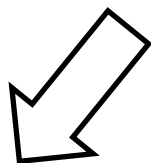


# TERMODINAMICA

# TERMODINAMICA

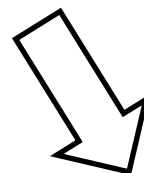
Todas las reacciones químicas obedecen a dos leyes fundamentales



La ley de la conservación de la masa



La relación de masa entre reactivos y productos



La ley de la conservación de la energía



Los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas

# TERMODINAMICA



Ciencia que se encarga de estudiar, describir e interpretar las diferentes formas de interacción energética entre un sistema y sus alrededores

Tanto los cambios químicos, como los físicos van acompañados de transferencia de energía.

# ENERGÍA

La energía, se define como la capacidad para realizar un trabajo

Todas las formas de energía se pueden convertir unas en otras, ésta no se destruye ni se crea. Cuando desaparece una forma de energía, aparece otra de igual magnitud.

Ley de la conservación de la energía: La energía total del universo permanece constante

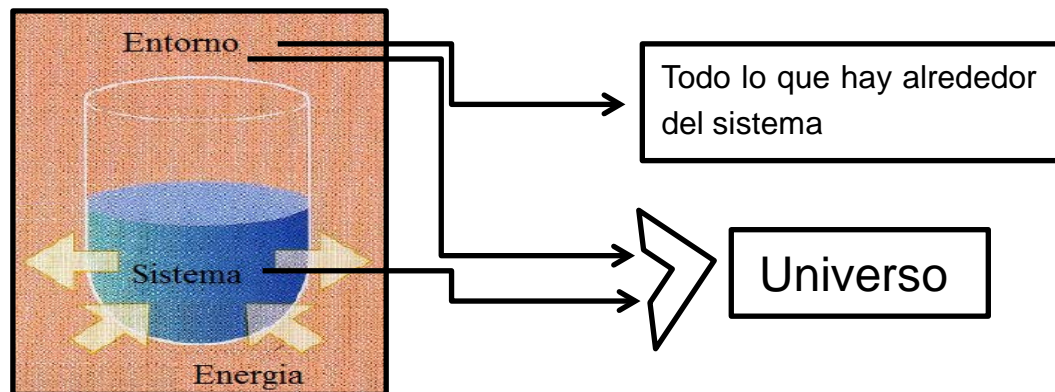
El universo es la totalidad del espacio de todas las formas de la materia

La energía es capaz de cruzar la frontera de un sistema cerrado en forma de calor o trabajo

# CAMBIOS DE ENERGÍA EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

Casi todas las reacciones químicas absorben o liberan energía, por lo general en forma de calor.

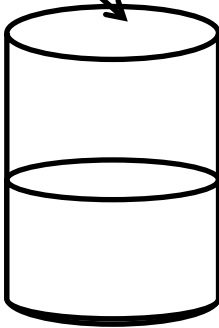
**SISTEMA:** Parte específica del universo que es de interés. Para los químicos, los sistemas incluyen las sustancias que están implicadas en los cambios químicos.



# TIPOS DE SISTEMAS

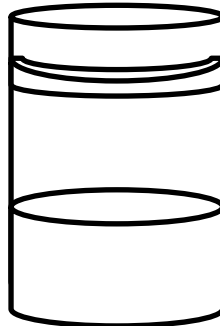
Abierto

Intercambia  
Masa y  
Energía



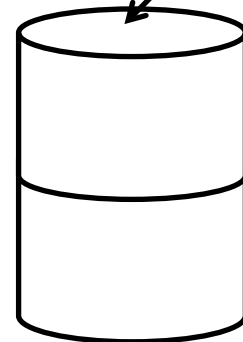
Cerrado

Intercambia  
sólo Energía



Aislado

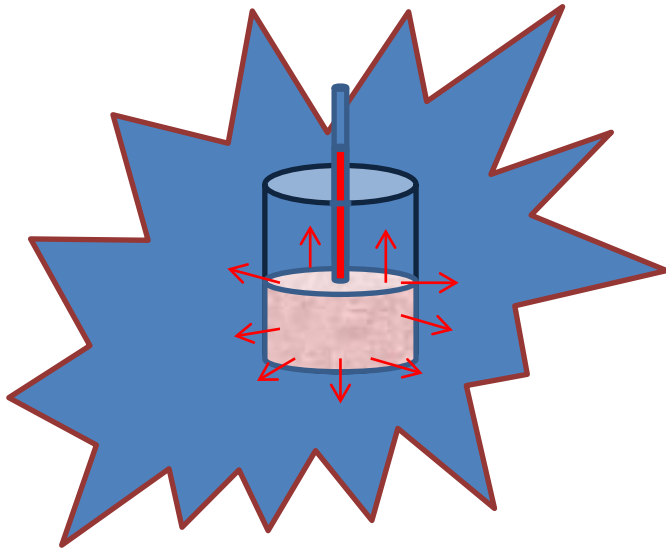
No Existe  
Intercambio



# CAMBIOS EXOTÉRMICOS Y ENDOTÉRMICOS

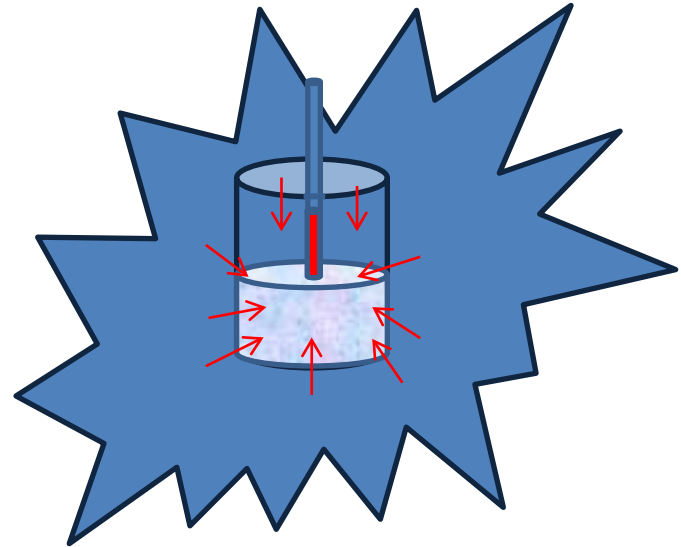
Exotérmicos

Cambios en el que el sistema transfiere energía térmica hacia los alrededores



Endotérmicos

Cambios que suministran energía térmica al sistema tomándola de los alrededores



# CALOR

$$q = m c_e \Delta T$$



$m$  = masa (g)  
 $c_e$  = calor específico (J/g °C)  
 $\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$  (°C)

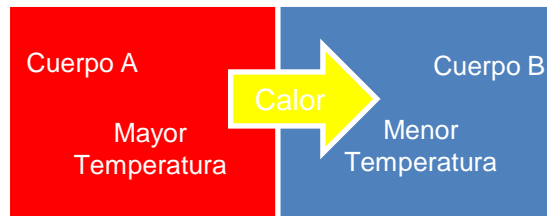


**CALOR (q):** transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas.

$$C = m c_e$$

**CAPACIDAD CALORIFICA (C):** cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de determinada cantidad de la sustancia. Sus unidades son J/°C

**CALOR ESPECIFICO (ce):** cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de sustancia. Sus unidades son J/g °C





# TRABAJO

**TRABAJO (w):** cantidad de energía transferida mediante una fuerza cuando se produce un desplazamiento.

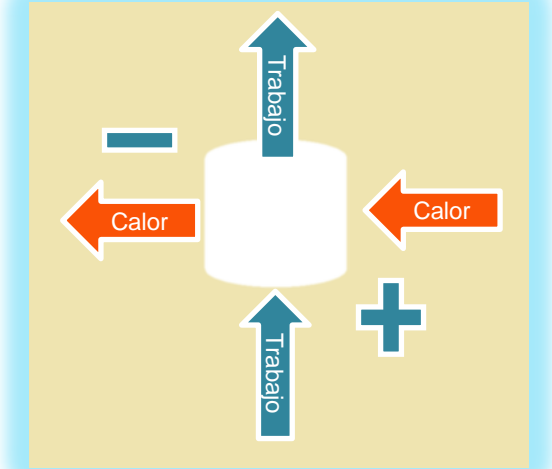
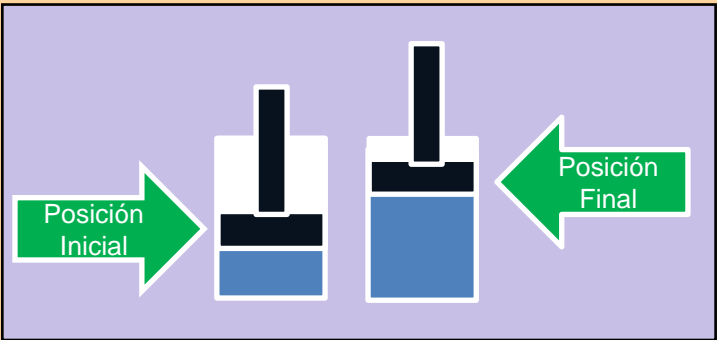
$$w = - P \Delta V$$

$P$  = Presión externa (atm)  
 $\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$  (L)

El signo menos en la ecuación se debe al convenio para  $w$ .

Trabajo de Expansión

Trabajo de no Expansión



# PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Se basa en la ley de la conservación de la energía, establece que al variar la energía interna en un sistema cerrado, se produce calor y un trabajo.

Relaciona la variación de ENERGÍA INTERNA de un sistema y los mecanismos de transferencia de energía entre el sistema y el entorno.

**ENERGÍA INTERNA (E):** suma de todas las energías cinéticas y potenciales de las moléculas.

$$\Delta E = q + w$$

Tipos de procesos

Isométrico

Volumen Constante

Isobárico

Presión Constante

Isotérmico

Temperatura Constante

Adiabático

No existe transferencia de calor

# PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Esta ley establece que la energía interna de un sistema aislado es constante. Es la base de la calorimetría, el uso de un calorímetro para estudiar los cambios de calor en los sistemas.

En un sistema aislado el calor emitido (o absorbido) por el proceso es absorbido (o liberado) por el calorímetro.

Calorimetría a volumen constante



Bomba Calorimétrica



$$q_{\text{sis}} = q_{\text{cal}} + q_{\text{reac}} = 0$$



$$q_{\text{reac}} = -q_{\text{cal}}$$

Calorimetría a presión constante



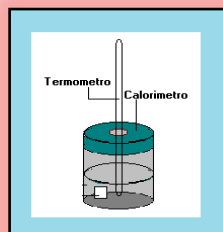
Calorímetro "taza de café"



$$q_{\text{sis}} = q_{\text{sol}} + q_{\text{reac}} = 0$$



$$q_{\text{reac}} = -q_{\text{sol}}$$



# RELACIÓN ENERGÍA, CALOR Y TRABAJO

Sistema  
aislado

$$\Delta E = 0$$

Proceso  
adiabático

$$\Delta E = w$$

Proceso  
isométrico

$$\Delta E = q_v$$

La Energía Interna de un gas ideal solo depende de su temperatura. Al ser un proceso isotérmico  $\Delta E = 0$  y  $q = -w$



Se genera calor por la reacción química entre el oxígeno y la gasolina vaporizada en los cilindros. El gas caliente empuja los pistones de los cilindros, efectuando trabajo mecánico que se utiliza para impulsar el vehículo.

# EJERCICIOS

1. Cierta gas se expande a un volumen de 2,0 a 6,0 L en un proceso isotérmico. Calcule el trabajo realizado por el gas si la expansión ocurre: contra el vacío y b) contra una presión constante de 1,2 atmósferas.
2. Dos litros de nitrógeno a  $0^{\circ}\text{C}$  y 5 atm de presión se expanden isotérmicamente hasta alcanzar una presión de una atmósfera, suponiendo que el gas es ideal, hallar  $w$ .
3. Dos moles de un gas ideal a 350 K ocupa un volumen de 6 L, determine el trabajo realizado si dicho gas se comprime isotérmicamente a una presión de 54,8 atm.
4. Una muestra de 466 gramos de agua se calientan desde  $8,50^{\circ}\text{C}$  hasta  $74,60^{\circ}\text{C}$ . Calcule la cantidad de calor absorbido por el agua.
5. Una barra de hierro requiere 408 J para cambiar su temperatura de 20 a  $100^{\circ}\text{C}$ , ¿cuál es su capacidad calorífica?
6. Se calienta una muestra de 5,63 gramos de oro sólido de  $21^{\circ}\text{C}$  a  $32^{\circ}\text{C}$ , ¿Cuánta energía se requiere para el proceso?. ( $C_{e \text{ oro}} = 129 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ ).
7. Un mol de un gas ideal se expande contra un pistón que soporta una presión de 0.2 atm. Si la presión inicial del gas es de 10 atm y la presión final de 0.4 atm, manteniéndose la temperatura constante a  $0^{\circ}\text{C}$ , calcule:
  - a) el trabajo realizado por el gas durante la expansión.
  - b) El cambio en la energía interna del gas.
  - c) El calor transferido en el cambio

# RELACIÓN ENERGÍA, CALOR Y TRABAJO

La mayoría de las reacciones químicas ocurren a presión constante.

Si la reacción produce un incremento en el número de moles de un gas, entonces el sistema realiza trabajo de expansión sobre los alrededores.

El calor de reacción a presión constante es igual a la variación de entalpía.

Si no hay cambio neto en el número de moles de los gases de reactivos y productos, no se realiza trabajo alguno

Si se consumen más moléculas de gas que las que se producen, los alrededores realizan el trabajo de compresión sobre el sistema

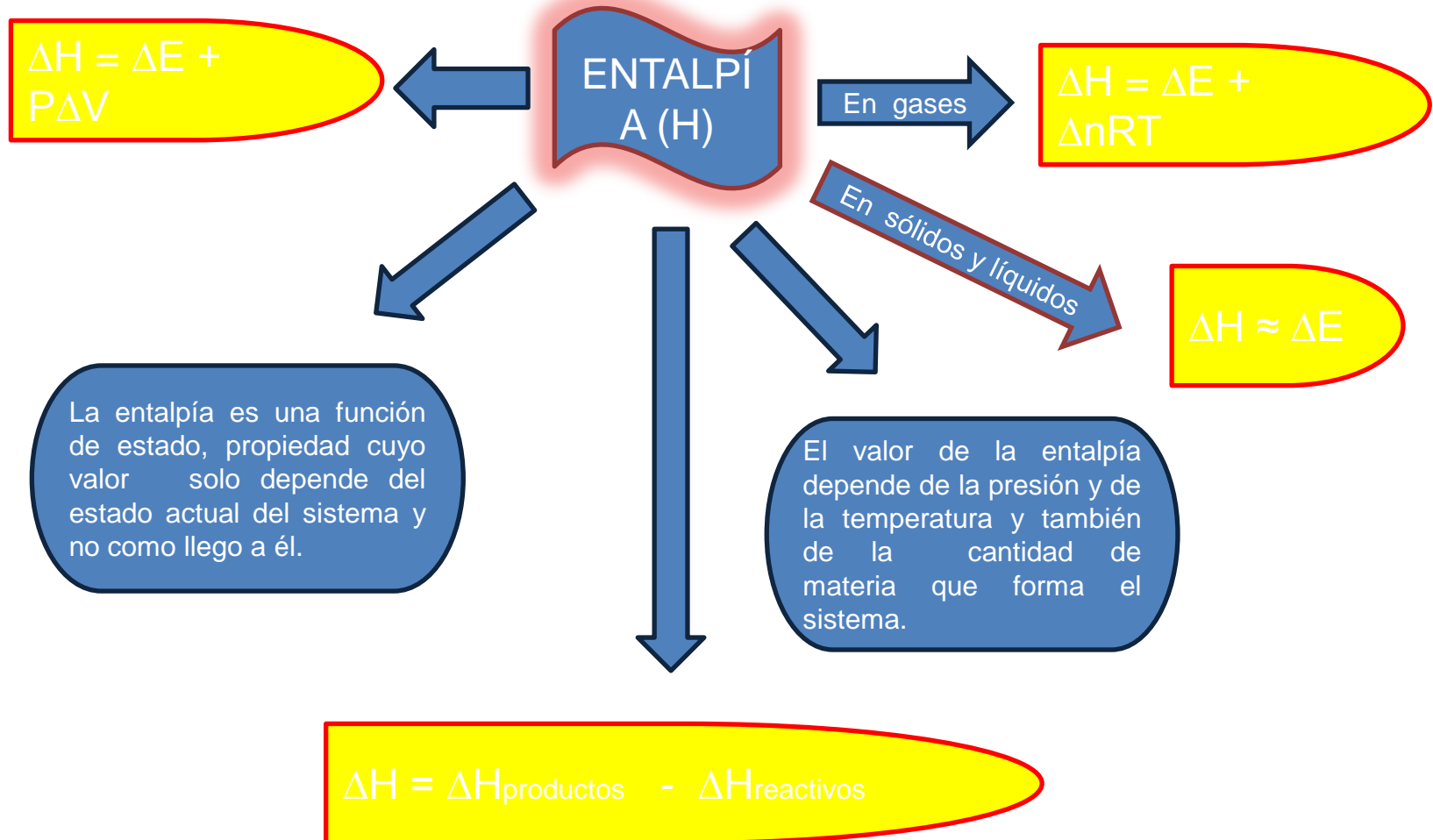
$$q_p = \Delta H$$

$$\Delta E = q_p + w$$

$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

# CALOR A PRESIÓN CONSTANTE



# ENTALPÍA

Variación de entalpía en una reacción química.



Calor absorbido o desprendido en una reacción química cuando ésta transcurre a presión constante.



$$\Delta H = q_p$$

La entalpia de una reacción puede ser positiva o negativa, según el proceso. Para un proceso endotérmico,  $\Delta H$  es positivo. Para un proceso exotérmico  $\Delta H$  es negativo.

Ecuación termoquímica



Ecuación balanceada, con los estados de agregación de todos los compuestos que intervienen, y a la derecha, el valor de la entalpía estándar.





# ENTALPÍA

Entalpía estándar de formación,  $\Delta H_f^\circ$



Variación de entalpía de la reacción de formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar.



$\Delta H^\circ$  ← Condiciones estándar



Entalpia de reacción estándar,  $\Delta H_r^\circ$



Variación de entalpia de una reacción que se lleva a cabo en condiciones termoquímicas estándar, es decir a 25°C y una atmosfera de presión

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

# ENTALPÍA

Variación de entalpía en un cambio de estado.



Calor requerido por una cantidad de sustancia para cambiar de fase.

Calor latente de fusión



Calor necesario para cambiar 1 gramo de sustancia en estado sólido, a estado líquido, sin cambiar su temperatura.



$$q_f = m\Delta H_f$$

Calor latente de vaporización



Calor necesario para cambiar 1 gramo de sustancia en estado líquido, al estado gaseoso en el punto de ebullición.



$$q_v = m\Delta H_v$$



# DESORDEN DE UN SISTEMA

¿Por qué algunas reacciones tienen tendencia a producirse, mientras que otras no?

Cambios Espontáneos

El que sucede sin necesidad de ser impulsado por una influencia externa.

Cambios no Espontáneos

El que necesita de una fuerza externa para que se produzca.

ENTROPÍA  
(S)

Es una medida de la aleatoriedad o del desorden de un sistema.

**A medida que aumenta el desorden de un sistema, mayor será su entropía.**

# ENTROPÍA

ENTROPÍA (S)

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Cuando varia T

A T constante

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

C = capacidad calorífica  
T1 = Temperatura inicial (K)  
T2 = Temperatura final (K)

q<sub>rev</sub> = calor en proceso reversible  
T = Temperatura absoluta (K)

Para un gas ideal

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Para un cambio de estado físico

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

Entropía de reacción estándar

$$\Delta S^{\circ}_r = \sum nS^{\circ}(\text{productos}) - \sum mS^{\circ}(\text{reactivos})$$

La entropía de un sistema aislado aumenta en el curso de cualquier cambio espontáneo.

La entropía permite determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo.

# SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Esta ley establece que la entropía del universo aumenta en un proceso espontaneo y se mantiene constante en un proceso que se mantiene en equilibrio.

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T}$$

◆ Si una reacción produce mas moléculas de gas que las que consume,  $\Delta S^\circ > 0$

◆ Si el número total de moléculas de gas disminuye,  $\Delta S^\circ < 0$

◆ Si no hay cambio neto en el número total de moléculas del gas,  $\Delta S^\circ$  puede ser positivo o negativo.

◆ La entropía de los gases es mayor que la de los líquidos, y la de éstos mayor que la de los sólidos.

**Así como la energía no puede crearse ni destruirse, la entropía puede crearse pero no destruirse.**

# TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA

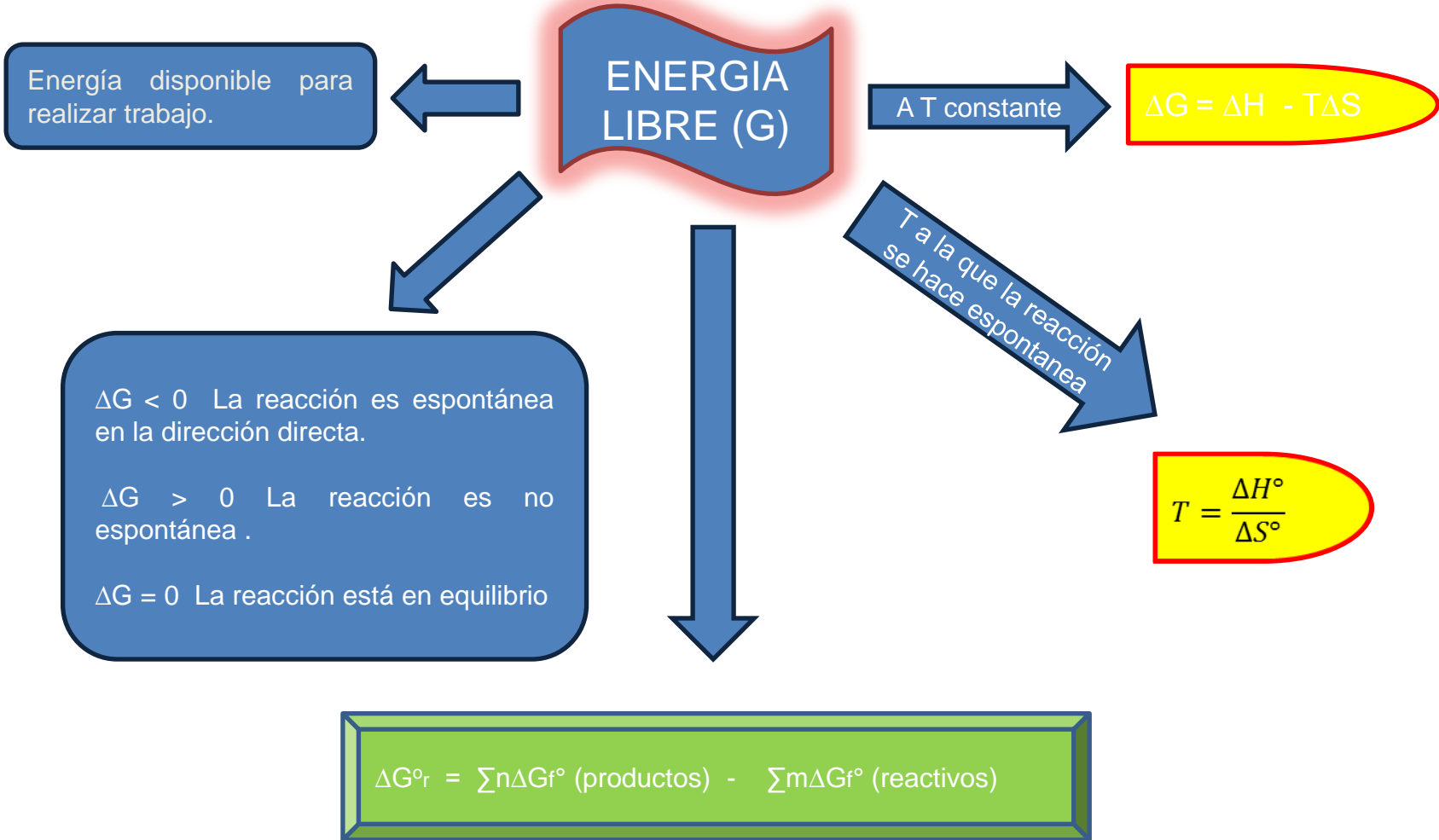
Esta ley establece que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto.

Permite determinar la entropía absoluta de las sustancias.

$$\Delta S = S_f - S_i$$
$$\Delta S = S_f$$

**La importancia de esta ley es que permite determinar la entropía absoluta de las sustancias.**

# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS



# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

- ◆ Si tanto  $\Delta H$  como  $\Delta S$  son positivos, entonces  $\Delta G$  será negativo sólo cuando  $T\Delta S$  sea mayor en magnitud que  $\Delta H$ .
- ◆ Si  $\Delta H$  es positivo y  $\Delta S$  es negativo, entonces  $\Delta G$  siempre será positivo independientemente de  $T$ .
- ◆ Si  $\Delta H$  es negativo y  $\Delta S$  es positivo, entonces  $\Delta G$  siempre será negativo independientemente de  $T$ .
- ◆ Si tanto  $\Delta H$  como  $\Delta S$  son negativos, entonces  $\Delta G$  será negativa sólo cuando  $T\Delta S$  sea mas pequeña en magnitud que  $\Delta H$ .