciones ideales

Ley de Raoult: $f_i^g = f_i^{g^\circ} x_i$

Ley de Henry: $f_i^g = K x_i$

Propiedades coligativas

Ebullioscopía:

$$\Delta T = K_E m_2$$

Constante ebullioscópica:

$$K_E = \frac{RT_o^2}{l_{vap}}$$

Crioscopía:

$$-\Delta T = K_F m_2$$

Constante crioscópica:

$$K_F = \frac{RT_o^2}{l_{fus}}$$

Presión osmótica:

$$\Pi V_1 n_1 = RT n_2$$

$$\Pi = RT m'_2$$

Ley de van't Hoff:

$$\Pi V = RT n_2$$

Higrometría

Humedad relativa:

$$\phi = n_v / n_v^{sat} = p_v / p_v^{sat}$$

Humedad absoluta:

$$\Phi = m_v / V$$

Humedad específica:

$$\omega = m_v / m_a$$

Ley del reparto

$$\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} = K_i^{\alpha, \beta}$$

Selectividad del disolvente:

$$\sigma = \frac{n_1^\beta / (n_1^\beta + n_2^\beta)}{n_1^\alpha / (n_1^\alpha + n_2^\alpha)}$$

Conducción iónica

Ley de Pouillet: $R = \rho l / A = l / \kappa A$

Vaso de conductividad: $R = K \rho = K / \kappa$
(K: Constante del vaso)

Conductancia equivalente: $\Lambda \equiv \kappa / c^*$

Ley de Kohlrausch: $\Lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^-$

$$\Lambda_{o,AB} = \Lambda_{o,AM} + \Lambda_{o,NB} - \Lambda_{o,NM}$$

Números de transporte: $t^+ = \lambda^+ / \Lambda \quad ; \quad t^- = \lambda^- / \Lambda$

Equilibrios iónicos

Actividad iónica media: $a_{\pm} = a^{1/\nu} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \dots$
 $\dots = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \gamma_{\pm} (m/m_o)$
 $\nu = \nu_+ + \nu_-$

Coefficiente de actividad iónico medio: $\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$

Fuerza iónica: $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$

Ecuación de Debye-Hückel: $-\log \gamma_i = \frac{0,5 z_i^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,5 z_+ |z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

Ecuación de Hasselbach:
$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{a_a}{a_b}$$

Equilibrio de solubilidad:
$$K_s = \gamma_{c^+}^{v^+} \gamma_{A^-}^{v^-} A_s = \gamma_{\pm}^{v^+} m_+^{v^+} m_-^{v^-}$$

Pilas galvánicas

F.e.m.:
$$z \mathcal{F} \mathcal{E} = -\Delta G_r$$

Ecuación de Helmholtz:
$$\mathcal{E} = - \frac{\Delta H_r}{z \mathcal{F}} + T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta S_r = z \mathcal{F} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p$$

Ecuación de Nernst:
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{z \mathcal{F}} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\mathcal{E}^\circ = - \frac{\Delta G_r^\circ}{z \mathcal{F}} = \frac{RT}{z \mathcal{F}} \ln K_a$$

Electrólisis

Potencial electroquímico:
$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i \mathcal{F} \phi^\alpha$$

Ecuación de Butler-Volmer:
$$i = i_o [e^{\alpha z \mathcal{F} \eta_t / RT} - e^{-\beta z \mathcal{F} \eta_t / RT}]$$

$$\alpha + \beta = 1$$

Ecuación de Tafel:
$$\eta_t = a + b \ln i$$

Potenciales de reducción normales a 25°C

<u>Electrodo</u>	<u>Reacción</u>	<u>e°(v)</u>
Li Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,045
K K ⁺	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,925
Ca Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,870
Na Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,714
Mg Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2,370
Al Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,660
Pt, H ₂ OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
Zn Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,763
Fe Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,440
Cd Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,403
Sn Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0,136
Pb Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,126
Fe Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0,036
Pt, H ₂ H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0,000
Ag, AgCl Cl ⁻	AgCl + e ⁻ ⇌ Ag + Cl ⁻	0,222
Cu Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0,337
Cu Cu ⁺	Cu ⁺ + e ⁻ ⇌ Cu	0,521
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	0,799
Hg Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg	0,854
Pt, O ₂ H ⁺	1/2 O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	1,230
Pt, Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	1,360

Mecánica estadística

Modelo de Bose-Einstein:
$$\Omega = \prod \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)! N_i!} \approx \prod \frac{(g_i + N_i)!}{g_i! N_i!}$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta u_i} - 1}$$

Modelo de Maxwell-Boltzmann:
$$\Omega = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta u_i}$$

Postulado de Boltzmann:
$$S = k \ln \Omega$$

$$\alpha = -\mu / RT$$

$$\beta = 1 / kT$$

Función de partición:
$$Z = \sum g_i e^{-u_i/kT}$$

Tercer Principio de la Termodinámica

$$S = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$C_v \approx \text{cte} \cdot T^3 \quad (T \approx 0 \text{ K})$$

$$S_0 = R \ln g_0 \quad (T = 0 \text{ K})$$

Química de superficies. Adsorción

Isoterma de Gibbs:
$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2}$$

Isoterma de Langmuir:
$$\frac{x}{m} = \frac{kP}{a + P}$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{P}{a + P} = \frac{bP}{1 + bP}$$

Isoterma de Freundlich:
$$\frac{x}{m} = k_1 c^{1/n}$$

Cinética química

Velocidad de reacción:
$$v = k_r \prod (C_i)^{\alpha_i}$$

Ecuación de Arrhenius:
$$k_r = A e^{-U_a / RT}$$

Ecuación de Eyring:
$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Efecto salino primario:
$$k_r = v K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

Cinética de 1^{er} orden:
$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

Cinética de 2º orden:
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t \quad (a \neq b)$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \quad (a=b)$$

Período de semirreacción:
$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)a^{n-1}}$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (1^{\text{er}} \text{ orden})$$

Reacciones opuestas:
$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_d + k_i)t$$

$$K_c = \frac{k_d}{k_i}$$