

TEMA 12.-TERMODINÁMICA QUÍMICA.



Tema 12.- Termodinámica Química

1. **Introducción.**
2. **Definiciones básicas.**
3. **Trabajo y calor.**
4. **Primer principio de la termodinámica.**
5. **Calor específico y capacidad calorífica.**
6. **Medida de los calores de reacción.**
7. **Variación de la entalpía en las reacciones químicas.**
8. **Entalpías de formación.**
9. **Entropía. Segundo Principio de la termodinámica.**
10. **Procesos reversibles e irreversibles.**
11. **Energía libre de Gibbs.**

1.- INTRODUCCIÓN.



Cambios espontáneos

Libro (mesa) → libro (suelo) espontáneo

Libro (suelo) → libro (mesa) no espontáneo

Termodinámica

Estudio de los cambios o transformaciones de la energía que acompañan a los cambios físico-químicos.

Termoquímica

Termodinámica de las reacciones químicas.

Energía química

Energía almacenada en los componentes de una reacción (reactivos o productos).

¿Porqué es importante la termoquímica?

Diseño de un cohete espacial
Plantas eléctricas
Diseño de plantas químicas
Etc.

2.- DEFINICIONES BÁSICAS.



Calor

Transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferente temperatura.

Termoquímica

estudio de los cambios de calor en las reacciones químicas.

Sistema

Parte del universo sometida a estudio

Alrededores

lo que no es el sistema

Sistema abierto \Rightarrow puede intercambiar materia y energía

Sistema cerrado \Rightarrow intercambio de energía, pero no materia.

Sistema aislado \Rightarrow no intercambio de materia ni energía.

Proceso exotérmico sistema libera calor ($Q_f - Q_i < 0$)

Proceso endotérmico sistema absorbe calor ($Q_f - Q_i > 0$)

2.- DEFINICIONES BÁSICAS.



ESTADOS Y FUNCIONES DE ESTADO

Variables termodinámicas \Rightarrow definen el estado de un sistema

Extensivas \Rightarrow dependen de la cantidad de materia (m, V)

Intensivas \Rightarrow no dependen de la cantidad de materia (P, T, d)

Termodinámica explica si es posible:

Reac (T, d, n) \rightarrow Produc (T, d, n)

No explica el tiempo que tarda en producirse el cambio

Estados de equilibrio \Rightarrow Variables termodinámicas \neq f(t)

Si equilibrio termodinámico \Rightarrow equilibrios: a) térmico; b) mecánico y c) químico.

Transformaciones reversibles e irreversibles

Reversibles \Rightarrow se puede volver al estado inicial

Irreversible \Rightarrow no se puede volver al estado inicial (transformaciones naturales o espontáneas).

2.- DEFINICIONES BÁSICAS.



Funciones de estado

Cuando cambia el estado de un sistema, los cambios de dichas funciones sólo dependen de los estados inicial y final del sistema, no de cómo se produjo el cambio.

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

Ecuaciones de estado: Relacionan funciones de estado (ej: $PV = nRT$)

Funciones de estado (P, V, T) \Rightarrow Ecuación de estado

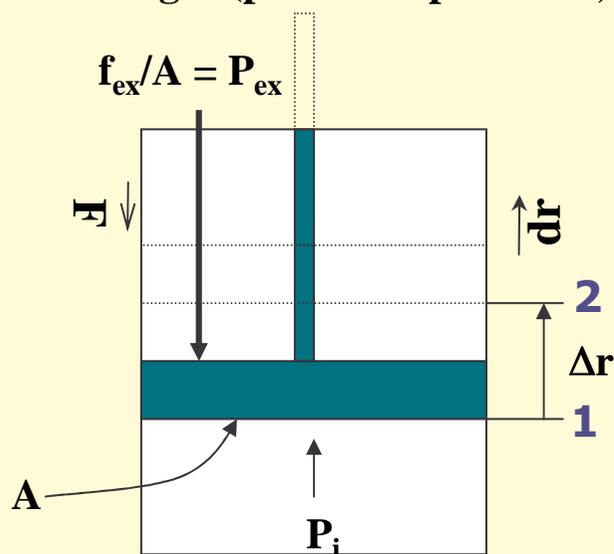
3.- TRABAJO Y CALOR.



TRABAJO \Rightarrow Energía transferida en virtud de un vínculo mecánico. ($W = F \cdot r$)

Trabajo de expansión

Expansión de un gas (proceso espontáneo, irreversible)



$$w = -f_{ex} (r_2 - r_1)$$

$$w = -P_{ex} A (\Delta r)$$

$$w = -P_{ex} \Delta V$$

$$dw = -P_{ex} dV$$

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P_{ex} dV$$

El trabajo no es función de estado, **depende de la trayectoria** seguida entre los estados inicial y final.

CALOR \Rightarrow Energía transferida debido a una diferencia de temperatura. (1 cal \leftrightarrow 4,18 J).

4.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.



Tema 12.- Termodinámica Química

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

“En cualquier proceso físico o químico, la energía no puede crearse ni destruirse, sólo transformarse” \Rightarrow *La energía de un sistema aislado es constante.*

ENERGÍA INTERNA \Rightarrow total de todas las energías de un sistema (extensiva, función de estado).

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{alrededores}} = 0$$
$$\Delta E_{\text{sistema}} = - \Delta E_{\text{alrededores}}$$

$$dE = \delta Q + \delta w$$

$\delta Q < 0 \Rightarrow$ sistema libera calor

$\delta Q > 0 \Rightarrow$ sistema absorbe calor

$\delta w < 0 \Rightarrow$ sistema realiza trabajo

$\delta w > 0 \Rightarrow$ trabajo realizado sobre el sistema



Unidades $\Rightarrow 1 \text{ cal} \Leftrightarrow 4,18 \text{ J} \Leftrightarrow 4,13 \cdot 10^{-2} \text{ atm l}$

Energía interna ($V = \text{constante}$):

$$\delta w = - P dV = 0 \Rightarrow dE = \delta Q$$

4.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.



Tema 12.- Termodinámica Química

ENTALPÍA (H)

$$\delta Q_p = dH = dE - \delta w$$

Entalpía de una reacción : $\Delta H_r = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$

- o Propiedad extensiva
- o Como $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \Rightarrow$ función de estado
- o $\Delta H \approx \Delta E$ (reacciones en fases condensadas)
- o $\Delta H = \Delta E + RT\Delta n$ (intervienen gases y $T = \text{cte}$)

Cambios a presión constante

$$\Delta H = Q + w + \Delta(PV) = Q - P\Delta V + P\Delta V = Q_p$$

5.- CALOR ESPECÍFICO Y CAPACIDAD CALORÍFICA



Tema 12.- Termodinámica Química

CAPACIDAD CALORÍFICA

“es la cantidad de calor necesaria para elevar en 1 °C la temperatura de 1 mol de sustancia”

$$C_p = \frac{Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_p \Delta T$$

$$C_v = \frac{Q_v}{dT} = \frac{dE}{dT}$$

$$Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = nC_v \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_v \Delta T$$

Si $C_v, C_p = \text{constantes}$:

$$\Delta H = nC_p \Delta T \quad (\text{si } C_p \text{ es cte})$$

$$\Delta E = nC_v \Delta T \quad (\text{Si } C_v \text{ es cte})$$

Relación entre C_p y C_v (1 mol):

$$H = E + PV;$$

$$dH/dT = dE/dT + d(PV)/dT$$

$$C_p = C_v + d(PV)/dT$$

En sólidos y líquidos:

$$d(PV)/dT \text{ pequeño} \Rightarrow C_p \approx C_v$$

Para gases ideales:

$$PV = RT \Rightarrow C_p = C_v + R$$

6.- MEDIDA DE LOS CALORES DE REACCIÓN.



Tema 12.- Termodinámica Química

Calorimetría

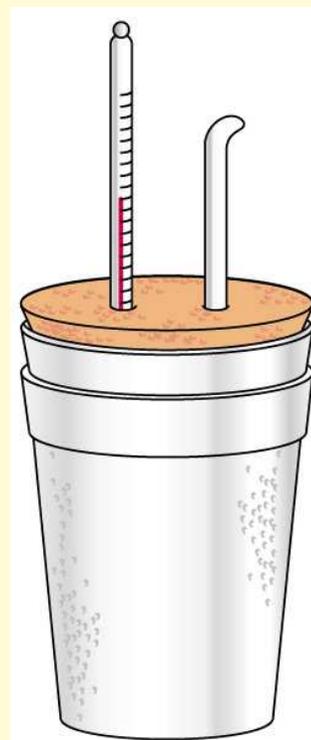
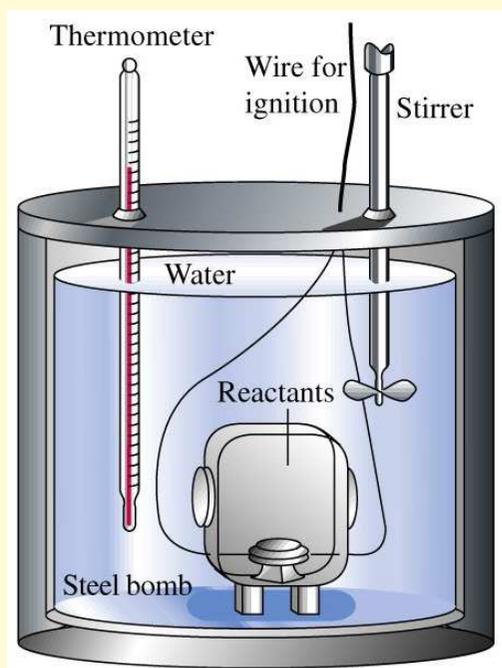
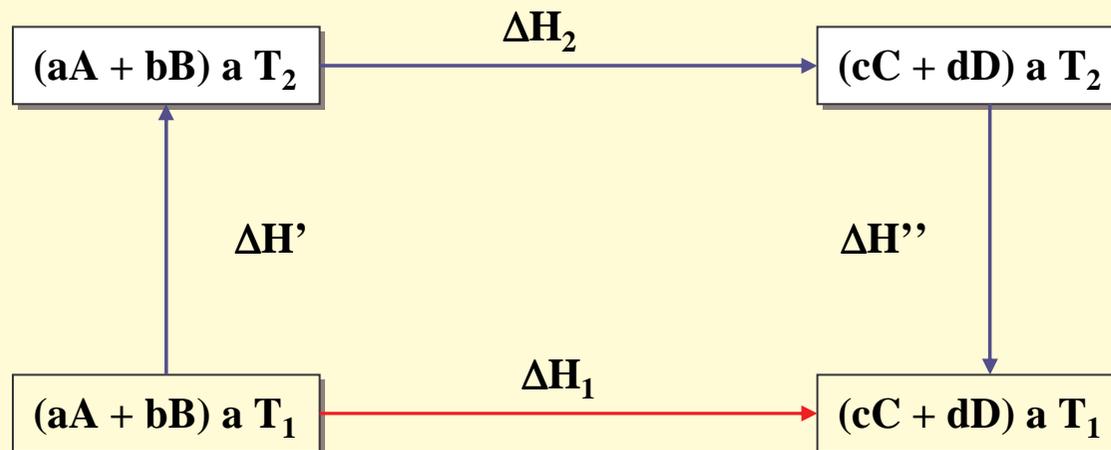
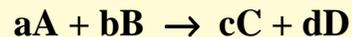


Imagen tomada de:
General Chemistry: Principles and Modern Applications
R.H. Petrucci

7.- VARIACION DE LA ENTALPÍA EN R.Q.



DEPENDENCIA DE ΔH RESPECTO DE LA TEMPERATURA



ΔH_1 conocido ΔH_2 ?

$$\Delta H_1 = \Delta H' + \Delta H_2 + \Delta H''$$

$$C_p(\text{reaccionantes}) = aC_p(A) + bC_p(B)$$

$$\Delta H' = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{reaccionantes})dT$$

$$C_p(\text{productos}) = cC_p(C) + dC_p(D)$$

$$\Delta H'' = \int_{T_2}^{T_1} C_p(\text{productos})dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{productos})dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{reaccionantes})dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Generalmente ΔC_p es pequeño $\Rightarrow \Delta H \approx f(T)$

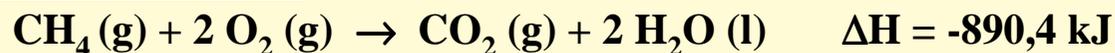
8.- ENTALPÍAS DE FORMACIÓN.



DEPENDENCIA DE ΔE RESPECTO DE LA TEMPERATURA

$$\Delta E_2 = \Delta E_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$$

Ecuaciones termoquímicas



Entalpía estándar de formación y de reacción

Entalpía estándar de formación (ΔH_f^0)

Cambio de calor producido cuando se forma 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos a una presión de 1 atm (generalmente se miden a 25 °C)

$$\Delta H_f^0 (\text{elementos en su forma estable}) = 0$$

Entalpía estándar de reacción (ΔH_r^0):

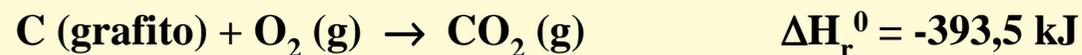
$$\Delta H_r^0 = \sum n \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^0(\text{reaccionantes})$$

8.- ENTALPÍAS DE FORMACIÓN.



Determinación de ΔH_f^0

MÉTODO DIRECTO:



$$\Delta H_r^0 = (1\text{mol})\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) - [(1\text{mol})\Delta H_f^0(\text{C, gra fito}) + (1\text{mol})\Delta H_f^0(\text{O}_2, \text{g})]$$

$$\Delta H_r^0 = (1\text{mol})\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) - [0 + 0] \Rightarrow \Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) = 0$$

MÉTODO INDIRECTO, LEY DE HESS

LEY DE HESS

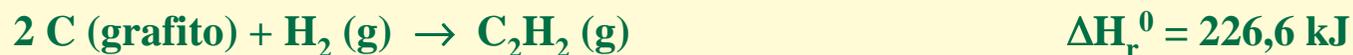
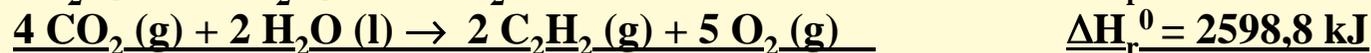
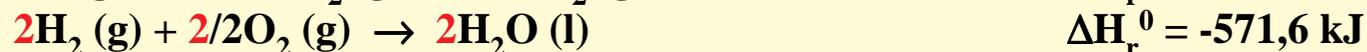
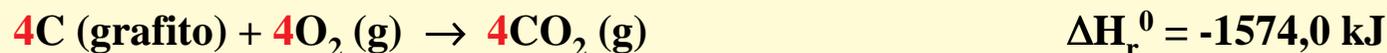
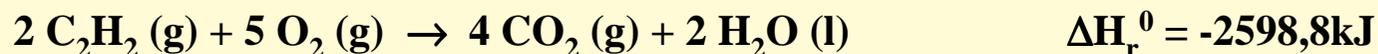
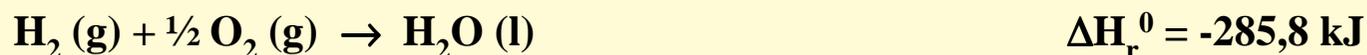
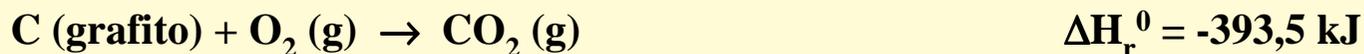
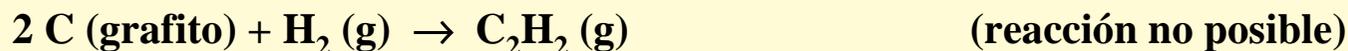
Cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo, independientemente de que la reacción se efectúe en un paso o en varios.

8.- ENTALPÍAS DE FORMACIÓN.



LEY DE HESS

Caso del acetileno



$$\Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_2) = \Delta H_r^0 (\text{C}_2\text{H}_2) / \text{mol} = 226,6 \text{ kJ/mol}$$

9.- ENTROPÍA. SEGUNDO P. DE LA TERMODINÁMICA



Tema 12.- Termodinámica Química

Reacción espontánea \Rightarrow ocurre (P, T, [])

Reacción no espontánea \Rightarrow no ocurre (P, T, [])

Los procesos exotérmicos favorecen la espontaneidad de una reacción pero no la garantizan

Entropía (S)

Mide el desorden de un sistema

Es una función de estado: $\Delta S = S_f - S_i$

Ejemplos de procesos con aumento de entropía

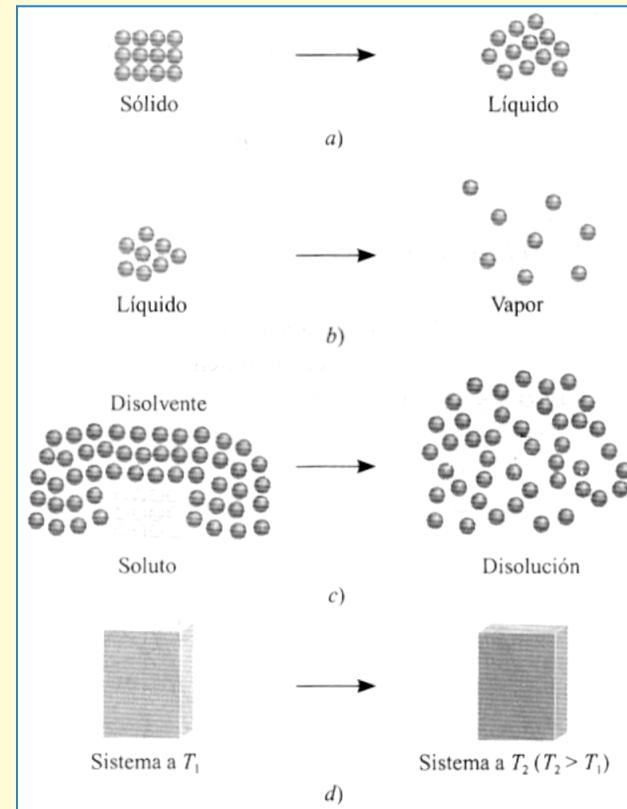


Imagen tomada de:
Chang, R. "Química", McGraw-Hill, México 1998

9.- ENTROPÍA. SEGUNDO P. DE LA TERMODINÁMICA



Tema 12.- Termodinámica Química

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

“La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso en equilibrio”

$$\begin{array}{ll} \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0 & \text{(proceso espontáneo)} \\ \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} = 0 & \text{(proceso en equilibrio)} \end{array}$$

Cambios de entropía en el sistema: $\Delta S^0 = \sum n S^0$ (productos) - $\sum m S^0$ (reaccionantes)

Cambios de entropía en los alrededores: Si $P = \text{cte} \Rightarrow \Delta S_{\text{alred}} \propto -\Delta H_{\text{sist}}/T$

Interpretación molecular de la entropía

La entropía es una medida del número de estados microscópicos asociados a un estado macroscópico particular.

9.- ENTROPÍA. SEGUNDO P. DE LA TERMODINÁMICA



Tema 12.- Termodinámica Química

PROCESOS ESPONTÁNEOS. REVERSIBILIDAD Y ESPONTANEIDAD

Procesos reversibles \Rightarrow procesos cuasiestáticos

Expansión y compresión reversibles: $(P_{\text{int}} = P_{\text{ex}} \pm dP)$

Cambio térmico reversible $(T_{\text{ex}} = T_{\text{int}} \pm dT)$

Procesos irreversibles \Rightarrow se realizan a velocidad finita

10.- PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.



Tema 12.- Termodinámica Química

$$W_{\text{reversible}} < W_{\text{irreversible}}$$

Compresión reversible ($P_{\text{int}} = P_{\text{ex}} - dP$):

$$W_{\text{rev}} = - \int P_{\text{ex}} dV = - \int (P_{\text{int}} + dP) dV \approx - \int P_{\text{int}} dV$$

Compresión irreversible ($P_{\text{ex}} > P_{\text{int}}$):

$$w_{\text{irrev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV > - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} dV = w_{\text{rev}}$$

Caso del gas ideal

Compresión reversible:

$$W_{\text{rev}} = - \int P_{\text{int}} dV; \quad (P_{\text{int}} = nRT/V)$$

$$w_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{irrev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV = -P_2(V_2 - V_1) > 0$$

10.- PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.



Tema 12.- Termodinámica Química

$$Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irrev}}$$

$$Q_{\text{rev}} = \Delta E - w_{\text{rev}}$$

$$Q_{\text{irrev}} = \Delta E - w_{\text{irrev}}$$

$$Q_{\text{rev}} - Q_{\text{irrev}} = w_{\text{irrev}} - w_{\text{rev}}$$

$$\text{si } w_{\text{reversible}} < w_{\text{irreversible}} \Rightarrow Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irrev}}$$

Cálculos de entropía

$$\Delta S \equiv \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Para un gas ideal $E_c = 3/2RT$ (teoría cinética)

Si $T = \text{cte} \Rightarrow E = \text{cte} \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow w + Q = 0 \Rightarrow Q = -w$

$$Q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln V_2/V_1$$

$$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T = nR \ln V_2/V_1$$

En una expansión $V_2 > V_1 \Rightarrow \Delta S > 0$

Expansión isoterma irreversible:

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln V_2/V_1$$

(por ser S función de estado)

¿Estos enunciados son compatibles con el segundo principio?

10.- PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.



Tema 12.- Termodinámica Química

DEPENDENCIA DE LA ENTROPÍA CON LA TEMPERATURA

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT$$

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

ENTROPÍAS ABSOLUTAS Y TERCER PRINCIPIO

“La entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros es cero a la temperatura del cero absoluto”

Para un mol:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

como $S_0 = 0 \Rightarrow S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$

S_{298}^0 asociada a una sustancia que funde a $T_f < 298$ K

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

11.- ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.



Tema 12.- Termodinámica Química

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS: DEFINICIÓN E INTERPRETACIÓN FÍSICA

$\Delta S = 0 \Rightarrow$ proceso reversible

$\Delta S > 0 \Rightarrow$ Proceso irreversible o espontáneo

ΔS_{alred} es difícil de obtener \Rightarrow necesidad de otra función termodinámica

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0; \\ \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T > 0; \\ T \cdot \Delta S_{\text{univ}} &= T \cdot \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}} > 0;\end{aligned}$$

Energía libre de Gibbs $G = H - T \cdot S$ Es una función de estado

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

Si $\Delta G < 0 \Rightarrow$ Reacción espontánea

Si $\Delta G > 0 \Rightarrow$ Reacción no espontánea

Si $\Delta G = 0 \Rightarrow$ Sistema en equilibrio