

# Tema 7

## Termodinámica





# Tema 7

**7.1- Definiciones: Sistema, estado, función de estado, transformaciones.**

**7.2- Trabajo y calor.**

**7.3- Enunciado y expresión del primer principio de la Termodinámica.**

**7.4- Termoquímica: Entalpías de formación y entalpía de reacción.**

**7.5- Entalpía de reacción: Ley de Hess. Variación de la entalpía de reacción con la temperatura.**



**7.6- Enunciado del segundo principio.**

**7.7- Definición de entropía**

**7.8- Cálculo de entropías. Tercer principio.**

**7.9- Evolución de un sistema no aislado: Energía libre.**

7.1

Introducción: Definiciones

# INTRODUCCIÓN

La Termodinámica es el estudio de los cambios o transferencias energéticas que acompañan a los procesos físicos o químicos, como el **calor**, y su capacidad para producir un **trabajo**.

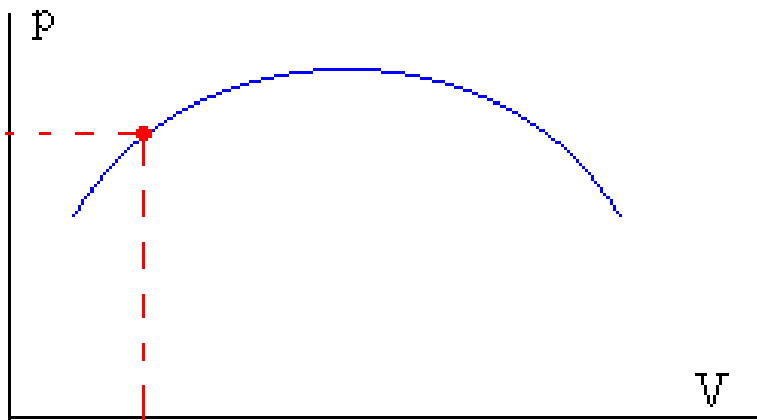
La termodinámica se ocupa de la energía y sus transformaciones en los sistemas desde un punto de vista **macroscópico**. Sus leyes son restricciones generales que la naturaleza impone en todas esas transformaciones.

**TERMODINÁMICA: ESTUDIA LA MATERIA A PARTIR DE SUS PROPIEDADES MACROSCÓPICAS**

# INTRODUCCIÓN

Denominamos **Estado de equilibrio** de un sistema cuando las variables macroscópicas **presión  $P$** , **volumen  $V$** , y **temperatura  $T$** , no cambian.

El estado de equilibrio es dinámico en el sentido de que los constituyentes del sistema se mueven continuamente.



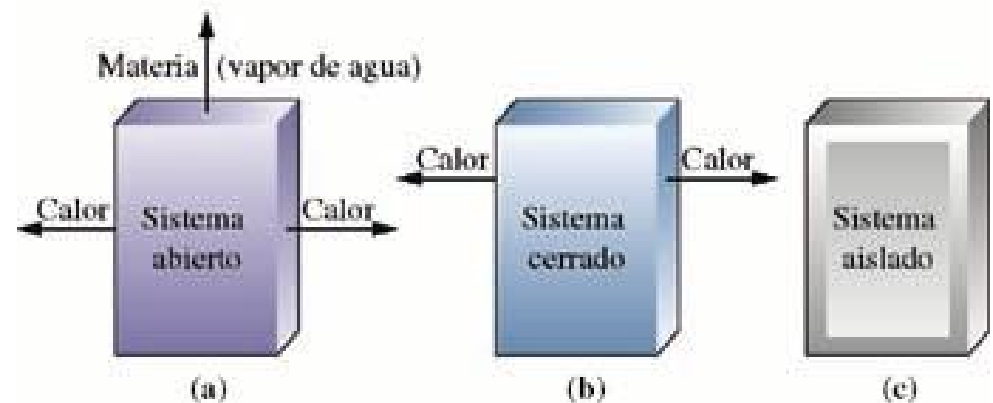
El estado del sistema se representa por un punto en un diagrama P-V. Podemos llevar al sistema desde un estado inicial a otro final a través de una sucesión de estados de equilibrio.

# INTRODUCCIÓN

La parte del universo objeto de nuestro estudio se denomina **sistema**



Los tres tipos de sistemas más comunes son:



# INTRODUCCIÓN

Se denomina **energía interna del sistema** (  $U$  ) a la suma de las energías de todas sus partículas. Energía total (cinética y potencial) del sistema

En un gas ideal las moléculas solamente tienen energía cinética.

Los choques entre las moléculas se suponen perfectamente elásticos, la energía interna solamente depende de la temperatura.

- Energía cinética:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \quad [e_k] = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = \text{J}$$



7.2

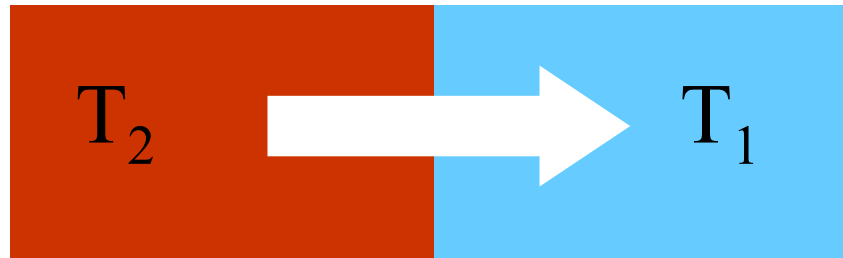
Trabajo y calor

# CALOR

Calor es la **energía que se intercambia** entre un sistema y sus alrededores como resultado de una diferencia de temperaturas.

- El calor *fluye* desde el cuerpo más caliente hasta el cuerpo más frío:
  - La temperatura puede experimentar una variación.
  - El estado de la materia puede cambiar (proceso isotérmico).

$$T_2 > T_1$$



# Capacidad Calorífica

- La cantidad de calor necesaria para modificar un grado la temperatura de un sistema.
  - Capacidad calorífica molar:
    - El sistema es un mol de sustancia.
  - Capacidad calorífica específica,  $c$ .
    - El sistema es un gramo de sustancia.
  - Capacidad calorífica:
    - Masa  $\rightarrow$  calor específico.

$$q = m.c.\Delta T$$

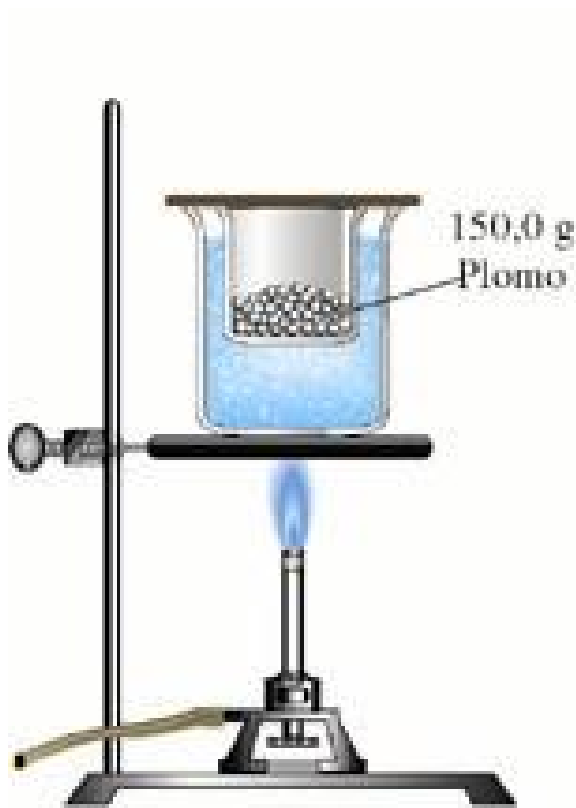
$$q = C.\Delta T$$

# Determinación del calor específico

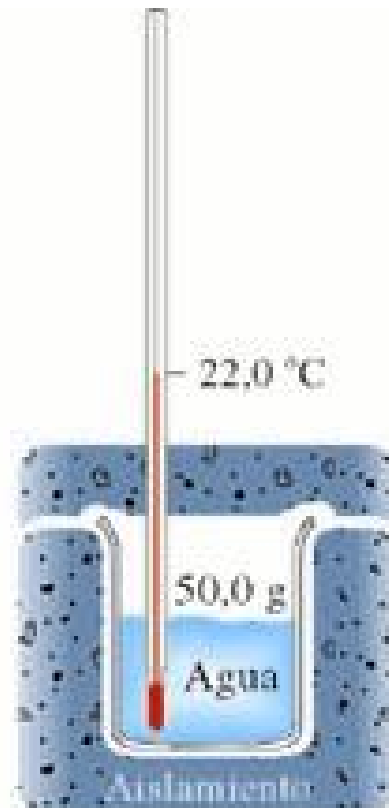
$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T$$

$c_e$  = calor específico

$C$  = capacidad calorífica



(a)



(b)



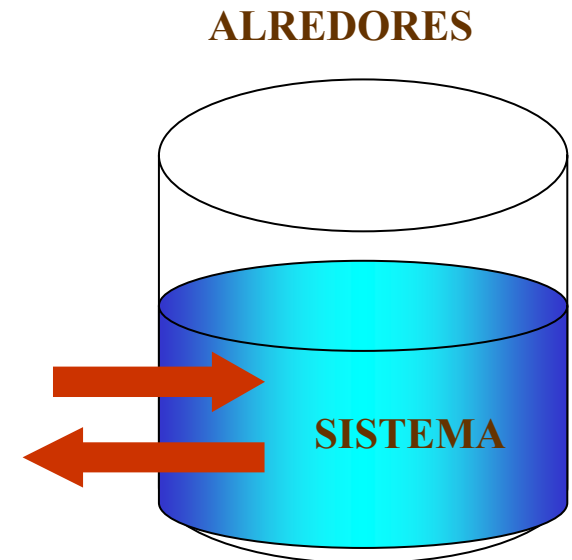
(c)

# Conservación de la energía

En las interacciones entre un sistema y sus alrededores, la energía total permanece constante, la energía ni se crea ni se destruye.

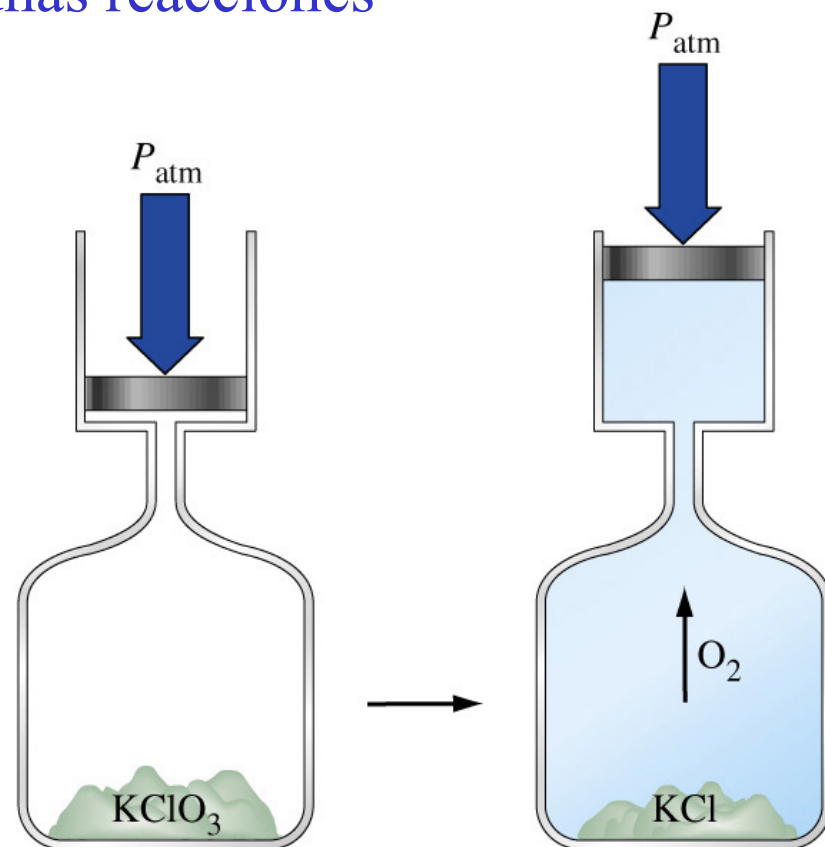
$$q_{\text{sistema}} + q_{\text{alrededores}} = 0$$

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

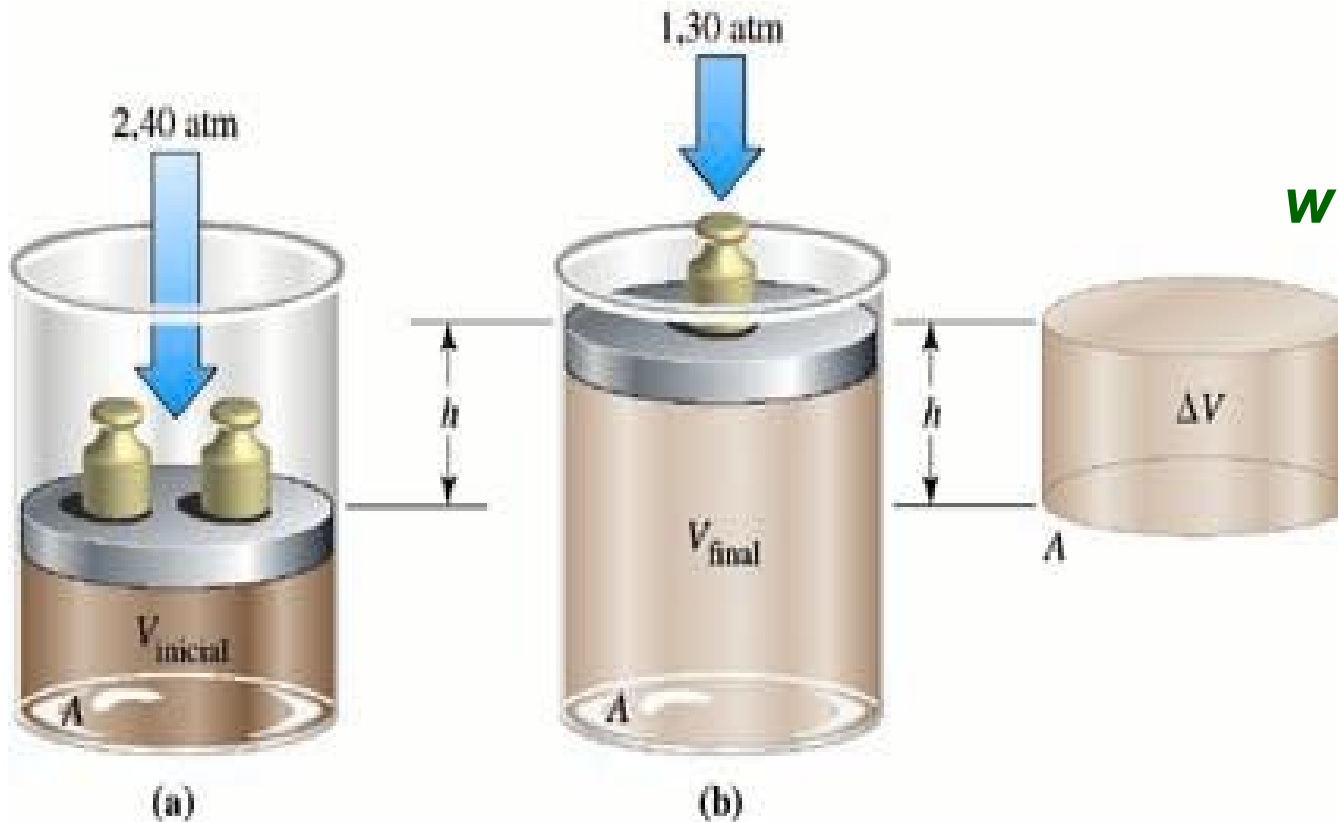


# Trabajo

- Las reacciones químicas suelen ir acompañadas de efectos caloríficos, pero en algunas reacciones también interviene el *trabajo*.
- El gas oxígeno que se forma empuja contra la atmósfera. El volumen varía.
- *Trabajo de presión-volumen.*



# Trabajo Presión-Volumen



$$w = F \uparrow d$$

$$= (P \uparrow A) \uparrow h$$

$$= P \Delta V$$

$$w = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

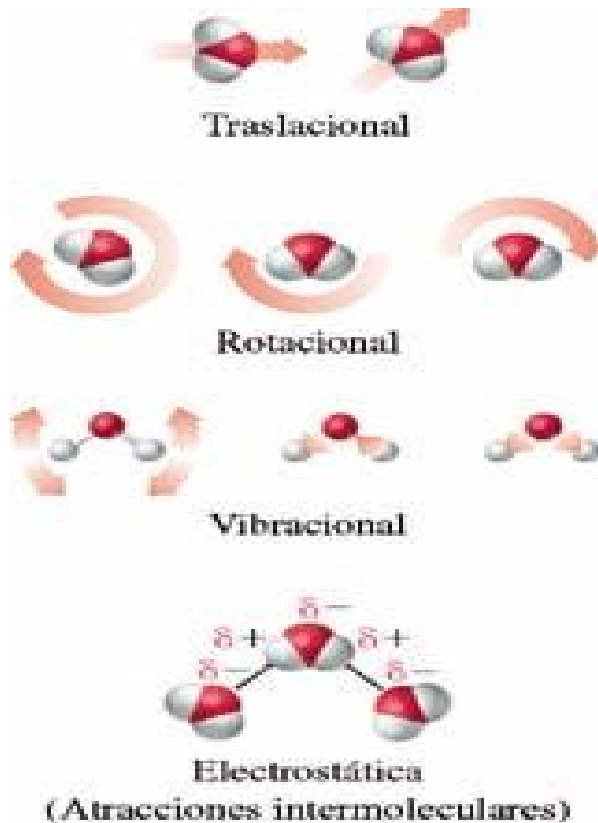
## 7.3

Enunciado y expresión del primer principio.



# Energía Interna ( U )

–Energía total (cinética y potencial) del sistema.

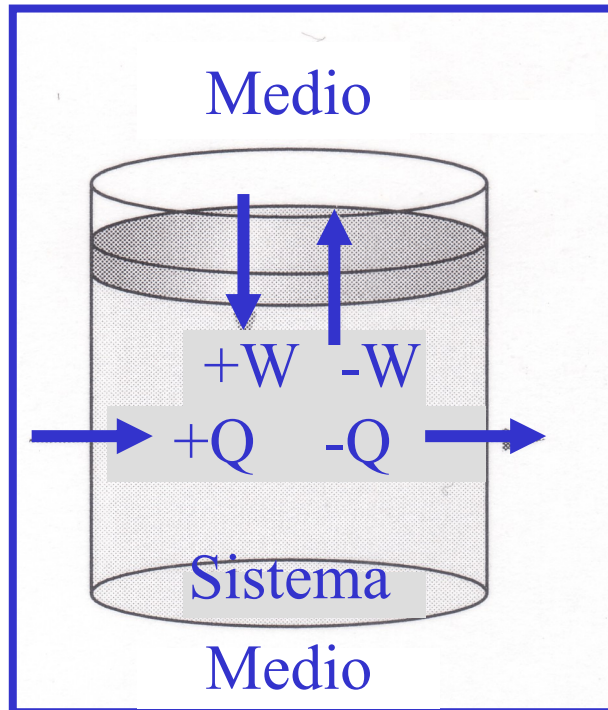


- Energía cinética traslacional.
- Rotación molecular.
- Energía vibracional.
- Atracciones intermoleculares.
- Enlaces químicos.
- Electrones.

# El primer principio de la termodinámica

La energía de un sistema aislado permanece constante.

Un sistema *sólo* tiene energía interna



$$\Delta U = q + w$$

$\Delta U < 0 \rightarrow$  Cedida al entorno

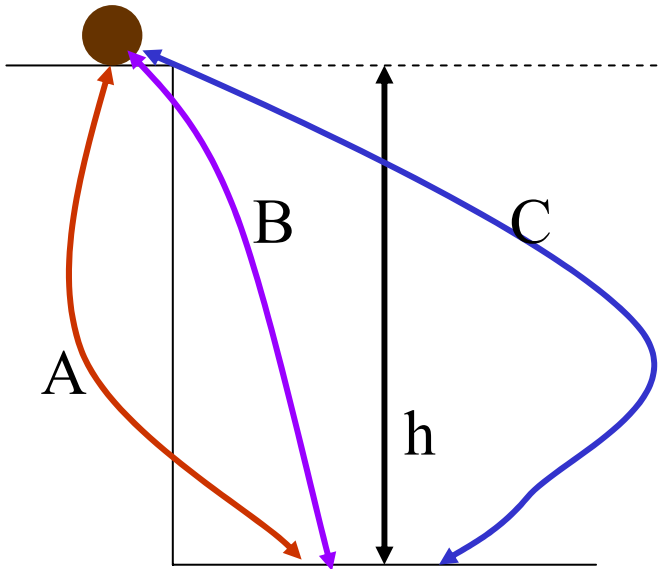
$\Delta U > 0 \rightarrow$  Ganada por el sistema

La energía interna es una función de estado

## Función de Estado

- Cualquier propiedad que tiene un único valor cuando el estado del sistema está definido se dice que es una función de estado.
  - Una muestra de agua a 293,15 K y a la presión de una atmósfera está en un estado especificado.
  - $d = 0,99820 \text{ g/mL}$ .
  - Esta densidad es una función única del estado.
  - No importa *cómo* se haya establecido el sistema.

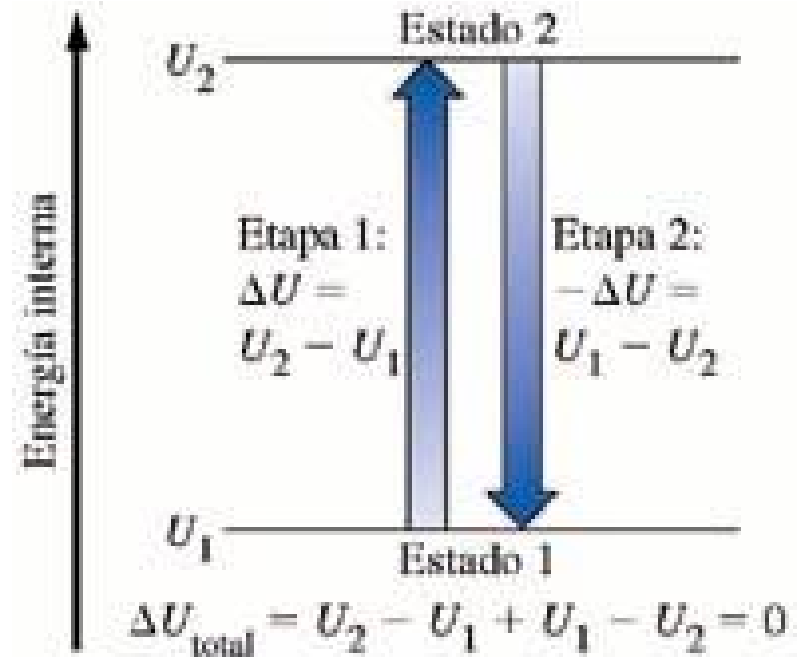
# Función de Estado



La altitud es una función de estado

**Ecuación de estado:**

$$F = f(P, V, T, n, \dots)$$



**U es una función de estado:**

$\Delta U$  tiene un valor único entre dos estados:  
Se mide con facilidad.

## 7.4

### Termoquímica:

Entalpías de formación y Entalpía de reacción

## Calores de reacción

**Reacción química** es una evolución de la materia entre un estado inicial (reactivos) y un estado final (productos).

Reactivos  $\rightarrow$  Productos

$$\Delta U = U_f - U_i$$

$$\Delta U = q_r + w$$

*En un sistema a un volumen constante:*

$$\Delta U = q_r + 0 = q_r = q_v$$

¡Pero vivimos en un mundo a presión constante!

¿Cómo se relaciona  $q_p$  con  $q_v$ ?

## Calores de reacción

$$q_V = q_P + w$$

Sabemos que  $w = -P\Delta V$  y  $\Delta U = q_P$ , por tanto:

$$\Delta U = q_P - P\Delta V$$

$$q_P = \Delta U + P\Delta V$$

hay que definir una nueva función de estado:

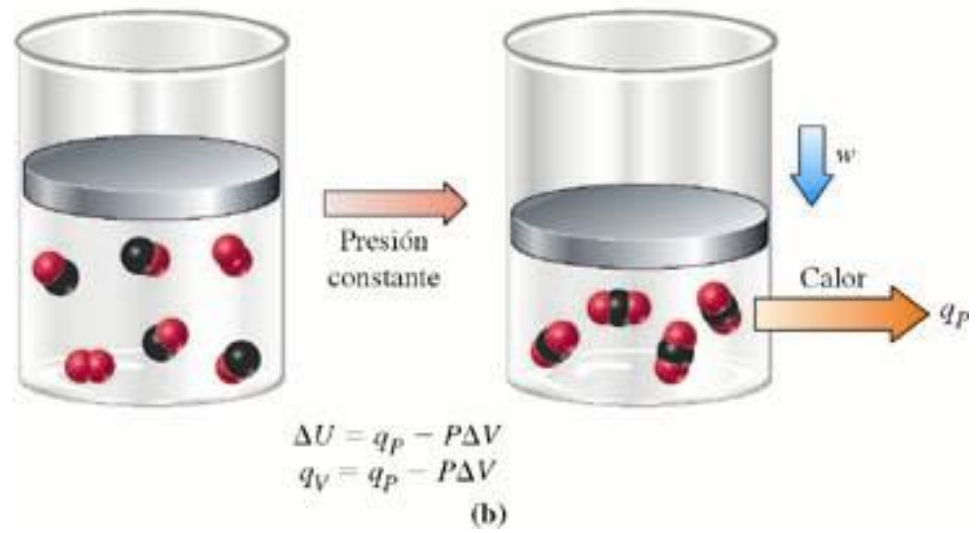
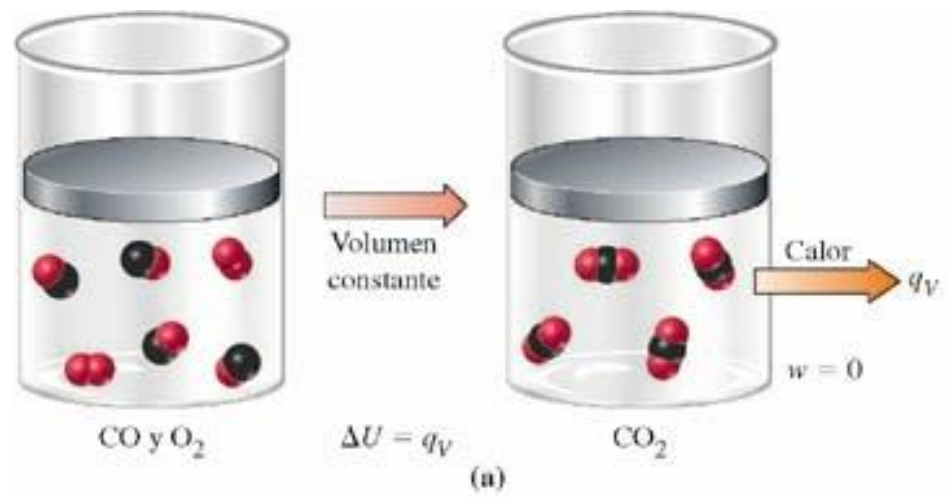
Supongamos que  **$H = U + PV$**

entonces  $\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + \Delta PV$

Si trabajamos a presión y temperatura constantes:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_P$$

# Calores de reacción



$$q_P = -566 \text{ kJ/mol}$$

$$= \Delta H$$

$$P\Delta V = P(V_f - V_i)$$

$$= RT(n_f - n_i)$$

$$= -2,5 \text{ kJ}$$

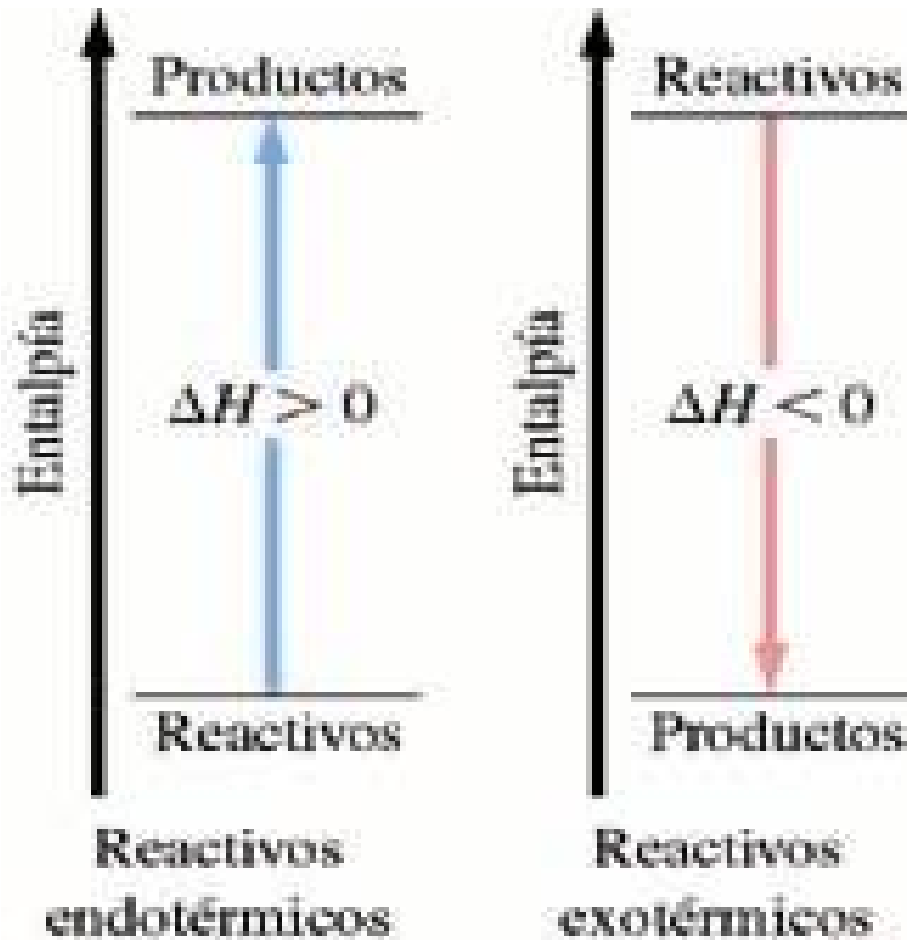
$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$= -563,5 \text{ kJ/mol}$$

$$= q_V$$



# Diagrama Entálpico

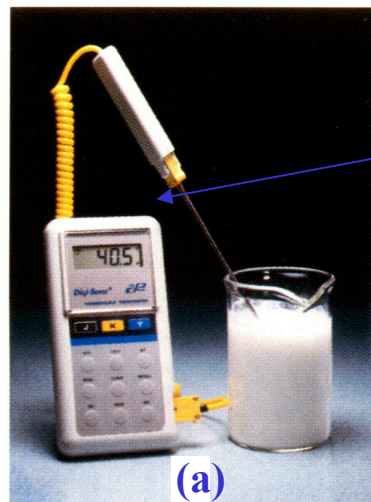


# Entalpías

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + P_f \cdot V_f) - (U_i + P_i \cdot V_i)$$

$$\Delta H = (U_f - U_i) + (P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta P \cdot V$$



40,5 °C

A  $t^a$  y presión constantes:

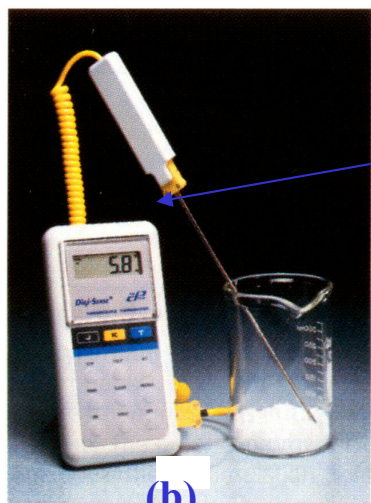
$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$\Delta H = Q_p$$

(a)

(a)

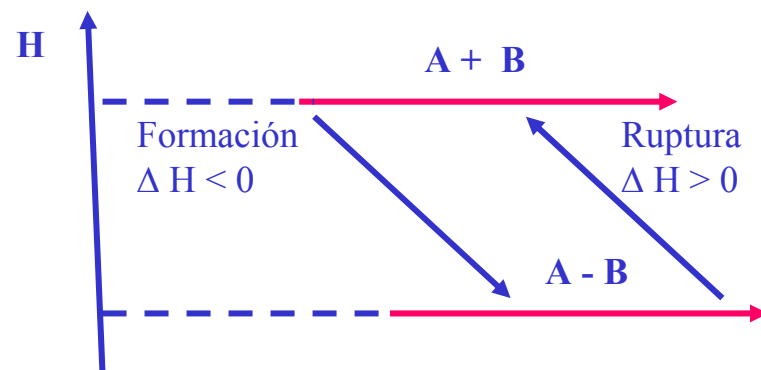
$$Q_p = Q_v + (n_f - n_i) \cdot RT$$



5,8 °C

(b)

(b)

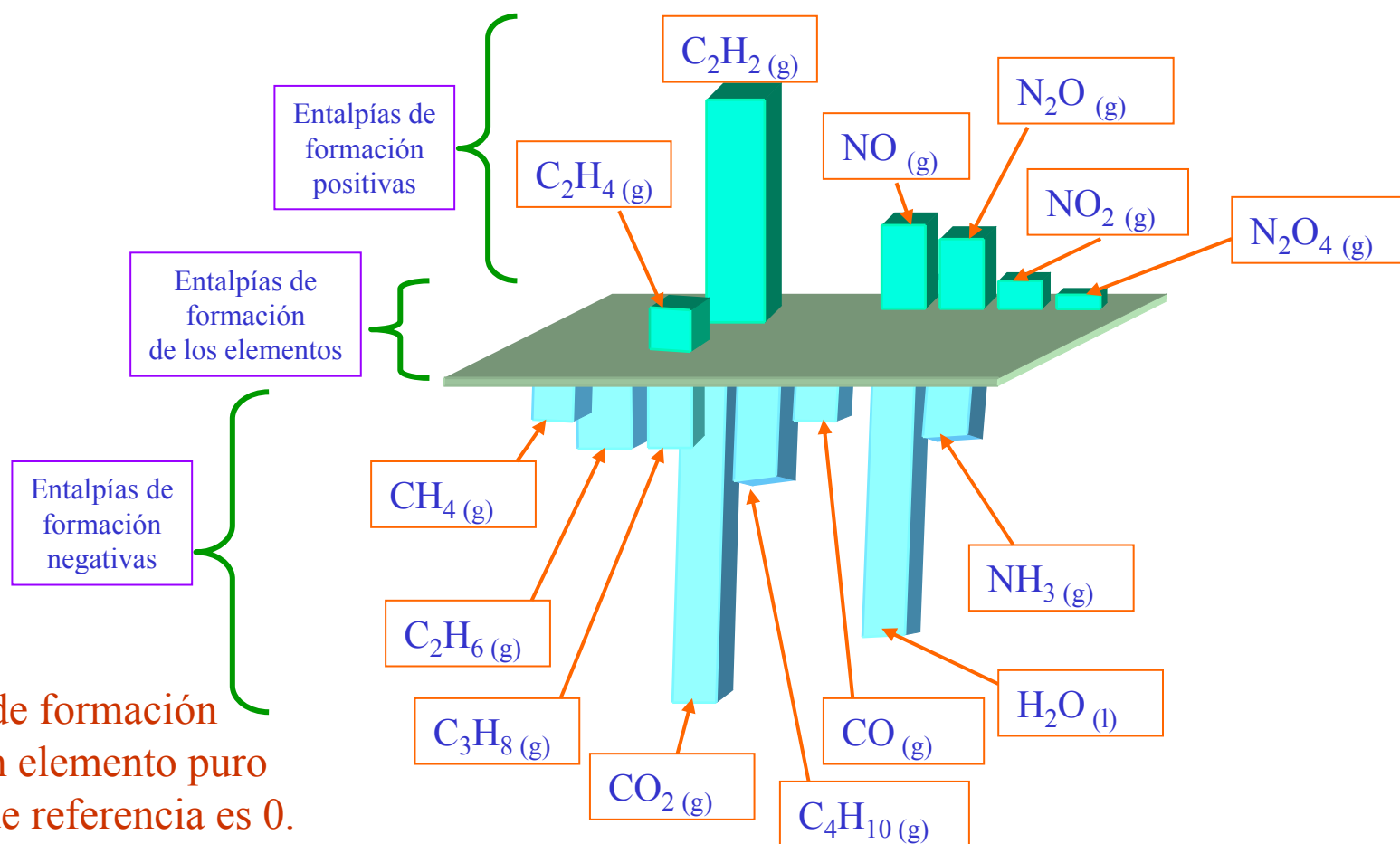


□ Reacciones exotérmicas,  $\Delta H < 0$

□ Reacciones endotérmicas,  $\Delta H > 0$

# Entalpías de formación Estándar

**Entalpía de formación estándar,  $\Delta H_f^0$** , de una sustancia es la variación de entalpía para formar un mol de esa sustancia en el estado estándar, a partir de sus elementos en estado natural.



- La entalpía de formación estándar de un elemento puro en su estado de referencia es 0.

# Entalpías de formación Estándar

TABLA 7.2 Entalpías de formación estándar a 298 K

Sustancia	$\Delta H_{f, 298}$ , kJ/mol <sup>a</sup>	Sustancia	$\Delta H_{f, 298}$ , kJ/mol <sup>a</sup>
CO(g)	-110,5	HBr(g)	-36,40
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	HI(g)	26,48
CH <sub>4</sub> (g)	-74,81	H <sub>2</sub> O(g)	-241,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,7	H <sub>2</sub> O(l)	-285,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,26	H <sub>2</sub> S(g)	-20,63
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,68	NH <sub>3</sub> (g)	-46,11
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103,8	NO(g)	90,25
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-125,6	N <sub>2</sub> O(g)	82,05
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238,7	NO <sub>2</sub> (g)	33,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,7	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,16
HF(g)	-271,1	SO <sub>2</sub> (g)	-296,8
HCl(g)	-92,31	SO <sub>3</sub> (g)	-395,7

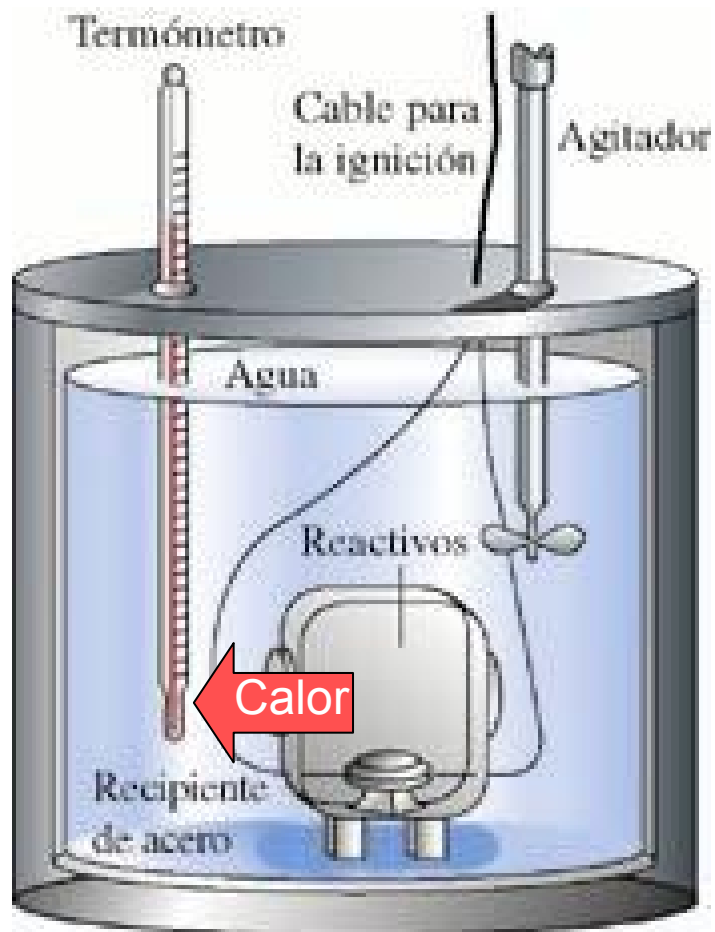
<sup>a</sup> Valores para reacciones en las que se forma un mol de sustancia. La mayor parte de los datos han sido redondeados para expresarlos con cuatro cifras significativas.

## 7.5

Determinación de la entalpía de reacción: Método directo y Ley de Hess.

# Entalpía de Reacción

**Entalpía de reacción estándar,  $\Delta H_r^0$** , de una sustancia es la variación de entalpía de una reacción en la que los reactivos y productos están en estados estándar.



## Medida de entalpías de reacción **BOMBAS CALORIMÉTRICAS**

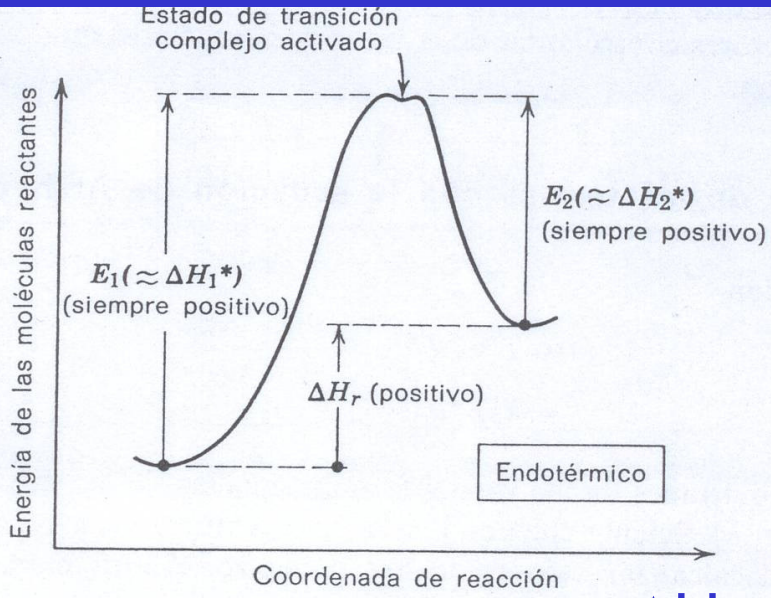
$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{agua}} + Q_{\text{reacción}} = 0$$

$$Q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{calorim}} \cdot \Delta T$$

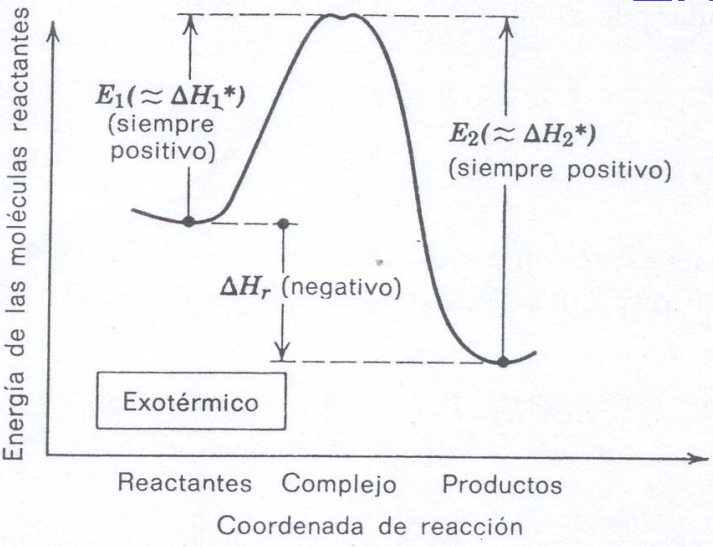
$$Q_{\text{reacción}} = - (Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{agua}})$$

# Entalpía de Reacción

$$\Delta H = \sum \Delta H_i$$



$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$$



# Entalpía Estándar de Reacción

## Entalpía estándar de la reacción, $\Delta H^\circ$ :

La variación de entalpía de una reacción en la que los reactivos y productos están en sus estados estándar.

## Estado estándar:

El elemento o compuesto puro a la presión de 1 atm y a la temperatura de interés. (25°C)



## Determinación indirecta de $\Delta H$ : ley de Hess

- $\Delta H$  es una propiedad extensiva:
  - La variación de entalpía es directamente proporcional a la cantidad de sustancia en un sistema.

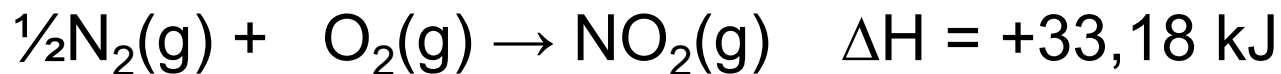
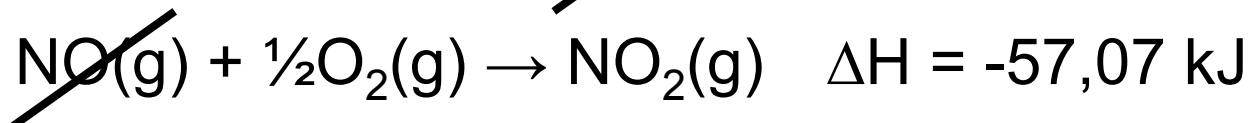
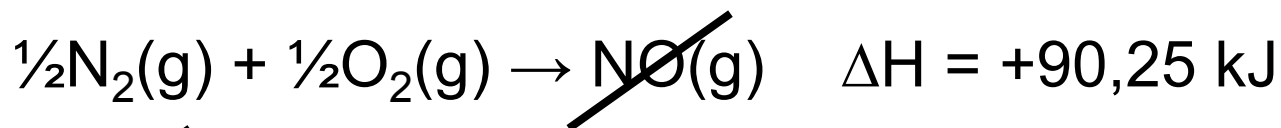


- $\Delta H$  cambia su signo cuando se invierte un proceso:



## Ley de Hess

- Ley de Hess de la suma del calor constante:
  - Si un proceso transcurre en varias etapas o pasos (incluso sólo hipotéticamente), la variación de entalpía del proceso global (neto) es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales.



# Variación de la Entalpía de reacción con la temperatura

$$\Delta H = \sum \Delta H_i$$

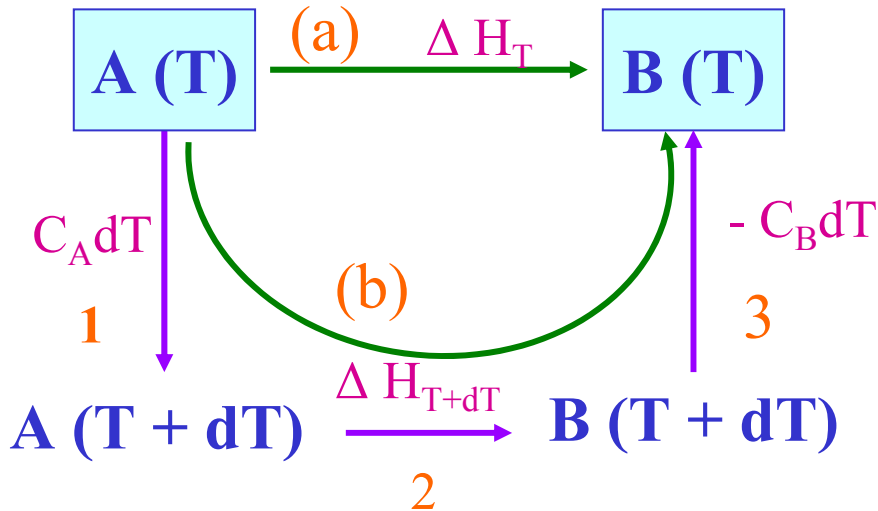
$$C_P = f(Temp.)$$

$$\Delta H = \int_i^f C_P \cdot dT$$



a – Vía directa  $\longrightarrow$  Entalpía de reacción =  $\Delta H_T$

b – Vía indirecta (comprende 3 etapas)  $\left\{ \begin{array}{l} \square \Delta H_1 = C_A dT \\ \square \Delta H_2 = \Delta H_{T+dT} \\ \square \Delta H_3 = -C_B dT \end{array} \right.$



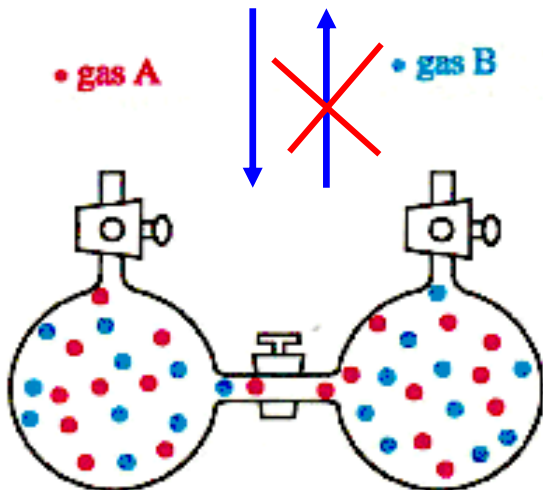
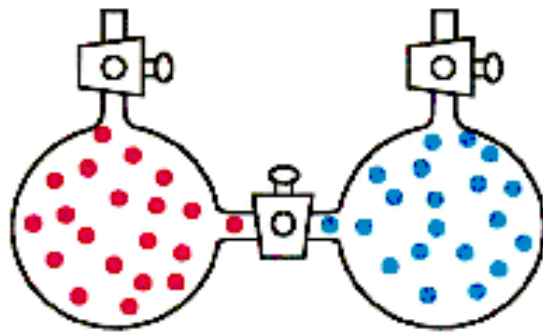
$$\Delta H_T = \Delta H_{T+dT} + (C_A - C_B)dT$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_P$$

7.6

Enunciado del segundo principio

# Segundo principio de la termodinámica



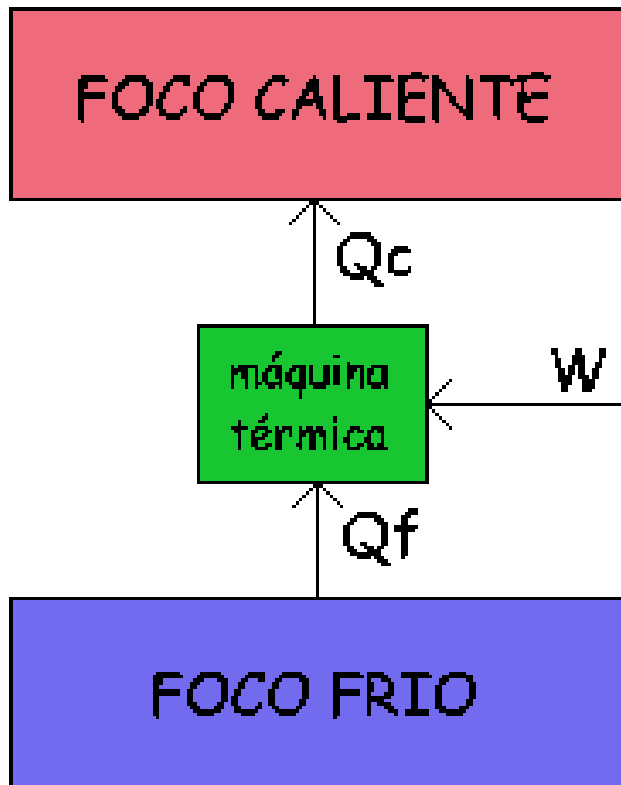
⇒ Todo sistema aislado evoluciona a un estado de mínima energía: el estado de equilibrio, en el que toda evolución se para.

⇒ en los cambios espontáneos, el universo tiende hacia un estado de mayor desorden

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

# Segundo principio de la termodinámica

- FRIGORÍFICO -

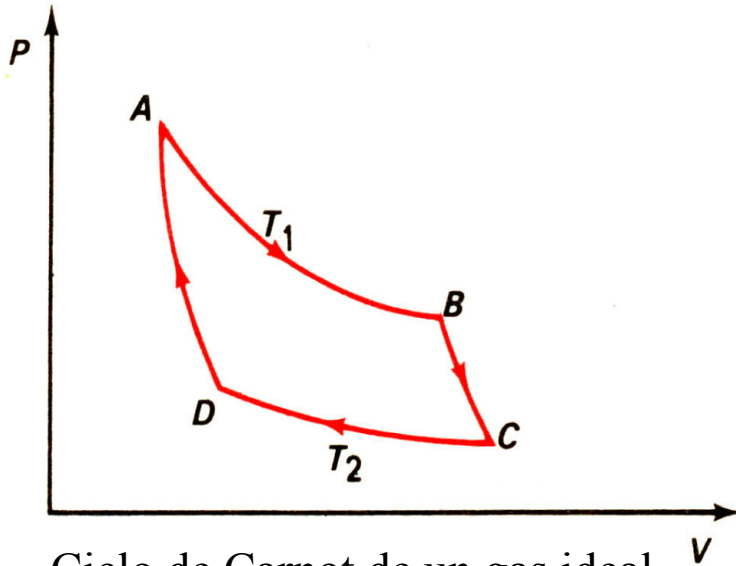


$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

## 7.7 Definición de entropía

# Ciclo de Carnot

Se define ciclo de Carnot como un proceso cíclico reversible que utiliza un gas perfecto, y que consta de dos transformaciones isotérmicas y dos adiabáticas, tal como se muestra en la figura

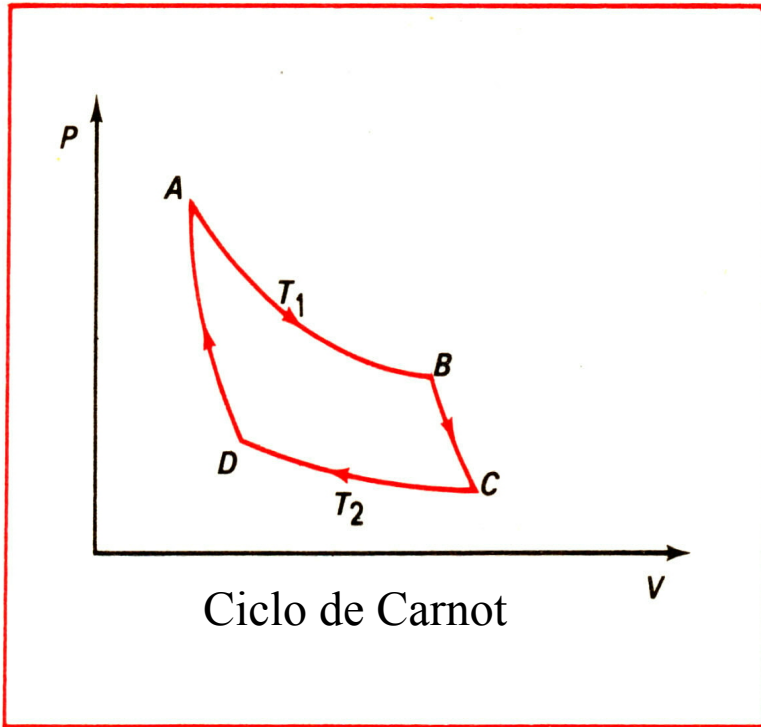


Ciclo de Carnot de un gas ideal  
(Transformaciones Reversibles)

- ✓ Tramo **A-B** isoterma a la temperatura  $T_1$
- ✓ Tramo **B-C** adiabática
- ✓ Tramo **C-D** isoterma a la temperatura  $T_2$
- ✓ Tramo **D-A** adiabática



# Ciclo de Carnot



$A \rightarrow B$ : Transformación isoterma,  $T_1$

$$T = \text{cte.} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow$$

$$Q_1 = -W_1 = -\int_A^B -PdV = RT_1 \int_A^B \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

El sistema recibe calor del medio ( $V_B > V_A$ )

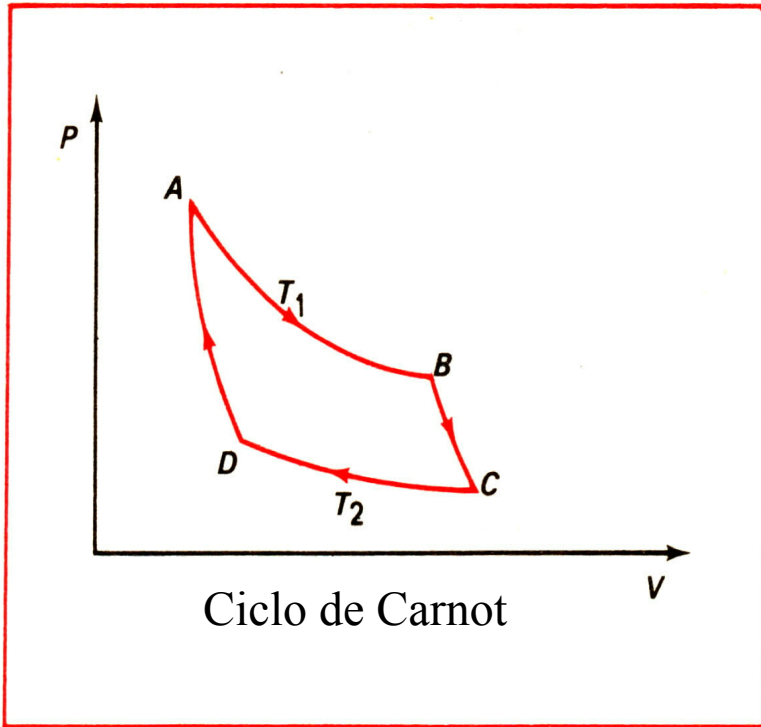
$$Q_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B}$$

$C \rightarrow D$ : Transformación también isoterma,  $T_2$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$Q_{C \rightarrow D} = W_{C \rightarrow D}$$

# Ciclo de Carnot



$B \rightarrow C$ : Transformaciones Adiabáticas

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = dW = -PdV$$

$$dU = C_V dT \quad \longrightarrow \quad \Delta U = n \cdot C_V (T_2 - T_1)$$

$$W_{B \rightarrow C} = -\Delta U_{B \rightarrow C}$$

$$D \rightarrow A \quad \Delta U = n \cdot C_V (T_1 - T_2)$$

$$W_{D \rightarrow A} = -\Delta U_{D \rightarrow A}$$

Los trabajos en las transformaciones adiabáticas son iguales y opuestos.

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

# Ciclo de Carnot

**Ciclo completo:**  $\Delta U = \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{D \rightarrow A} = 0$

**Trabajo:**

$$W = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A} = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

**Calor:**

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow \mathbf{Q} > \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{V}_B > \mathbf{V}_A$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \Rightarrow \mathbf{Q} < \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{V}_D < \mathbf{V}_C$$

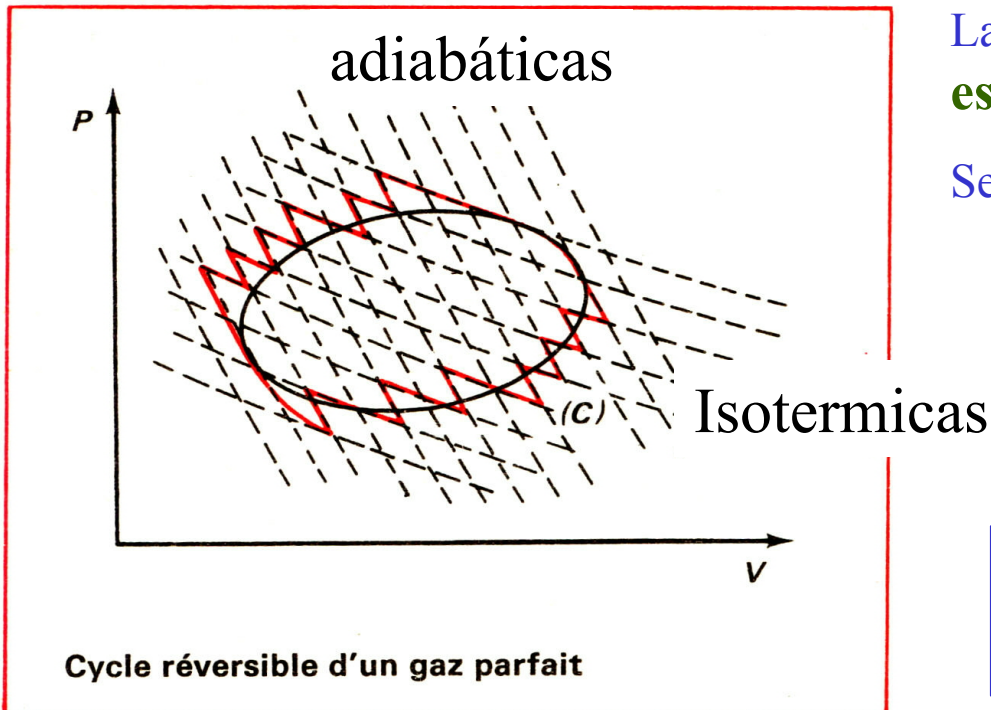
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

# Entropía

Cualquier ciclo se puede dividir en una serie de ciclos **reversibles**, de modo que:

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$



La cantidad  $(dQ_{rev}/T)$  se anula en el ciclo:  
**es una función de estado.**

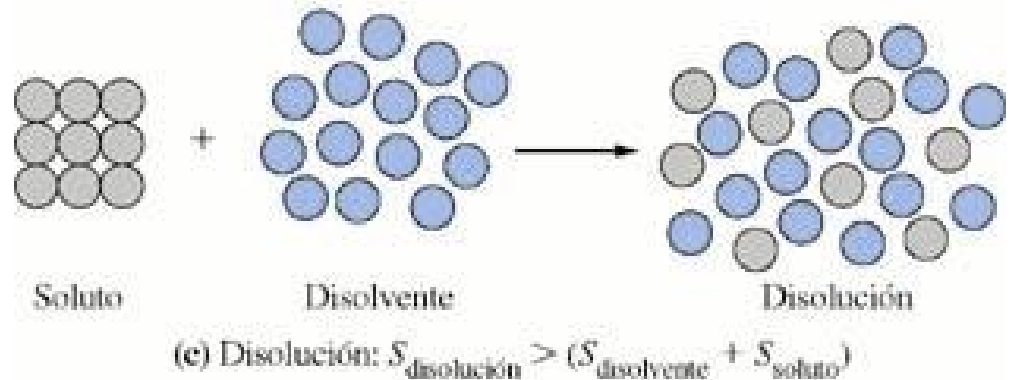
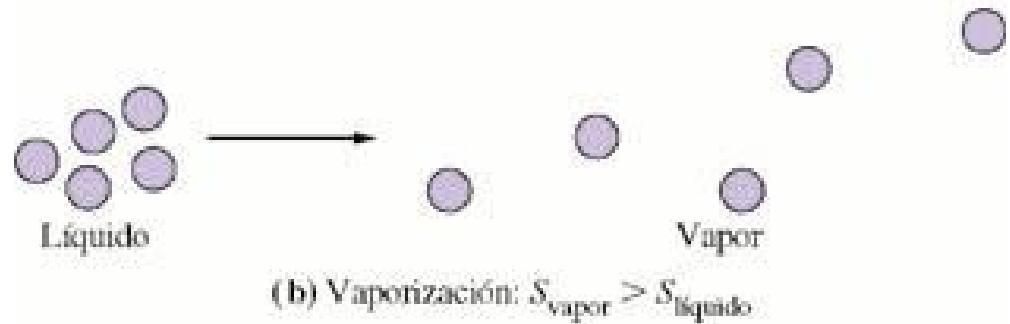
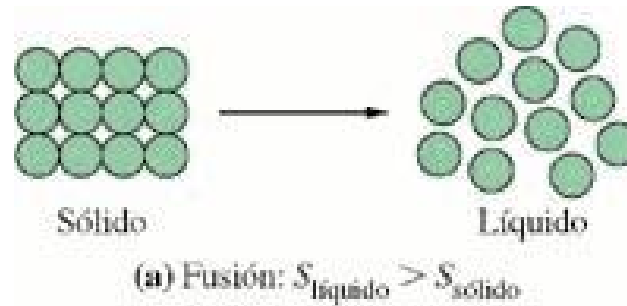
Se puede definir entonces:

**Entropía**  $\rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T}$$

# Cambio entrópico

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



7.8  
Cálculo de entropías  
Tercer Principio

## Tercer principio de la termodinámica

- Tercer principio de la termodinámica:

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



# Entropía estándar

## ❖ Entropía estándar de una sustancia 298 K, 1 atm

Sustancia sólida

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{dQ_{\text{rev.}}}{T} = \int_0^{298} \frac{C_p dT}{T} \quad \text{Principio 3}$$

Sustancia líquida

$$S_{298}^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_p dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} \frac{C'_p dT}{T}$$

Sustancia gas

$$S_{298}^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_p dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C'_p dT}{T} + \frac{\Delta H_b}{T_b} + \int_{T_b}^{298} \frac{C''_p dT}{T}$$

A una temperatura T:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}$$



## Entropía estándar de Reacción



El cambio de entropía de una reacción puede determinarse a partir de las entropías absolutas. La relación es similar a la Ley de Hess

$$\Delta S_R^o = \sum \Delta S_{(productos)}^o - \sum \Delta S_{(reactivos)}^o$$

7.9

Evolución de un sistema no aislado: energía libre

# Energía Libre, $\Delta G$

► Toda reacción química implica un cambio energético, por dos conceptos:

- ⇒ Energía asociada a la formación/rotura de enlaces (entalpía, H).
- ⇒ Energía asociada a la organización del sistema (entropía, S).

Los cambios de entalpía y entropía se pueden definir a través de **otra función de estado**  $\Delta G$ , denominada cambio de energía Libre de Gibbs,

$$dG = dH - d(T.S) = dH - TdS - \cancel{SdT} = dH - TdS \quad (T = \text{cte})$$

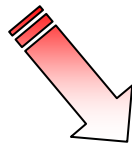
$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

# Energía Libre, $\Delta G$

$\Delta G$  indica la espontaneidad de una reacción o cambio físico.

$\Delta H < 0$  se forman enlaces más fuertes

$\Delta S > 0$  aumenta el desorden



$\Delta G < 0$  Evolución favorecida

# Energía Libre, $\Delta G$

Los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta H$  pueden obtenerse experimentalmente y los valores de  $\Delta S$ , se calculan mediante la relación de Gibbs (no hay otra forma de calcular  $\Delta S$  directamente.)

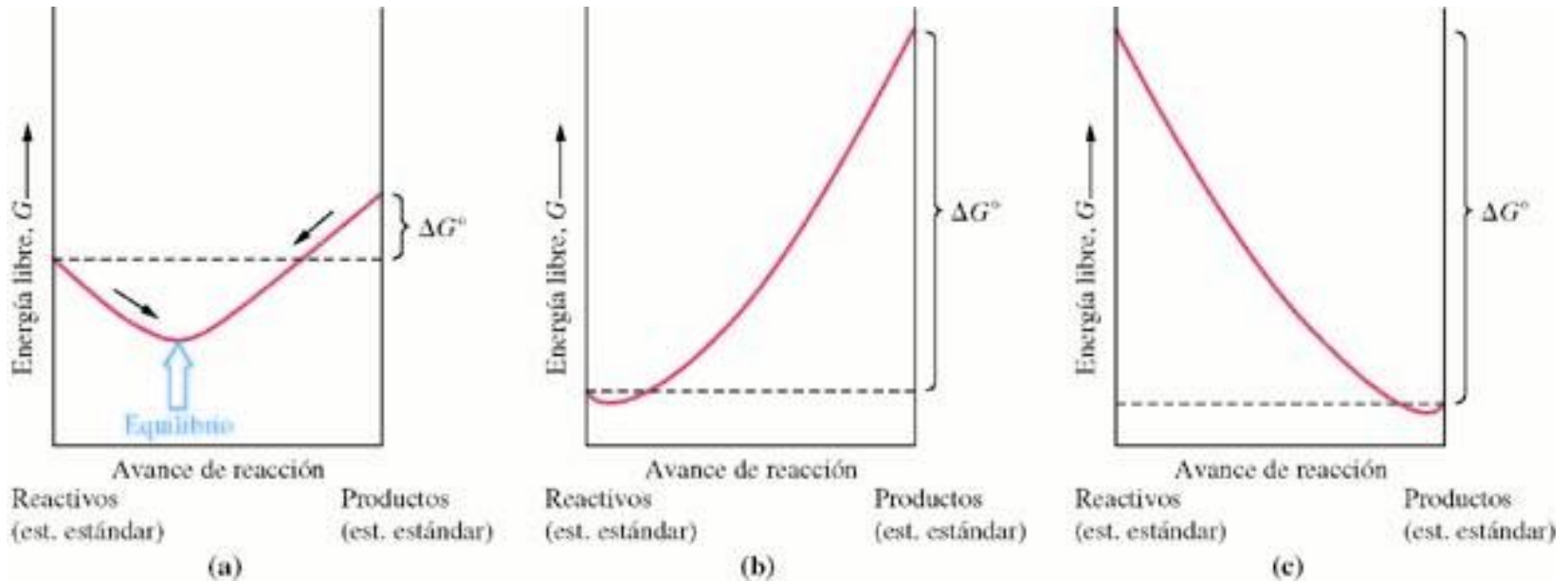
► **Entalpía libre estándar:**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

Conociendo las **Energías Libres de Gibbs** de formación estándar (valores tabulados) podemos conocer  $\Delta G$  de una reacción siguiendo la Ley de Hess:

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_{(productos)}^\circ - \sum \Delta G_{(reactivos)}^\circ$$

# Criterio de Espontaneidad

El sentido de un cambio espontáneo es aquel en el que disminuye la Energía Gibbs



# Energía Libre, $\Delta G$

El cambio de energía libre de Gibbs es la máxima cantidad de energía útil, que puede obtenerse a través de un proceso dado a temperatura y presión constante.

$\Delta G$  indica la espontaneidad de una reacción o cambio físico.

$\Delta G$	Espontaneidad de la Reacción
$\Delta G > 0$	Reacción <b>No</b> espontánea
$\Delta G = 0$	Sistema en equilibrio
$\Delta G < 0$	Reacción espontánea

# Espontaneidad de una Reacción Química

Podemos clasificar las reacciones en cuatro categorías, según su espontaneidad:

- 1)  $\Delta H = -$  ;  $\Delta S = +$   $\Rightarrow$  La reacción es espontánea a todas las temperaturas.
- 2)  $\Delta H = -$  ;  $\Delta S = -$   $\Rightarrow$  La reacción es espontánea a temperaturas bajas.
- 3)  $\Delta H = +$  ;  $\Delta S = +$   $\Rightarrow$  La reacción es espontánea a temperaturas altas.
- 4)  $\Delta H = +$  ;  $\Delta S = -$   $\Rightarrow$  La reacción no es espontánea a ninguna temperatura



# Fin

