

TERMODINÁMICA (TERMOQUÍMICA)

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

24 de septiembre de 2015

Principios de la Termodinámica I

Principios de la Termodinámica I

Joule demostro $W \Leftrightarrow Q$

Ambos son distintas manifestaciones de la Energía.

Joule demostro $W \Leftrightarrow Q$

Ambos son distintas manifestaciones de la Energía.

- 1 Principio Cero: Temperatura propiedad del sistema.

$$E_c = \frac{3}{2}KT \implies \uparrow \bar{v} \Rightarrow \uparrow T^a$$

Principios de la Termodinámica I

Joule demostro $W \Leftrightarrow Q$

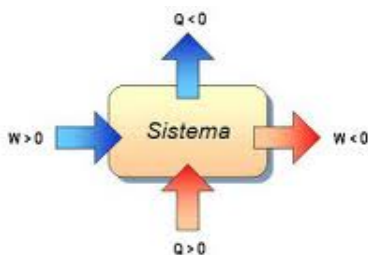
Ambos son distintas manifestaciones de la Energía.

- 1 Principio Cero: Temperatura propiedad del sistema.

$$E_c = \frac{3}{2}KT \implies \uparrow \bar{v} \implies \uparrow T^a$$

- 2 Primer Principio: La Energía ni se crea ni se destruye, tan sólo se transforma.

$$\Delta U = Q + W \quad W = -p_{ext}\Delta V$$



Q y W positivos si aumentan la energía del sistema y negativos si la disminuyen.

1 Si $V = \text{cte} \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta U = q_v}$

Principios de la Termodinámica II

1 Si $V = \text{cte} \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = q_v$

2 Si $P = \text{cte} \Rightarrow H = U + pV \Rightarrow \Delta H = q_p$

Principios de la Termodinámica II

1 Si $V = \text{cte} \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = q_v$

2 Si $P = \text{cte} \Rightarrow H = U + pV \Rightarrow \Delta H = q_p$

3 Reacciones entre líquidos o sólidos

$$V_2 \approx V_1 \Rightarrow \Delta V = 0 \quad \Delta U = \Delta H$$

1 Si $V = \text{cte} \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = q_v$

2 Si $P = \text{cte} \Rightarrow H = U + pV \Rightarrow \Delta H = q_p$

3 Reacciones entre líquidos o sólidos

$$V_2 \approx V_1 \Rightarrow \Delta V = 0 \quad \Delta U = \Delta H$$

4 Reacciones entre gases

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta\nu RT$$

Teniendo en cuenta las capacidades caloríficas molares a P o V cte,

$$Q_x = nC_x\Delta T$$

$$C_p = C_v + R$$

Principios de la Termodinámica II - Termoquímica I

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.
- 2 El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.
- 2 El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de ΔH para 2 reacciones inversas son iguales en magnitud pero de sentido opuesto.

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.
- 2 El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de ΔH para 2 reacciones inversas son iguales en magnitud pero de sentido opuesto.
- 4 La entalpia de formación de cualquier elemento en su forma más estable en estado estandar es cero.

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.
- 2 El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de ΔH para 2 reacciones inversas son iguales en magnitud pero de sentido opuesto.
- 4 La entalpia de formación de cualquier elemento en su forma más estable en estado estandar es cero.
- 5 **Reacción exotérmica** $\Rightarrow \Delta H < 0$

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.
- 2 El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de ΔH para 2 reacciones inversas son iguales en magnitud pero de sentido opuesto.
- 4 La entalpia de formación de cualquier elemento en su forma más estable en estado estandar es cero.
- 5 **Reacción exotérmica** $\Rightarrow \Delta H < 0$
- 6 **Reacción endotérmica** $\Rightarrow \Delta H > 0$

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.
- 2 El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de ΔH para 2 reacciones inversas son iguales en magnitud pero de sentido opuesto.
- 4 La entalpia de formación de cualquier elemento en su forma más estable en estado estándar es cero.
- 5 **Reacción exotérmica** $\Rightarrow \Delta H < 0$
- 6 **Reacción endotérmica** $\Rightarrow \Delta H > 0$

Termoquímica \approx Intercambio energético en las reacciones químicas.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

- 1 **Ley de Hess:** El intercambio calorífico en una reacción química a P cte o V cte es independiente del camino seguido.
- 2 El valor de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de ΔH para 2 reacciones inversas son iguales en magnitud pero de sentido opuesto.
- 4 La entalpia de formación de cualquier elemento en su forma más estable en estado estandar es cero.
- 5 **Reacción exotérmica** $\Rightarrow \Delta H < 0$
- 6 **Reacción endotérmica** $\Rightarrow \Delta H > 0$

Se definen $\Delta H_m^0 = \Delta H_{reac}^0 = \Delta H^0$, ΔH_f^0 y $\Delta H_{d,m}^0$.

CALCULO DE ΔH^0 PARA UNA REACCIÓN

- 1 Gracias a la ley de Hess, cuando tengamos reacciones por etapas,

$$\Delta H_{reacc} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots$$

- 2 A partir de las entalpias de formación de los reactivos y productos

$$\Delta H_{reacc}^0 = \sum \nu_p \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

- 3 A partir de las energías de enlace

$$\Delta H_{reacc}^0 = \sum \nu_r (\mathbf{E} \text{ enlaces rotos}) - \sum \nu_r (\mathbf{E} \text{ enlaces formados})$$

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \acute{o} \frac{J}{K}$

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \text{ó } \frac{J}{K}$
- El \uparrow de la T^a y/o el Volumen $\Rightarrow \uparrow S$.

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \acute{o} \frac{J}{K}$
- El \uparrow de la T^a y/o el Volumen $\Rightarrow \uparrow S$.
- Da cuenta de la reversibilidad (equilibrio) de un proceso.

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \acute{o} \frac{J}{K}$

- El \uparrow de la T^a y/o el Volumen $\Rightarrow \uparrow S$.
- Da cuenta de la reversibilidad (equilibrio) de un proceso.
- $\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \acute{o} \frac{J}{K}$
- El \uparrow de la T^a y/o el Volumen $\Rightarrow \uparrow S$.
- Da cuenta de la reversibilidad (equilibrio) de un proceso.
- $\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$
- $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gas}$

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \acute{o} \frac{J}{K}$
- El \uparrow de la T^a y/o el Volumen $\Rightarrow \uparrow S$.
- Da cuenta de la reversibilidad (equilibrio) de un proceso.
- $\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$
- $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gas}$

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \acute{o} \frac{J}{K}$
- El \uparrow de la T^a y/o el Volumen $\Rightarrow \uparrow S$.
- Da cuenta de la reversibilidad (equilibrio) de un proceso.
- $\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$
- $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gas}$

En cualquier proceso, la $\Delta S_{total} \geq 0$. Sólo será cero si el proceso es reversible.

- 1 **Segundo Principio:** Termodinamicamente todo sistema evoluciona hacia estados más desordenados

- **Entropía, S.** $S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow [S] = \text{Clausius } \acute{o} \frac{J}{K}$
- El \uparrow de la T^a y/o el Volumen $\Rightarrow \uparrow S$.
- Da cuenta de la reversibilidad (equilibrio) de un proceso.
- $\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$
- $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gas}$

En cualquier proceso, la $\Delta S_{total} \geq 0$. Sólo será cero si el proceso es reversible.

- 2 **Tercer Principio:** Imposibilidad de alcanzar el cero absoluto de temperaturas. A esta temperatura la entropía de una sustancia pura es cero.

Energía libre de Gibbs o Entalpía libre

La espontaneidad de un proceso (o reacción química) depende de H y S .
Esto se mide gracias a la función de estado Energía libre de Gibbs, ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \implies \begin{cases} \Delta G < 0 & \text{Espontaneo} \\ \Delta G > 0 & \text{No Espontaneo} \\ \Delta G = 0 & \text{Equilibrio} \end{cases} \quad \boxed{T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S}}$$

Energía libre de Gibbs o Entalpía libre

La espontaneidad de un proceso (o reacción química) depende de H y S .
Esto se mide gracias a la función de estado Energía libre de Gibbs, ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \implies \begin{cases} \Delta G < 0 & \text{Espontaneo} \\ \Delta G > 0 & \text{No Espontaneo} \\ \Delta G = 0 & \text{Equilibrio} \end{cases} \quad \boxed{T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S}}$$

Definición de ΔG_f^0 y ΔG_m^0 .

Energía libre de Gibbs o Entalpía libre

La espontaneidad de un proceso (o reacción química) depende de H y S .
Esto se mide gracias a la función de estado Energía libre de Gibbs, ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \implies \begin{cases} \Delta G < 0 & \text{Espontaneo} \\ \Delta G > 0 & \text{No Espontaneo} \\ \Delta G = 0 & \text{Equilibrio} \end{cases} \quad T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Definición de ΔG_f^0 y ΔG_m^0 .

CALCULO DE ΔG^0 PARA UNA REACCIÓN

$$\Delta G_{reacc}^0 = \sum \nu_p \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

Reacción espontánea $\Rightarrow \Delta G_{reacc}^0 < 0$

Reacción no espontánea $\Rightarrow \Delta G_{reacc}^0 > 0$

Tipos de Reacciones Químicas

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

- I **R. Exotérmica** $\Delta H < 0$
 \uparrow **Desorden** $\Delta S > 0$ } $\Delta G < 0$ (**Espontanea** $\forall T^a$)
- II **R. Endotérmica** $\Delta H > 0$
 \uparrow **Desorden** $\Delta S > 0$ } $\Delta G < 0$ (**Espontanea a** $T^a \uparrow$)
- III **R. Exotérmica** $\Delta H < 0$
 \downarrow **Desorden** $\Delta S \approx 0$ } $\Delta G < 0$ (**Espontanea a** $T^a \downarrow$)
- IV **R. Endotérmica** $\Delta H > 0$
 \downarrow **Desorden** $\Delta S \approx 0$ } $\Delta G > 0$ (**No Espontanea**)