

# TERMODINÁMICA (TERMOQUÍMICA)

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

5 de abril de 2024

# Principios de la Termodinámica I

## Joule demostro $W \Leftrightarrow Q$

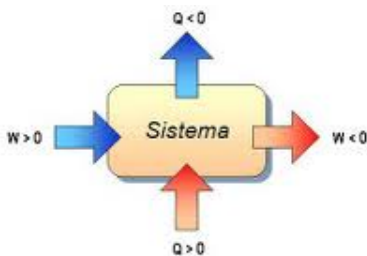
Ambos son distintas manifestaciones de la Energía.

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

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,  
 $Q_x = nC_x\Delta T$

$$C_p = C_v + R$$

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  $\Delta H$  es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de  $\Delta H$  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  $\Delta H$  es directamente proporcional a la cantidad de producto o reactivo.
- 3 Los valores de  $\Delta H$  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  $\Delta H_m^0 = \Delta H_{reac}^0 = \Delta H^0$ ,  $\Delta H_f^0$  y  $\Delta H_{d,m}^0$ .

## CALCULO DE $\Delta H^0$ 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 entalpías 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

• **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,  $\Delta G$ .

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

Definición de  $\Delta G_f^0$  y  $\Delta G_m^0$ .

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