

Tema 1. Termodinámica Química

Indice

1. Definiciones
2. Primer principio de la termodinámica
3. Entalpía y Calor de reacción
4. Espontaneidad
5. Segundo Principio de la Termodinámica
6. Energía Libre

Tema 1. Termodinámica Química

SISTEMA TERMODINÁMICO: Es la parte del universo que es objeto de nuestro estudio.

Es una porción de materia integrada por un gran nº de individualidades y separada del exterior por una superficie cerrada, real o imaginaria.

La parte del universo que no pertenece al sistema y tiene la capacidad de interactuar con él es conocida como alrededores.

Clases de sistemas:

HOMOGENEO y HETEROGÉNEO; CONTINUO

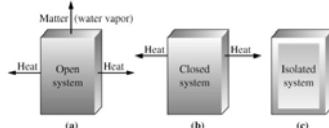
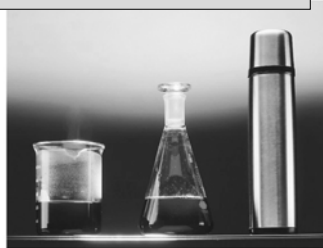
Tema 1. Termodinámica Química

SISTEMAS:

ABIERTO:
intercambia materia y energía.

CERRADO:
intercambia energía.

AISLADO:
no intercambia materia ni energía.



Tema 1. Termodinámica Química

ESTADO DE UN SISTEMA: es cada una de las formas en que el sistema puede presentarse, posee un conjunto de propiedades macroscópicas (variables termodinámicas) que no dependen de la historia.

INTENSIVAS: su valor no depende de la cantidad de sistema considerada.

Ejemplos: P, T,

EXTENSIVAS: Dependen de la cantidad de sistema considerada.
Ejemplos: m, V, Cp...

P, T, ...
 m_a, V_a, \dots

P, T, ...
 m_b, V_b, \dots

Tema 1. Termodinámica Química

PROCESO TERMODINÁMICO es el que experimenta el sistema cuando alguna variable de estado cambia con el tiempo.

ENERGÍA INTERNA: Forma que tienen los cuerpos de almacenar Q y ω .
Es la E total que posee un sistema por la forma de moverse o interactuar sus individualidades.

Tema 1. Termodinámica Química

Contribuciones a la energía interna:

E traslacional



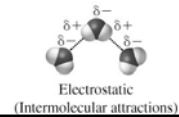
E rotacional



E vibracional



E asociada a:
*e- de los átomos
*enlaces de las moléculas
*interacciones intermoleculares



Tema 1. Termodinámica Química

Un sistema cerrado puede intercambiar E de dos formas generales: Calor y trabajo

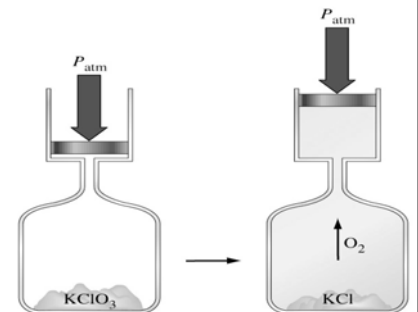
CALOR es la transmisión de E debido a una diferencia de T .

TRABAJO es la transmisión de E con variación de algún parámetro externo (Fuerzas que se desplazan).

Tema 1. Termodinámica Química

Los sistemas químicos intercambian trabajo debido a los cambios de volumen:

Trabajo de una reacción química



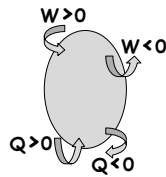
Tema 1. Termodinámica Química

2. Primer Principio de la Termodinámica
(ley de conservación de la energía):

la E no se crea ni se destruye: la variación de la E interna es igual a la suma del calor y el trabajo intercambiado entre el sistema y sus alrededores.

$$\Delta U = Q + W$$

Criterio de signos



Tema 1. Termodinámica Química

En un sistema aislado, el cambio de energía interna es cero

$$\Delta U = 0$$

Si consideramos todo el universo, como la suma del sistema de interés y los alrededores

$$\Delta U_{\text{uni}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{sist}} = -\Delta U_{\text{alr}}$$

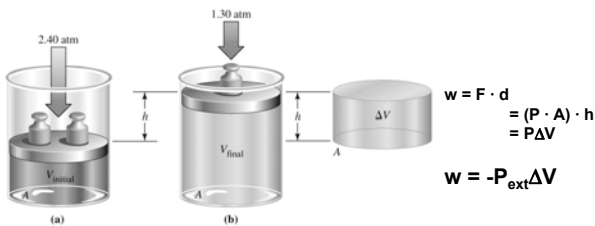
En un sistema en el que no hay intercambio de W:

$$Q_{\text{sist}} + Q_{\text{alr}} = 0$$

$$Q_{\text{sist}} = -Q_{\text{alr}}$$

Tema 1. Termodinámica Química

El trabajo puesto en juego en los cambios de volumen vale: $dW = -P_{\text{ext}} dV$



1.- Expansión a $P=cte$

$$W = -P_{\text{ext}} \int dV = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

2.- Expansión reversible isoterma

$$W = -\int (nRT/V)dV = -nRT \int dV/V = -nRT \cdot \ln(V_f/V_i)$$

Tema 1. Termodinámica Química

CAPACIDAD CALORÍFICA : Es el calor necesario para cambiar en 1 grado la temperatura del sistema.

Capacidad calorífica molar (C_V ó C_P):
si el sistema es un mol de sustancia:

$$Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

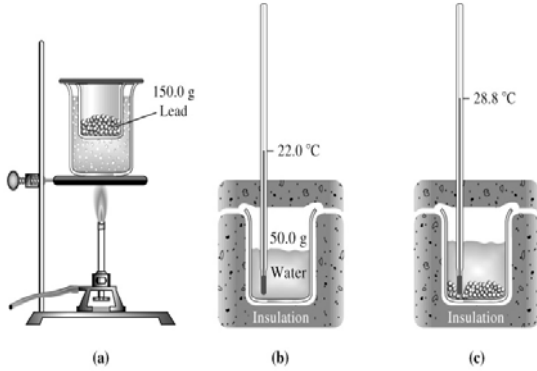
$$Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

Calor específico (c):
si el sistema es 1 g de sustancia:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Tema 1. Termodinámica Química

MEDIDA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA



Tema 1. Termodinámica Química

Utilizar los datos de la figura anterior para calcular el calor específico y la capacidad calorífica molar del plomo ($M_r = 207.2 \text{ uma}$)

$$Q_{\text{sistema}} = -Q_{\text{alrededores}}$$

$$-Q_{\text{cedido por el plomo}} = Q_{\text{ganado por el agua}} = m \cdot c \cdot \Delta T = (50.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})(28.8 - 22.0)^\circ\text{C} = 1.4 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cedido por el plomo}} = -1.4 \times 10^3 \text{ J} = m_{\text{Pb}} \cdot c_{\text{Pb}} \cdot \Delta T$$

$$c_{\text{Pb}} = [-1.4 \times 10^3 \text{ J} / 150 \text{ g} (28.8 - 100.0)^\circ\text{C}] = 0.13 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{Pb}} = (207.2 \text{ g/mol}) \cdot (0.13 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) = 26.9 \text{ J/mol } ^\circ\text{C}$$

Tema 1. Termodinámica Química

3. Entalpía y Calor de Reacción

Entalpía es una función de estado que vale:

$$H = E + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

*p=cte: $dH = dU + pdV$ $\Delta H = Q_p$

EN UNA REACCIÓN QUÍMICA:

Por ser función de estado: $\Delta H_R = H_p - H_r$

Por ser extensiva: $\Delta H_R = \sum v_{pi} H_{pi} - \sum v_{rj} H_{rj}$

*V=cte: $0 = pdV$ $\Delta U = Q_v$

EN UNA REACCIÓN QUÍMICA:

Por ser función de estado: $\Delta U_R = U_p - U_r$

Por ser extensiva: $\Delta E_R = \sum v_{pi} U_{pi} - \sum v_{rj} U_{rj}$

Tema 1. Termodinámica Química

Calor de reacción es el calor intercambiado, a temperatura constante, cuando se verifica una reacción química desde el estado inicial reactivos hasta el estado final productos de reacción.

Relación entre los calores de reacción a volumen y presión constantes: $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_v + p\Delta V$

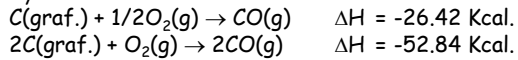
Fases condensadas: $\Delta V \approx 0 \Rightarrow Q_p = Q_v$

Gases (T y p =cte.): $p\Delta V = \Delta nRT \Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta nRT$

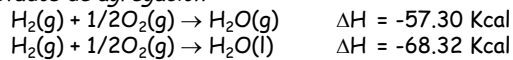
Tema 1. Termodinámica Química

Factores a considerar:

1.- Estequiometría



2.- Estados de agregación



3.- Camino seguido

$$\begin{aligned} V = \text{cte.} &\Rightarrow W = 0 &\Rightarrow \Delta U = Q & \quad Q_V = \Delta U \\ P = \text{cte.} &\Rightarrow W = -p\Delta V &\Rightarrow \Delta U = Q - p\Delta V & \quad Q_P = \Delta U + p\Delta V \end{aligned}$$

Tema 1. Termodinámica Química

2CO(g) + O₂(g) → 2CO₂(g)

(a) Constant volume:
 $Q_V = \Delta U = -563.5 \text{ kJ/mol}$
 $w = 0$
 $\Delta H?$
 $\Delta U = q_V$

(b) Constant pressure:
 $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$
 $P\Delta V = P(V_f - V_i) = RT(n_f - n_i) = -2.5 \text{ kJ}$
 $Q_P = \Delta H = -566.0 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta U = q_P - P\Delta V$
 $q_V = q_P - P\Delta V$

Tema 1. Termodinámica Química

Aditividad de los calores de reacción (Ley de Hess)

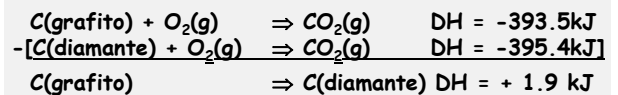
ΔH es una función de estado cuyo valor no depende del camino, por tanto, si una reacción se puede efectuar en una serie de etapas, el calor de la reacción global (ΔH_R) será igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos individuales.

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_i$$

Así, cuando no es posible la medida directa del calor de una reacción, podemos calcular su valor de modo indirecto mediante la combinación adecuada de otros procesos que, partiendo del mismo estado inicial, lleguen al mismo final.

Tema 1. Termodinámica Química

Resulta muy difícil medir la entalpía para la transformación del C(grafito) en C(diamante). Sin embargo, son conocidas las entalpías de combustión de ambos, que son: -393.5 kJ y -395.4 kJ respectivamente y, combinando estos dos valores, podemos conocer la entalpía para la transformación del grafito en diamante:



Con este método podemos calcular fácilmente los calores de reacción de muchos procesos, si conocemos las entalpías de reactivos y productos.

Tema 1. Termodinámica Química

Entalpía estándar de formación (ΔH_f°) de una sustancia es la variación de entalpía de la reacción en la que se forma una mol, a partir de los elementos, todos en estado estándar.

Estado estándar de una sustancia es su forma pura, más estable, a 1 atm.

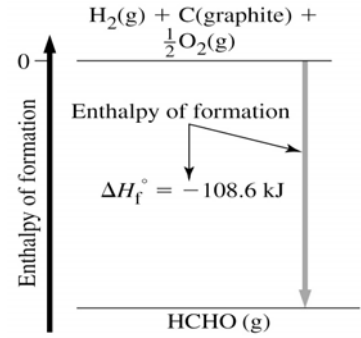
$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es cero.

Tema 1. Termodinámica Química

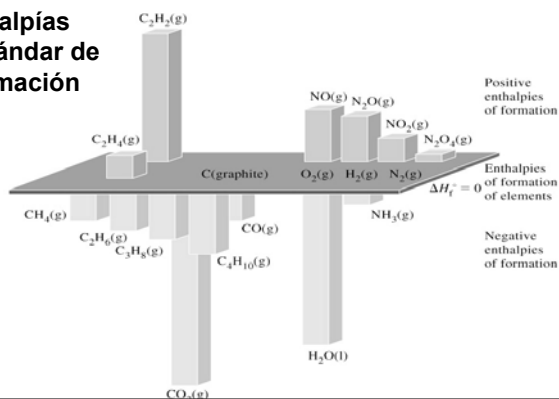
Entalpía estándar de formación del Formaldehido.

La entalpía estándar de formación de los elementos en su forma más estable es cero.

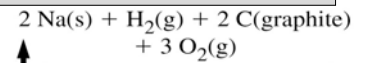
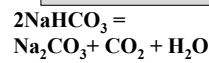


Tema 1. Termodinámica Química

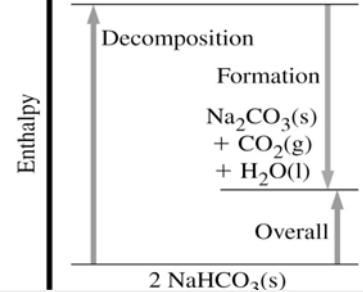
Entalpías estándar de formación



Tema 1. Termodinámica Química

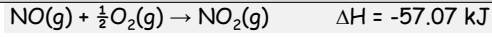


Entalpías de Reacción a partir de entalpías de formación

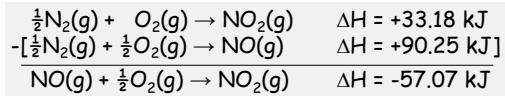


$$\Delta H_{\text{Reacción}} = -2\Delta H_f^\circ NaHCO_3 + \Delta H_f^\circ Na_2CO_3 + \Delta H_f^\circ CO_2 + \Delta H_f^\circ H_2O$$

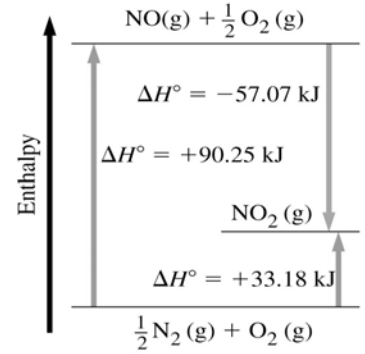
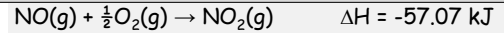
Tema 1. Termodinámica Química



Ley de Hess

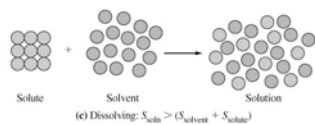
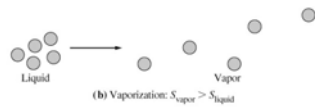
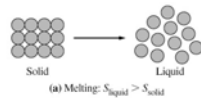
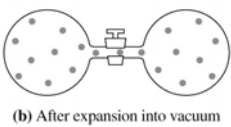
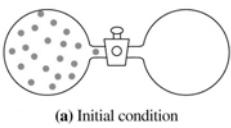


Tema 1. Termodinámica Química



Tema 1. Termodinámica Química

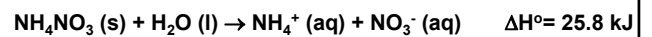
4. Espontaneidad

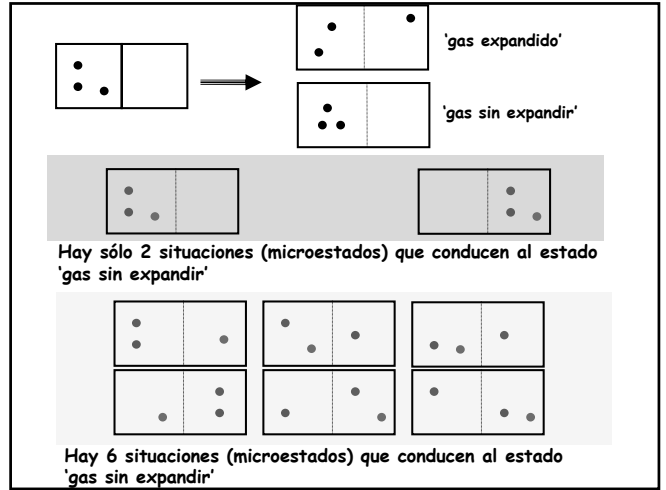
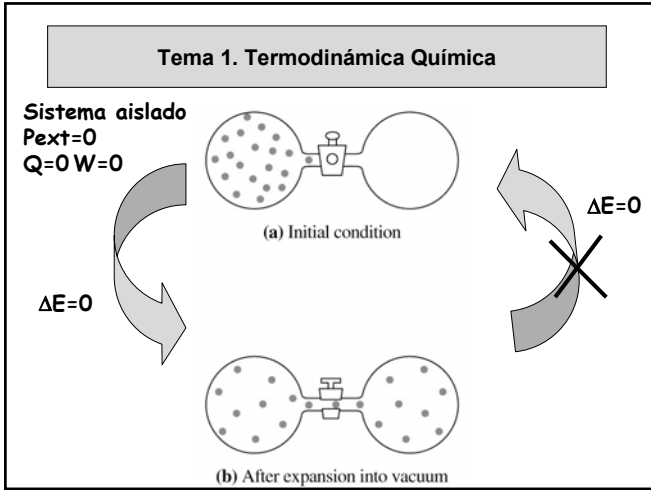


Tema 1. Termodinámica Química

El cambio de ENTALPIA no es un criterio de espontaneidad

Muchas reacciones químicas espontáneas son exotérmicas (ejem: explosiones). Pero existen ejemplos de reacciones químicas espontáneas endotérmicas





Tema 1. Termodinámica Química

El 'gas expandido' es más probable que el 'gas sin expandir', aun teniendo la misma energía
Para números grandes de moléculas la situación 'sin expandir' se hace prácticamente imposible (probabilidad~0)

Número Moléculas	Probabilidad de encontrar todas en el lado derecho
1	$(1/2)^1$
2	$(1/2)^2$
3	$(1/2)^3$
⋮	⋮
N_A	$(1/2)^{N_A}$ (casi imposible)

La naturaleza tiende a desplazarse espontáneamente desde un estado de baja probabilidad a otro de mayor probabilidad → de más orden a menos orden

La naturaleza tiende a desplazarse espontáneamente desde un estado de baja probabilidad a otro de mayor probabilidad → de más orden a menos orden

(a) Melting: $S_{liquid} > S_{solid}$

Hay más 'formas' de poner las moléculas desordenadas que ordenadas en una red

(b) Vaporization: $S_{vapor} > S_{liquid}$

Hay más 'formas' de poner las moléculas separadas que juntas

(c) Dissolving: $S_{soln} > (S_{solvent} + S_{solute})$

Hay más 'formas' de poner las moléculas mezcladas que separadas

Tema 1. Termodinámica Química

5. Segundo y Tercer Principios de la Termodinámica

Se puede definir una nueva función de estado que está relacionada con el grado de desorden del sistema →

Entropía $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$
Si aumenta el desorden $\Delta S > 0$

$$S = k \ln W$$

$$k = R/N_A$$

W = número de formas diferentes (microestados) de describir el sistema

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T \quad (\text{J/K o J/(mol K)})$$

La variación en un proceso finito vale: $\Delta S = \int dQ_{\text{rev}}/T$

La dirección de los cambios espontáneos
Segundo Principio de la Termodinámica
“La entropía del Universo nunca puede disminuir”

1°.- En un proceso irreversible:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

2°.- En un proceso reversible:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = 0$$

En un sistema aislado:

-proceso irreversible: $\Delta S_{\text{sist}} > 0 \Rightarrow S_i < S_f$

-proceso reversible: $\Delta S_{\text{sist}} = 0 \Rightarrow S_i = S_f$

Cuando $\Delta S_{\text{univ}} > 0$, el proceso ocurre espontáneamente

Cuando $\Delta S_{\text{univ}} < 0$, el proceso contrario ocurre espontáneamente

Cuando $\Delta S_{\text{univ}} = 0$, el proceso está en equilibrio

Flujo de calor de un cuerpo caliente a uno frío:

$$dS = dS_{\text{cal}} + dS_{\text{frío}}$$

$$dS_{\text{frío}} = dQ / T_{\text{frío}}$$

$$dS_{\text{cal}} = -dQ / T_{\text{cal}}$$

$$dS = -dQ/T_{\text{cal}} + dQ/T_{\text{frío}} = dQ (1/T_{\text{frío}} - 1/T_{\text{cal}})$$

Como $T_{\text{cal}} > T_{\text{frío}} \quad 1/T_{\text{frío}} > 1/T_{\text{cal}} \rightarrow dS > 0$

Congelación del agua a $T < 0^\circ \text{C}$

$$dS = dS_{\text{agua}} + dS_{\text{alr}}$$

$$dS_{\text{agua}} < 0$$

pero $dS_{\text{alr}} = dQ/T_{\text{alr}} > 0$

El balance es siempre $dS > 0$

Tercer Principio de la Termodinámica

La entropía de un cristal puro y perfecto a 0 K es cero

⇒ Proporciona un origen de entropías

⇒ Podemos calcular entropías absolutas

$S^\circ \rightarrow$ Incremento de entropía cuando una sustancia es calentada desde 0 K a 1 atm de presión

$$\Delta S^\circ = S^\circ(T) - S^\circ(0) = S^\circ(T)$$

Tema 1. Termodinámica Química

Variación de la entropía de una sustancia con la temperatura

$$P = \text{cte} \quad \Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int \frac{C_p dT}{T}$$

$$\text{Si } C_p = \text{Cte} \quad \Delta S = C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$C_p > 0$; Si $T_2 > T_1$ entonces aumenta la entropía

Tema 1. Termodinámica Química

Variación de entropía en los Cambios de fase:

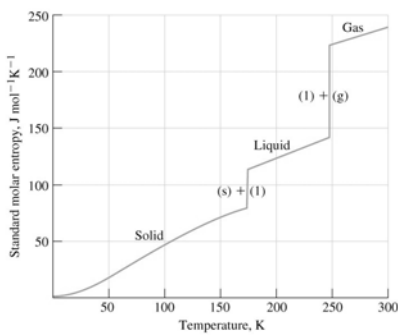
$$P \text{ y } T = \text{cte} \quad \Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{\text{rev}} = \frac{\Delta H}{T}$$



$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}{T_{\text{fus}}} = \frac{6.02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 2.20 \cdot 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{fus}} = S_{\text{liq}} - S_{\text{sol}} > 0$$

Variación de la entropía de una sustancia con la temperatura

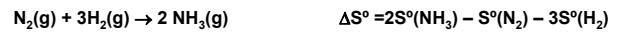


$$S_{\text{gas}} > S_{\text{liq}} > S_{\text{sol}}$$

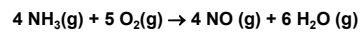
Tema 1. Termodinámica Química

Variación de entropía en las Reacciones Químicas:

$$\Delta S^\circ_{\text{R}} = \sum n_p S^\circ(\text{productos}) - \sum n_r S^\circ(\text{reactivos})$$



$$\text{Como } \Delta n_{\text{gas}} = -2 \rightarrow \Delta S^\circ < 0$$



$$\Delta S^\circ = 6S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4S^\circ(\text{NO}) - 5S^\circ(\text{O}_2) - 4S^\circ(\text{NH}_3)$$

$$\text{Como } \Delta n_{\text{gas}} = 1 \rightarrow \Delta S^\circ > 0$$

Tema 1. Termodinámica Química

6. Energía Libre

Criterio de espontaneidad $\Delta S_{univ} > 0$

¿Podemos encontrar un criterio de espontaneidad expresado sólo en función de las propiedades del sistema?

Energía libre de Gibbs

$$G = H - TS$$

La energía libre de Gibbs es una función de estado y además es extensiva

Tema 1. Termodinámica Química

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

En un proceso químico reversible a $T = cte$ y $P = cte$:
 $dT = 0$ y $dH = dQ_p$

Además, de la definición de entropía: $TdS = dQ_{rev}$

Por tanto:

$$dG_{sis} = dQ_{sis} - TdS_{sis} = -dQ_{alr} - TdS_{sis}$$

$$= -TdS_{alr} - TdS_{sis} = -T(dS_{alr} + dS_{sis}) = -TdS_{univ}$$

$$dG_{sis} = -TdS_{univ}$$

$$dG_{sis} = -TdS_{univ} \quad (P \text{ y } T \text{ ctes})$$

1º.- En un proceso espontáneo: $\Delta S_{univ} > 0$; $\Delta G_{sis} < 0$

2º.- En un proceso en equilibrio: $\Delta S_{univ} = 0$; $\Delta G_{sis} = 0$

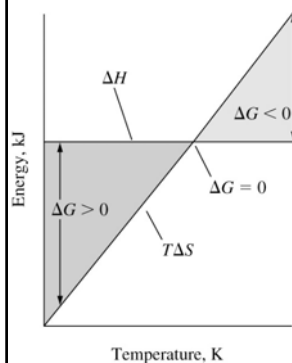
3º.- En un proceso no espontáneo: $\Delta S_{univ} < 0$; $\Delta G_{sis} > 0$

$G = H - TS$ Para $T = cte$ $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S$
 El signo de ΔG_{sis} dependerá de ΔH_{sis} , ΔS_{sis} y la T

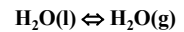
TABLE 20.1 Criteria for Spontaneous Change: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Case	ΔH	ΔS	ΔG	Result	Example
1	-	+	-	spontaneous at all temp	$2 N_2O(g) \rightarrow 2 N_2(g) + O_2(g)$
2	-	-	-	spontaneous at low temp	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$
			+	nonspontaneous at high temp	
3	+	+	-	nonspontaneous at low temp	$2 NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3 H_2(g)$
			+	spontaneous at high temp	
4	+	-	+	nonspontaneous at all temp	$3 O_2(g) \rightarrow 2 O_3(g)$

Tema 1. Termodinámica Química



Consideremos que las variaciones de entalpía y entropía para la vaporización del agua a presión atmosférica permanecen constantes a 9.71 Kcal/mol y 26cal/mol.K. Calcular la temperatura de ebullición.



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 9710 - 26T$$

T altas \Rightarrow espontáneo
 T bajas \Rightarrow no espontáneo

Equilibrio: $\Delta G = 0$

$$\Rightarrow T = 9710/26 = 373 \text{ K}$$

Tema 1. Termodinámica Química

La variación de energía libre en un proceso nos da el trabajo útil que podemos extraer de él

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = dU + pdV - TdS$$

$$dG = dQ + dW + pdV - TdS$$

Si el proceso es reversible entonces $\left\{ \begin{array}{l} dQ = TdS \\ dW = -pdV + dW_{\text{útil}} \end{array} \right.$

$$dG = dW_{\text{útil}}$$

Tema 1. Termodinámica Química

Ej: calcular la cantidad de glucosa que necesita consumir un pájaro de 30 g para volar hasta una rama situada a 10 m de altura. La variación de energía libre de oxidación de un mol de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es -2828 kJ a 25°C.

$$W_{\text{útil}} = m \cdot g \cdot h = 2,943 \text{ J}$$

$$\Delta G = n \cdot \Delta G_m \longrightarrow n = 2,943 / (2828 \cdot 10^3) = 1,04 \cdot 10^{-6}$$

$$m = n \cdot M_r = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$