

# TERMODINÁMICA

```
graph TD; A[TERMODINÁMICA] -- "¿Por qué el estudio de la Termodinámica es tan importante?" --> B[LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE UN CUERPO O SUSTANCIA A OTRO, O LA TRANSFORMACIÓN DE UN TIPO DE ENERGÍA A OTRA];
```

**¿Por qué el estudio de la Termodinámica es tan importante?**

**Porque estudia los cambios de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos!!!!!!**

**El concepto de energía es el verdadero centro de la ciencia ya que en todos los procesos físico o químicos hay transferencia de energía y como esta no se crea ni se destruye nuestro objetivo es entender y “medir”, “contabilizar”**

***LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE UN CUERPO O SUSTANCIA A OTRO, O LA TRANSFORMACIÓN DE UN TIPO DE ENERGÍA A OTRA***

# **TERMODINAMICA**

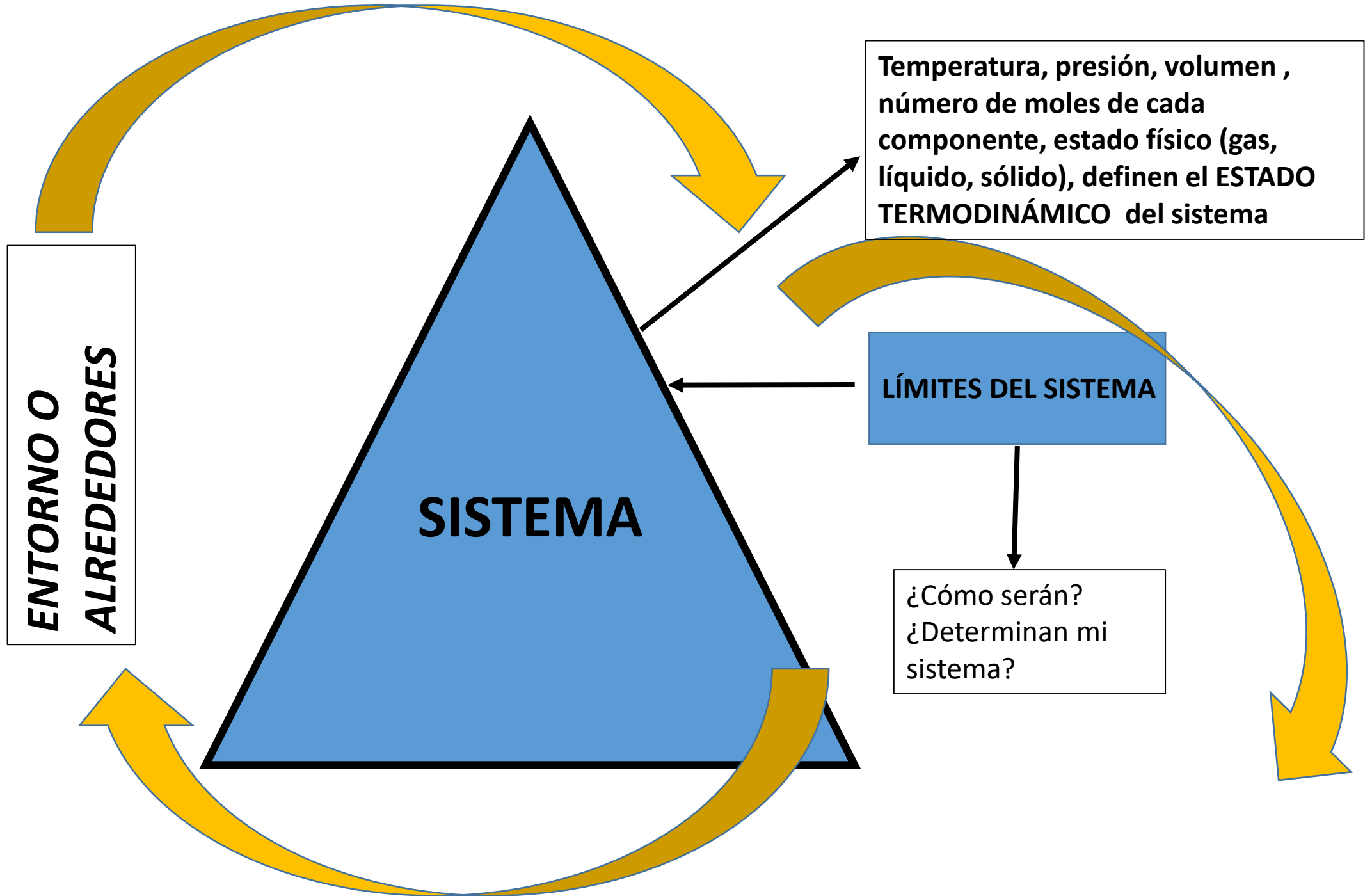
```
graph TD; A[TERMODINAMICA] --> B[TERMOQUÍMICA]; A --> C[FUNDAMENTOS TEÓRICOS]; B --> D[MANERA EN QUE OBSERVAMOS, MEDIMOS Y PREDECIMOS LOS CAMBIOS DE ENERGÍA]; C --> E[PERMITE UTILIZAR LOS CAMBIOS DE ENERGÍA PARA PREDECIR SI UN PROCESO DADO PUEDE O NO EFECTUARSE EN DETERMINADAS CONDICIONES ESPECIFICADAS Y CÓMO HACER QUE UN PROCESO SEA MÁS FAVORABLE];
```

## **TERMOQUÍMICA**

**MANERA EN QUE OBSERVAMOS,  
MEDIMOS Y PREDECIMOS LOS CAMBIOS  
DE ENERGÍA**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

**PERMITE UTILIZAR LOS CAMBIOS DE ENERGÍA  
PARA PREDECIR SI UN PROCESO DADO PUEDE O  
NO EFECTUARSE EN DETERMINADAS  
CONDICIONES ESPECIFICADAS Y CÓMO HACER  
QUE UN PROCESO SEA MÁS FAVORABLE**



**SISTEMA:** en termodinámica hablamos del espacio en el cual se estudian las transferencias y/ o conversiones de energía. Cada uno define el sistema que mejor refleje la realidad, proceso, reacción química, etc que deba estudiar

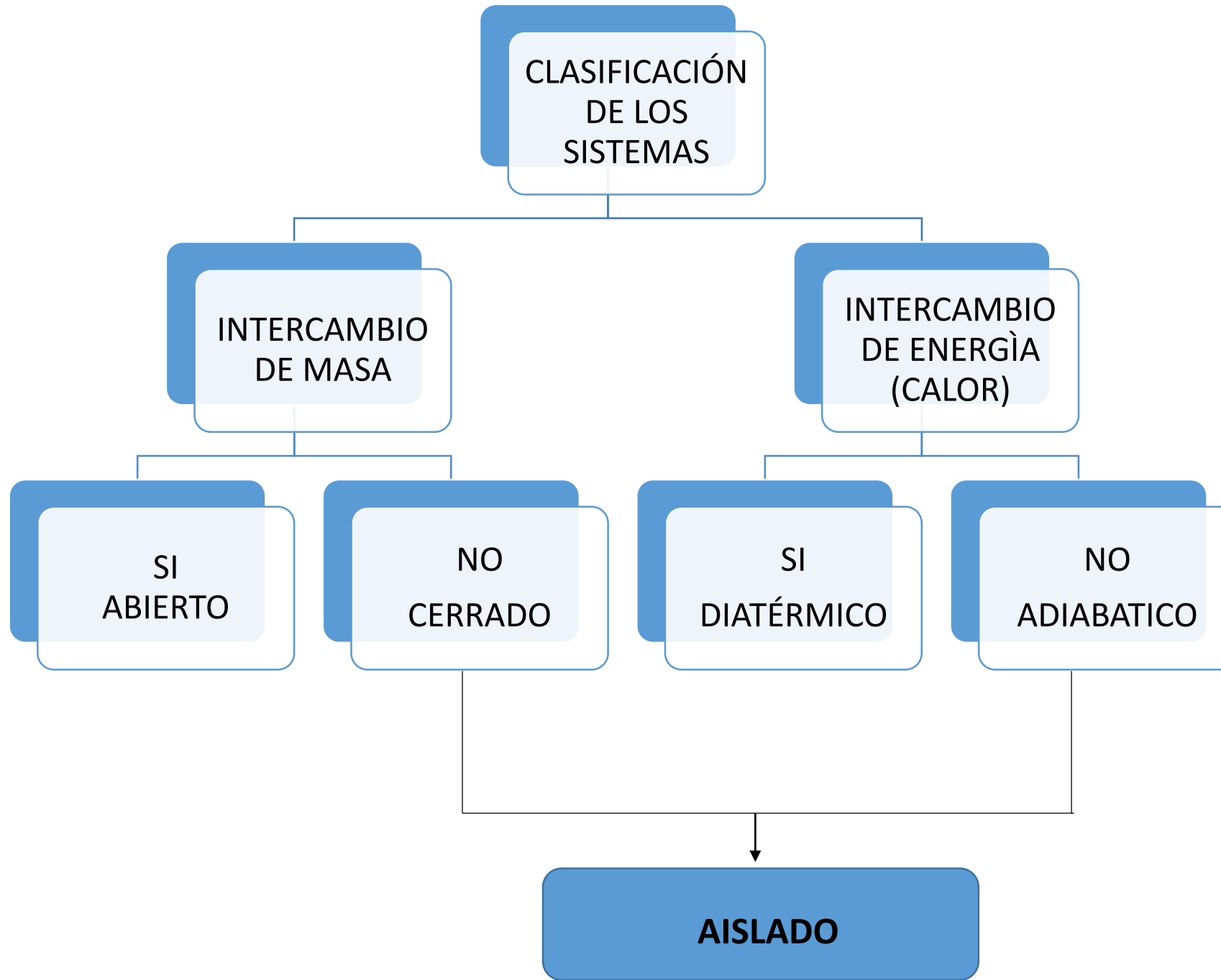
**ENTORNO O ALREDEDORES:** todo lo que rodea al sistema

**LÍMITES:** separan al sistema de todo lo que lo rodean, pueden ser fijos, móviles. No ocupan volumen o masa en el espacio

**FUNCIONES DE ESTADO:** temperatura, presión, volumen, energía interna, entalpía, entropía, energía libre de Gibbs son funciones de estado

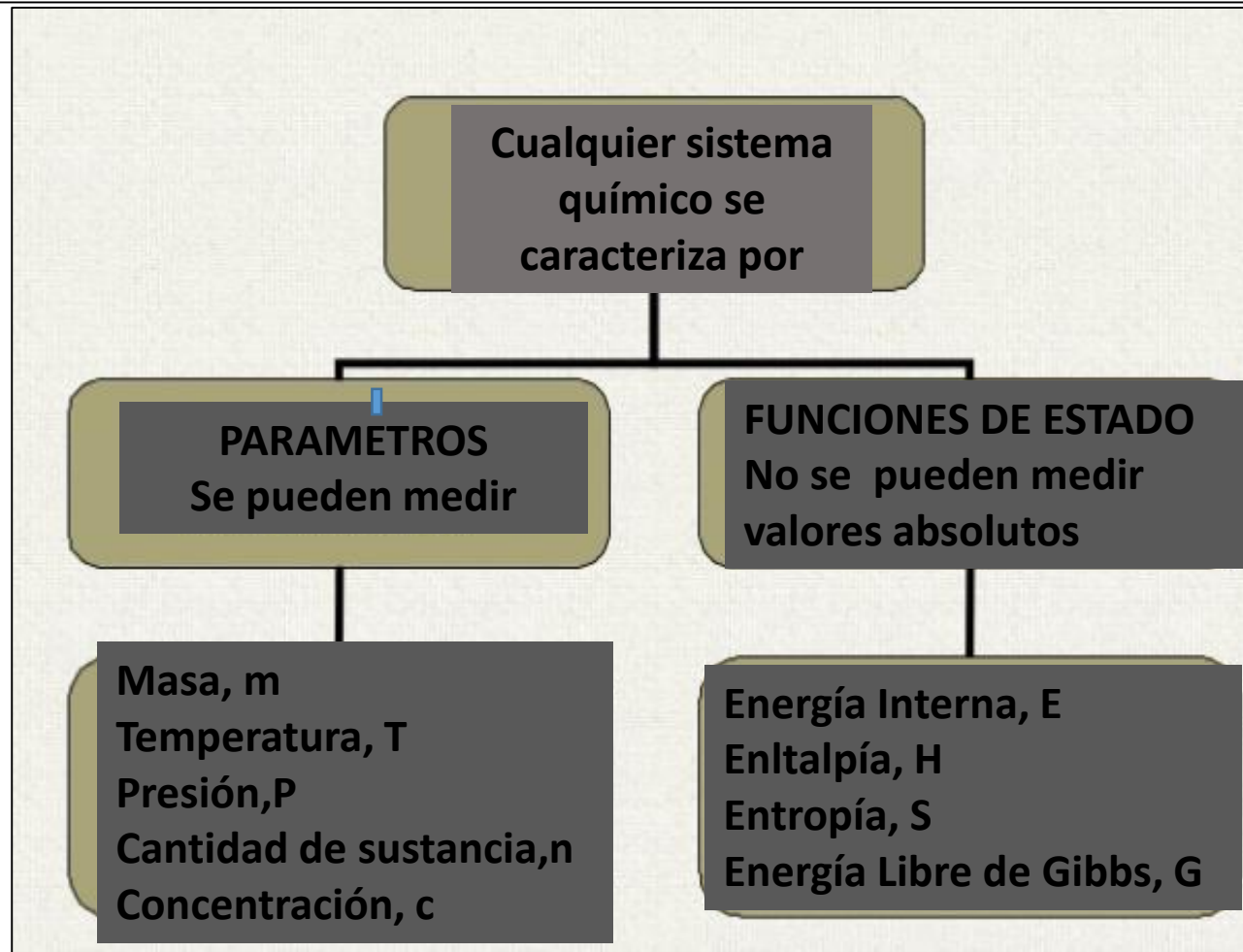
**ESTUDIAMOS LOS CAMBIOS DE ESAS FUNCIONES DE ESTADO!!!!!!!**

**$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$  SÓLO INTERESAN LOS ESTADOS INICIALES Y FINALES, NO IMPORTA EL CAMINO**



## CLASIFICACIÓN DE SISTEMAS QUÍMICOS

Un sistema químico es aquel en el que hay un determinado número de sustancias y se producen interacciones en un determinado volumen y condiciones especificadas.



# REACCIONES QUÍMICAS

## EXOTÉRMICAS

Liberan energía al  
entorno o medio  
ambiente

$$\Delta H < 0$$



## ENDOTÉRMICAS

Necesitan absorber  
energía para que se  
produzcan

$$\Delta H > 0$$



# CAMBIOS DE ENTALPÍA

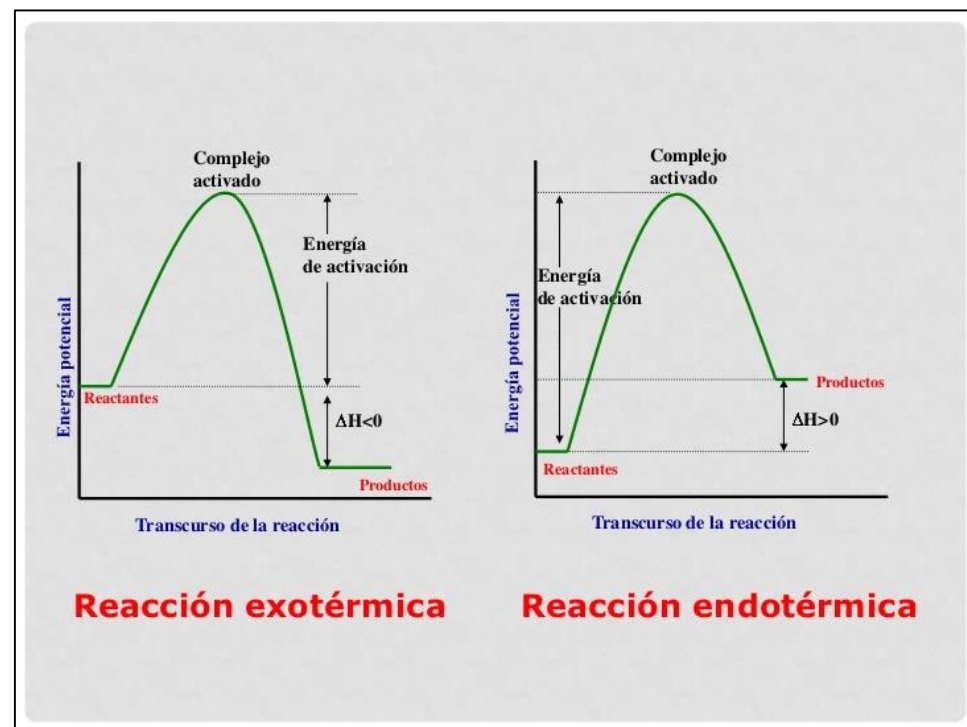
CASI TODAS LAS REACCIONES QUÍMICAS Y PROCESOS FÍSICOS OCURREN A PRESIÓN CONSTANTE (ATMOSFÉRICA, EN MUCHOS CASOS)

LA CANTIDAD DE ENERGÍA (EN FORMA CALOR) QUE SE TRANSFIERE DE UN SISTEMA CUANDO SE ESTÁ PRODUCIENDO EL CAMBIO QUÍMICO O FÍSICO A PRESIÓN CONSTANTE, SE DENOMINA CAMBIO DE ENTALPÍA  $\Delta H$

EL VALOR DE  $\Delta H$  SE CORRESPONDE CON LA CANTIDAD DE CALOR LIBERADO O ABSORBIDO EN UNA REACCIÓN QUÍMICA O EN UN PROCESOS FÍSICO

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \text{ (Joule/mol)}$$

**RECUERDA!!!!!! ENTALPÍA FUNCIÓN DE ESTADO, NO SE PUEDEN MEDIR VALORES ABSOLUTOS, SÓLO DIFERENCIAS DE VALORES**





## ENTALPÍA ESTANDAR DE FORMACIÓN $\Delta H_f^0$

**EL CAMBIO DE ENTALPÍA ESTANDAR DE FORMACIÓN  $\Delta H_f$** , es el cambio de entalpía por mol de sustancia pura se forma a partir de sus elementos en sus estados más estables o normales.

Se mide a temperatura de 25°C y presión atmosférica (1 atm de presión)

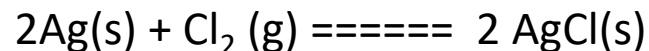
**Cada elemento** que forma parte de la reacción **debe estar en su forma** (gas, líquido, sólido), **más estable** en las **condiciones de temperatura y presión** antes dichas

Los valores de **entalpía de formación de los elementos es cero**

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_3) \neq 0$$

Estos valores están tabulados en tablas, ejemplo:

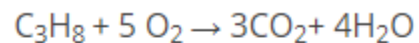


$$\Delta H_f^0 \text{ formación} = \Delta H^0 \text{ reacción} = -127.068 \text{ kJ/mol de reacción}$$

$$-127.068/2 = -63.534 \text{ kJ/mol de AgCl formado}$$

Compound	$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Compound	$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Compound	$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
AgCl(s)	-127.068	CaO(s)	-635.09	KCl(s)	-436.747
AgN <sub>3</sub> (s)	+620.6	CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.92	KBr(s)	-393.798
Ag <sub>2</sub> O(s)	-31.0	CuO(s)	-157.3	MgO(s)	-601.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1675.7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824.2	NH <sub>3</sub> (g)	-46.11
Br <sub>2</sub> (l)	0.0	HBr(g)	-36.4	NO(g)	+90.25
Br <sub>2</sub> (g)	+30.907	HCl(g)	-92.307	NO <sub>2</sub> (g)	+33.18
C(s), graphite	0.0	HI(g)	+26.48	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+9.16
C(s), diamond	+1.895	H <sub>2</sub> O(g)	-241.818	NF <sub>3</sub> (g)	-124.7
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	H <sub>2</sub> O(l)	-285.8	NaBr(s)	-361.062
CO(g)	-110.525	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.78	NaCl(s)	-411.153

**Entalpía de combustión ( $\Delta H^\circ_c$ ):** es el cambio de entalpía por mol de una sustancia que se quema en una reacción de combustión en condiciones estándar.



Libera  $2,044 \times 10^3$  kJ/mol

La variación de entalpía ( $\Delta H$ ) =  $-2.044 \times 10^3$  kJ/mol

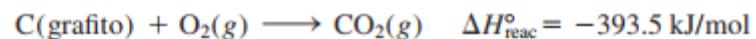
Los productos de combustión de un compuesto orgánico son  $\text{CO}_2$  gas y  $\text{H}_2\text{O}$ , cualquier nitrógeno presente se libera como  $\text{N}_2$  a menos que se especifiquen otros productos. **Siempre es exotérmico**

Para calcular el cambio de entalpía de cualquier reacción, se suman los  **$\Delta H_f^\circ$  formación de todos los productos, multiplicado cada uno por su respectivo coeficiente estequiométrico**  
**Luego se suman los  $\Delta H_f^\circ$  formación de los reactivos también multiplicado cada uno por su respectivo coeficiente estequiométrico**

$$\Delta H_r = \sum v_{ip} \Delta H_f^\circ p - \sum v_{ir} \Delta H_f^\circ r$$

$\Sigma$  = sumatoria

$v_i$  = coeficiente estequiométrico de producto o reactivo



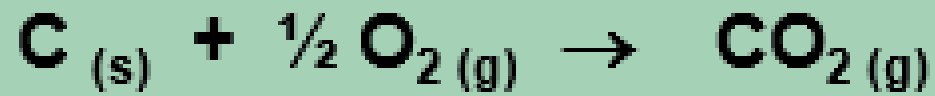
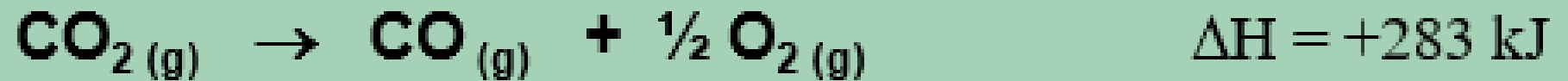
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reac}}^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - [\Delta H_f^\circ(\text{C, grafito}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= -393.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

LEY DE HESS  
CÁLCULO INDIRECTO DEL CAMBIO DE  
ENTALPÍA DE REACCIÓN

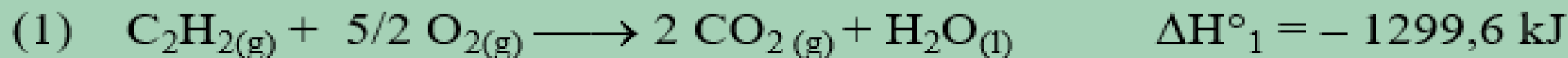
La energía intercambiada en forma de calor en una reacción química es la misma tanto si la reacción ocurre en una etapa como si ocurre en varias



$$\Delta H = -110.5 \text{ kJ}$$

Dada las siguientes reacciones y sus respectivos valores de  $\Delta H$ .  
 Calcular el  $\Delta H$  de  $2 \text{ C}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(g)}$

- Si utilizamos la ley de Hess, la reacción:



La 1° reac. la debemos invertir.  $2\cancel{\text{CO}_{2(g)}} + \cancel{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(g)} + \cancel{5/2 \text{ O}_{2(g)}}$

La 2° reac. multiplicarla por 2.  $2\text{C}_{(s)} + \cancel{2\text{O}_{2(g)}} \longrightarrow \cancel{2\text{CO}_{2(g)}}$

La 3° reac. dejarla como está

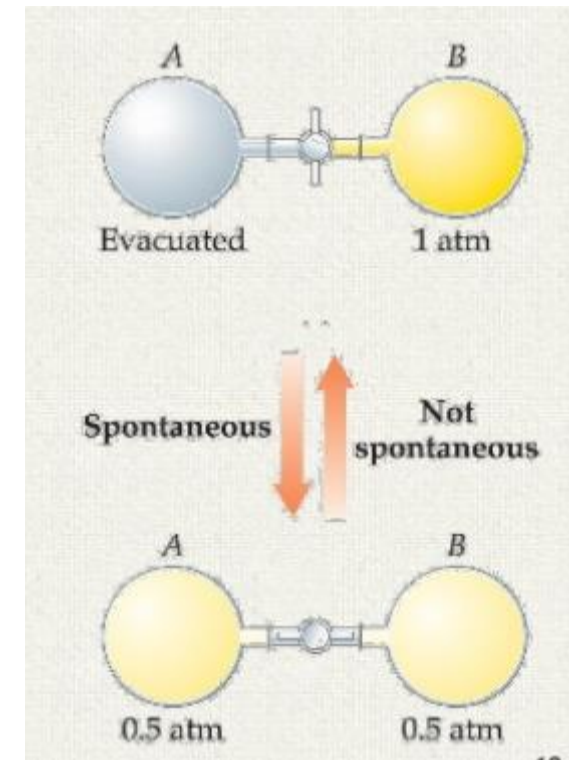
$$\begin{array}{r} \text{H}_{2(g)} + \cancel{1/2 \text{ O}_{2(g)}} \longrightarrow \cancel{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} \\ \hline 2 \text{ C}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(g)} \end{array}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = 1299,6 + 2(-393,5) + (-285,9) = \mathbf{226,7 \text{ kJ}}$$

# PROCESOS ESPONTÁNEOS

**LOS PROCESOS ESPONTÁNEOS SON  
AQUELLOS QUE SUCEDEN SIN UNA  
INTERVENCIÓN EXTERNA**

**EL GAS DEL RECIPIENTE B  
ESPONTANEAMENTE PASA AL RECIPIENTE A,  
PERO UNA VEZ QUE EL GAS OCUPA AMBOS  
RECIPIENTES EL PROCESO INVERSO NO SERÁ  
ESPONTÁNEO**



## PROCESOS QUE SON ESPONTÁNEOS EN UNA DIRECCIÓN Y NO EN LA DIRECCIÓN INVERSA



Spontaneous  
Non-spontaneous



HAY PROCESOS QUE SON ESPONTÁNEOS A UNA TEMPERATURA PERO NO PUEDEN SER ESPONTÁNEOS A OTRAS TEMPERATURAS

POR ENCIMA DE  $0^{\circ}\text{C}$  EL HIELO SE DERRITE ESPONTANEAMENTE

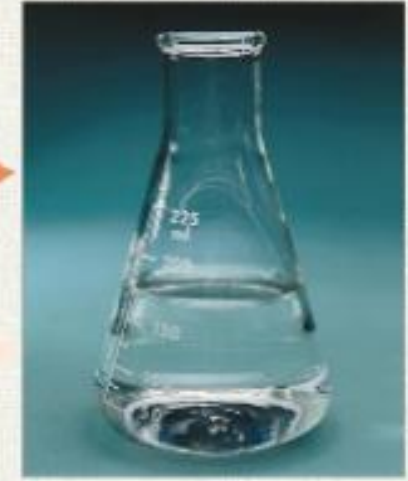
POR DEBAJO DE  $0^{\circ}\text{C}$  EL PROCESO INVERSO ES ESPONTÁNEO



Spontaneous for  $T > 0^{\circ}\text{C}$



Spontaneous for  $T < 0^{\circ}\text{C}$

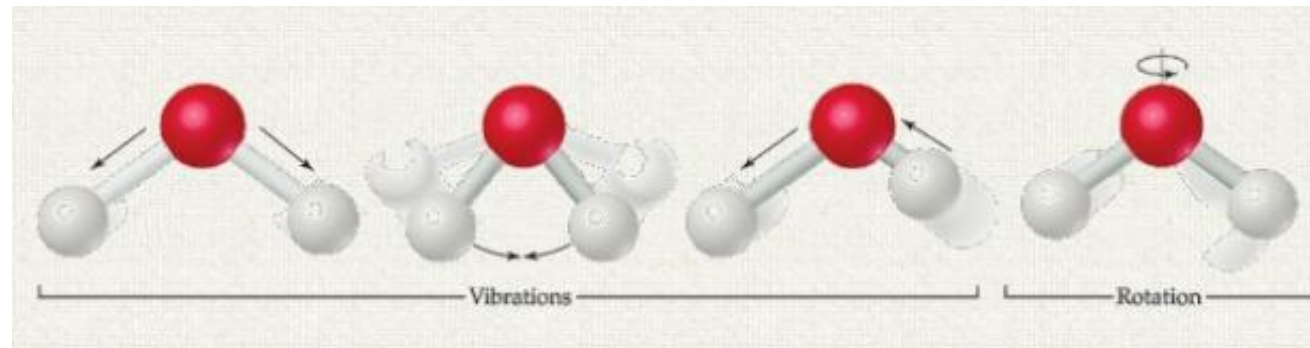


# ENTROPÍA (S) ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO

PUEDE SER PENSADA COMO UNA MEDIDA DEL DESORDEN DE UN SISTEMA

SE RELACIONA CON LOS DIVERSOS MODOS DE MOVIMIENTO DE LAS MOLÉCULAS:

1. TRASLACIONAL
2. VIBRACIONAL
3. ROTACIONAL





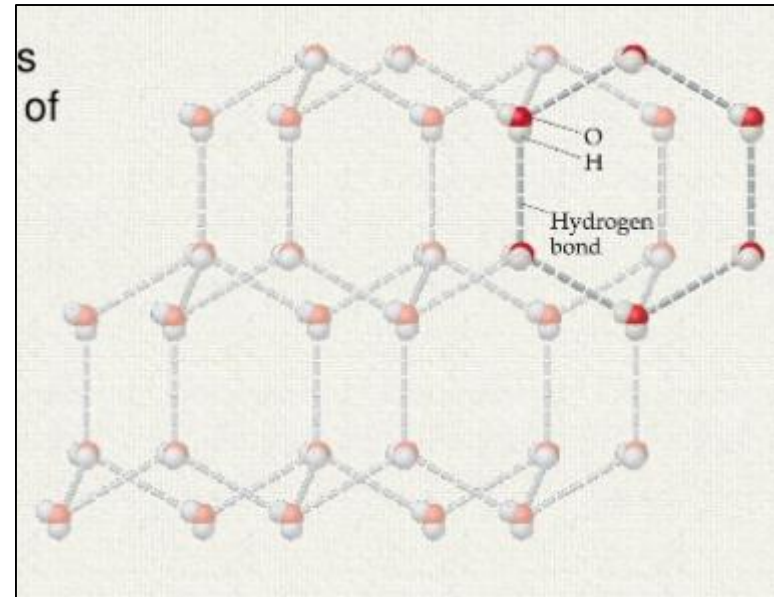
**PARA UN PROCESO ESPONTÀNEO LA  
ENTROPÍA DEL UNIVERSO AUMENTA  
 $\Delta S > 0$**

**IMPLICANCIAS A NIVEL MOLECULAR**

- 1. MÀS PARTÍCULAS , MAYOR ENTROPÍA**
- 2. MAYOR TEMPERATURA, MAYOR ENTROPÍA**
- 3. MENOR ESTRUCTURA (GAS VS. SÓLIDO), MAYOR ENTROPÍA**

**LA ENTROPÍA AUMENTA CON LA LIBERTAD DE  
MOVIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS**

$$S(g) > S(l) > S(s)$$





EN GENERAL LA ENTROPÍA AUMENTA CUANDO:

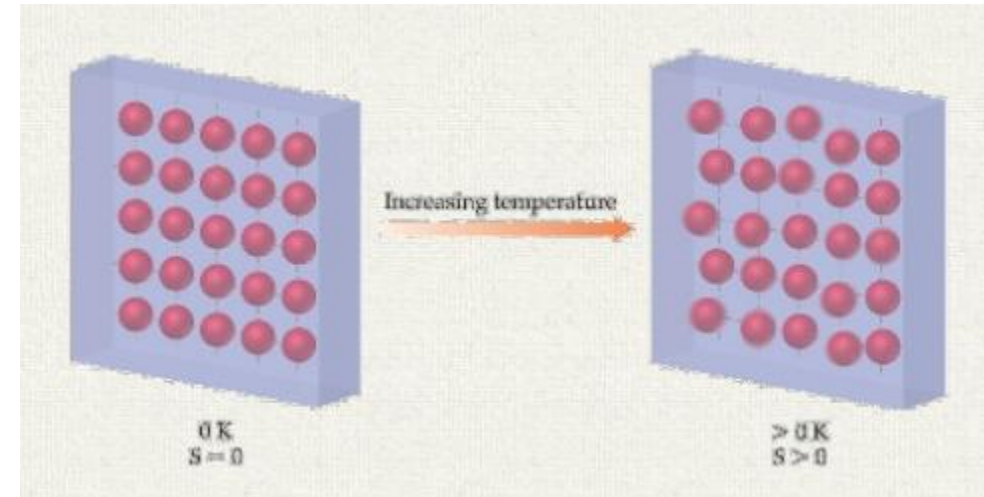
1 LOS GASES SE FORMAN A PARTIR DE LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

2. LOS LÍQUIDOS Y SOLUCIONES SE FORMAN A PARTIR DE SÓLIDOS

3. EL NÚMERO DE MOLÉCULAS GASEOSAS AUMENTA

4. EL NÚMERO DE MOLES AUMENTA

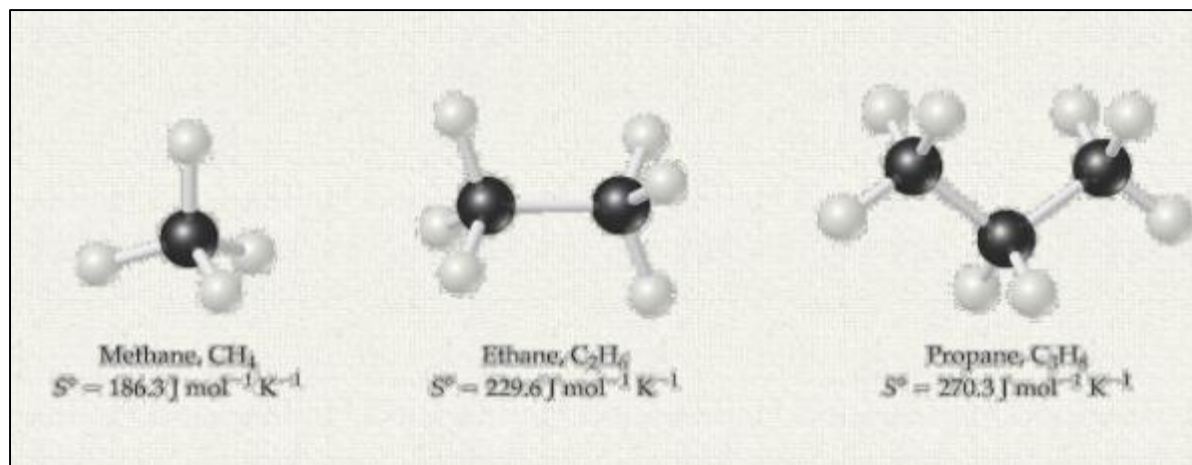
***LA ENTROPÍA EN EL CERO ABSOLUTO ES CERO***



## ENTROPÍAS ESTANDAR

### VALORES DE ENTROPÍAS ESTANDAR DE DISTINTAS SUSTANCIAS EN SUS ESTADOS ESTANDAR A 298k Y 1 ATM

#### 1. LAS ENTROPÍAS ESTANDAR TIENDEN A AUMENTAR CON EL AUMENTO DE LA MASA MOLAR



Substance	$S^\circ$ , J/mol-K
<b>Gases</b>	
H <sub>2</sub> (g)	130.6
N <sub>2</sub> (g)	191.5
O <sub>2</sub> (g)	205.0
H <sub>2</sub> O(g)	188.8
NH <sub>3</sub> (g)	192.5
CH <sub>3</sub> OH(g)	237.6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	269.2
<b>Liquids</b>	
H <sub>2</sub> O(l)	69.9
CH <sub>3</sub> OH(l)	126.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	172.8
<b>Solids</b>	
Li(s)	29.1
Na(s)	51.4
K(s)	64.7
Fe(s)	27.23
FeCl <sub>3</sub> (s)	142.3
NaCl(s)	72.3

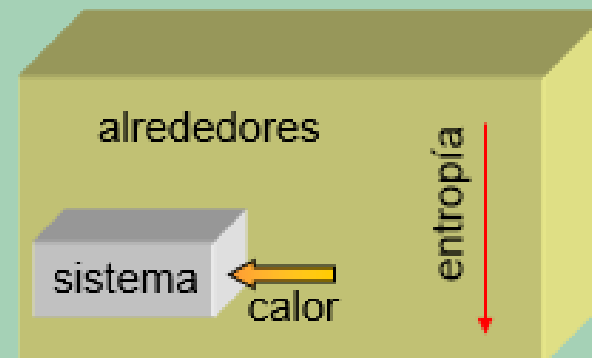
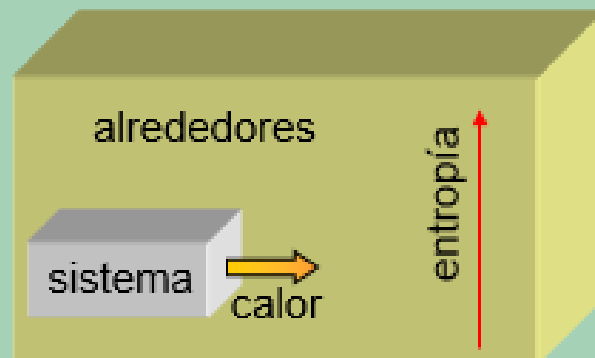
En **procesos reversibles** y a **temperatura constante** se puede calcular  $\Delta S$  de un sistema como:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

y si el proceso químico se produce a **presión constante**:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} ; \quad \Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

- $S^\circ$  (entropía molar estándar) se mide en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .  
 $\Delta S_{\text{reacción}}$  se mide en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .



## CAMBIOS DE ENTROPÍA DE REACCIÓN

SE CALCULAN IGUAL QUE LOS CAMBIOS DE ENTALPÍA DE REACCIÓN

LOS VALORES DE  $S^\circ$  SE SACAN DE TABLAS

$S^\circ$  ES DISTINTO A CERO PARA SUSTANCIAS PURAS

$$\Delta S_r = \sum v_{ip} S_f^0 p - \sum v_{ir} S_f^0 r$$

## **CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE DE FORMACIÓN ESTANDAR $\Delta G$ (kJ/mol)**

**LOS CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE DE FORMACIÓN ESTANDAR SE CALCULAN DE MANERA ANÁLOGA A LOS CAMBIOS DE ENTALPÍA**


$$\Delta G_r = \sum v_{ip} \Delta G_f^0 p - \sum v_{ir} \Delta G_f^0 r$$

**LA PROPIEDAD TERMODINÁMICA MÁS IMPORTANTE!!!!!!! DETERMINA SI UN PROCESO O UNA REACCIÓN QUÍMICA SERÁ POSIBLE O NO EN DETERMINADAS CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA**

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$$

# ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Una reacción es espontánea cuando

**$\Delta G = (\Delta H - T \Delta S)$  es negativo.**

Según sean positivos o negativos los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  ( $T$  siempre es positiva) se cumplirá que:

$\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  **Espontánea siempre**

$\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$  **No espontánea siempre**

$\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  **a T bajas**  
 $\Rightarrow \Delta G > 0$  **a T altas**

$\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  **a T altas**  
 $\Rightarrow \Delta G > 0$  **a T bajas**

## ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$  <b>Espontánea a todas las temperaturas</b>	$\Delta S$ $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$  <b>Espontánea a temperaturas altas</b>
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$  <b>Espontánea a temperaturas bajas</b>	$\Delta H$ $\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$  <b>No Espontánea a cualquier temperaturas</b>