
Curso OpenCourseWare

QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Javier Pozuelo de Diego

Tema 5. Cinética química, termodinámica y equilibrio (II)



Termodinámica. Definiciones básicas

Sistema, alrededores y universo

Sistema: Alrededores:

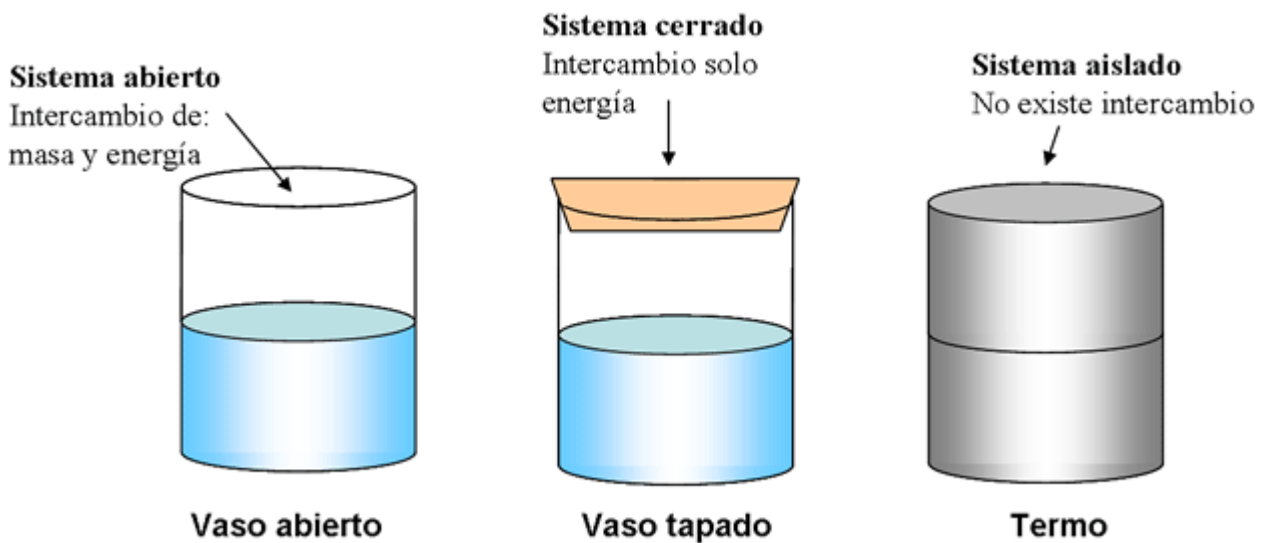
Es la parte del universo que es de interés.

Es el resto del universo externo al sistema.

Sistema abierto: Puede intercambiar masa y energía, generalmente en forma de calor con los alrededores.

Sistema cerrado: Permite la transferencia de energía pero no de masa con los alrededores.

Sistema aislado: No permite la transferencia de energía ni de masa con los alrededores.



La Energía

Se puede definir energía como el potencial o la capacidad para mover la materia.

Energía Cinética: Es la energía asociada con un objeto en virtud de su movimiento.

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Energía potencial: Es la energía que un objeto tiene según su posición en un campo de fuerza.

El caso más sencillo sería un cuerpo situado a una determinada altura, sobre el actúa la fuerza gravitacional de la tierra.

Su energía potencial sería: $E_p = mgh$

La energía potencial que podrá tener una molécula se deberá a las fuerzas de atracción y repulsión con otras moléculas de su entorno.

Energía interna: Además de las energías cinética y potencial de un sistema considerándolo como un todo (movimiento de un fluido o la energía debida a la altura), las moléculas también se están moviendo. La suma de la energía cinética y potencial de las moléculas es lo que se llama energía interna. De esta forma la energía total de un sistema será:

$$E_{tot} = E_c + E_p + U$$

Normalmente en el laboratorio una sustancia que se encuentra en reposo se considera que la energía potencial y cinética del sistema como un todo son 0, por lo que la energía total del sistema es igual a la energía interna.

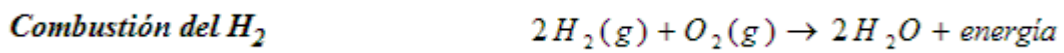
$$E_{tot} = U$$

Calor de Reacción

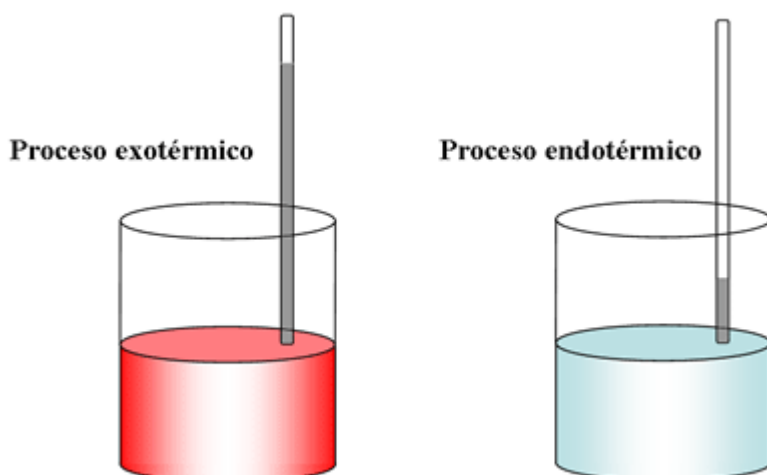
Calor: Es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas.

Calor de Reacción : Es el calor que se absorbe o se emite en una reacción química (qp).

Proceso Exotérmico: Cualquier proceso en el cual el sistema cede calor a los alrededores.



Proceso Endotérmico: Cualquier proceso en el cual el sistema absorbe calor de los alrededores.



Calor y Trabajo

La energía del sistema puede definirse como la suma del intercambio calor entre el sistema y los alrededores más el trabajo realizado por la presión sobre el sistema.

$$\Delta U = q_p + w$$

$$w = Fd \quad \begin{matrix} F = \text{fuerza} \\ d = \text{distancia} \end{matrix}$$

El trabajo que realiza un gas sobre los alrededores

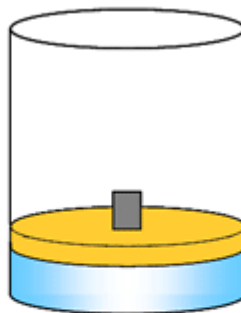
$$p = \frac{F}{A} = \frac{F}{d^2} \Rightarrow F = pd^2$$

$$w = F \cdot d = p \cdot d^3 = pV$$

$$w = p\Delta V$$

Como el trabajo lo realiza el gas sobre los alrededores

$$w = -p\Delta V$$



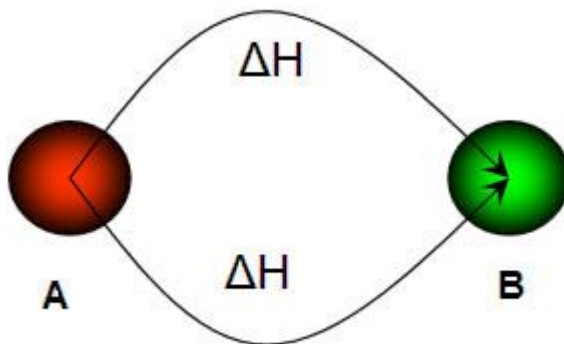
n = 0.05 mol
T = 298 K
V = 1.22 L
P = 1 atm

Entalpía (H)

Entalpía: Es una propiedad extensiva (depende de la cantidad de materia presente) que se puede emplear para obtener el calor absorbido o desprendido por una reacción química. La entalpía es una función de estado.

Función de estado: son las propiedades determinadas por el estado del sistema, independientemente del camino con el que se haya alcanzado. independientemente del camino con el que se haya alcanzado.

Estado de un sistema: se define por sus propiedades macroscópicas (composición, energía, temperatura, presión y volumen).



Primer principio de la termodinámica. Ley de Conservación de la energía

La energía se puede convertir de una forma a otra, pero la cantidad total de energía permanece constante.

Entalpía: Es el calor absorbido o desprendido por un sistema a presión constante. **(H)**

Energía interna y entalpía

$$H = U + pV$$

Si consideramos un proceso a presión constante:

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i) \quad \Delta H = (U_f - U_i) + (pV_f - pV_i) = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{Por tanto:} \quad \Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

Calor específico y capacidad calorífica

Calor específico (s): Es la cantidad de calor necesaria para elevar un grado centígrado un gramo de sustancia

Capacidad calorífica (C): Es la cantidad de calor necesaria para elevar un grado centígrado una determinada cantidad de sustancia

$$\text{A presión constante} \quad C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad \text{A volumen constante} \quad C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

Variación de la energía interna y la entalpía con la temperatura

$$\text{A Presión constante} \quad q_p = \Delta H \quad \text{Por tanto} \quad \Delta H = q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Si la capacidad calorífica es constante con la temperatura la variación de entalpía será:

$$\Delta H = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_p \Delta T$$

En ocasiones, la capacidad calorífica es función de la temperatura, generalmente lineal, de la forma:

$$C_p = A + BT \quad \text{Por tanto:} \quad \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} (A + BT) dT = n \left[AT + \frac{B}{2} T^2 \right]_{T_1}^{T_2} = n \left(A\Delta T + \frac{B}{2} \Delta T^2 \right)$$

A Volumen constante $q_v = \Delta U$ Por tanto: $\Delta U = q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$

Si la capacidad calorífica es constante con la temperatura la variación de entalpía será:

$$\Delta U = nC_v \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_v \Delta T$$

En ocasiones, la capacidad calorífica es función de la temperatura, generalmente lineal, de la forma:

$C_v = A + BT$ Por tanto: $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} (A + BT) dT = n \left[AT + \frac{B}{2} T^2 \right]_{T_1}^{T_2} = n \left(A\Delta T + \frac{B}{2} \Delta T^2 \right)$

Relación entre C_v y C_p para 1 mol

Sabemos que: $H = E + pV$ Por tanto: $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT}$

$$C_p = C_v + \frac{d(pV)}{dT}$$

Medida de los calores de reacción

Calorimetría a volumen constante:

$$q_{sistema} = q_{agua} + q_{bomba} + q_{reacción} = 0$$

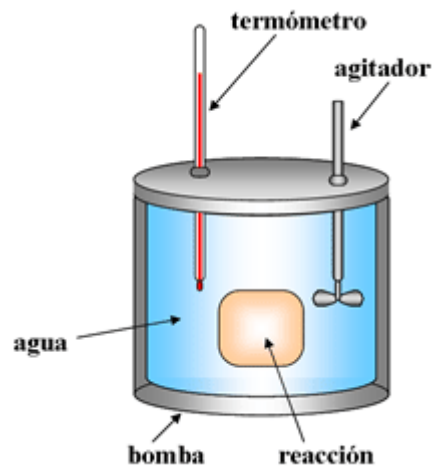
$$q_{reacción} = -(q_{agua} + q_{bomba})$$

$$q = mC_v \Delta T$$

$$q_{agua} = m_{agua} C_{v,agua} \Delta T = m_{agua} \cdot (4.184 \text{ j / g}^\circ\text{C}) \Delta T$$

$$q_{bomba} = m_{bomba} C_{v,bomba} \Delta T$$

$$q_{reacción} = \Delta U = -(m_{agua} \cdot (4.184 \text{ j / g}^\circ\text{C}) + m_{bomba} C_{v,bomba}) \Delta T$$



Calorimetría a presión constante:

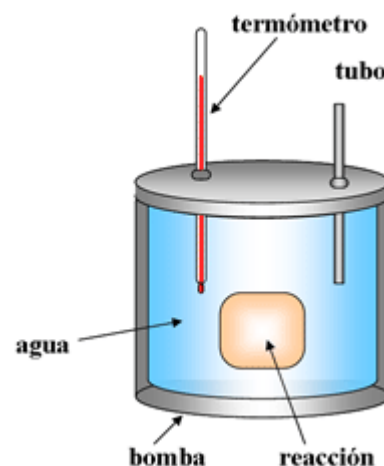
$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{reacción}} = 0$$

$$q_{\text{reacción}} = -(q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}})$$

$$q_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} C_{p \text{ agua}} \Delta T = m_{\text{agua}} \cdot (4.184 \text{ J} / \text{g}^\circ\text{C}) \Delta T$$

$$q_{\text{bomba}} = m C_{p \text{ bomba}} \Delta T$$

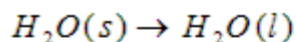
$$q_{\text{reacción}} = \Delta H = -(m_{\text{agua}} \cdot (4.184 \text{ J} / \text{g}^\circ\text{C}) + m C_{p \text{ bomba}}) \Delta T$$



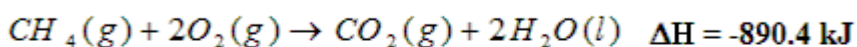
Variación de entalpía en las reacciones químicas

Ecuaciones termodinámicas:

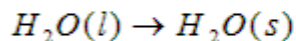
Se muestran tanto los cambios de entalpía como las relaciones de masa



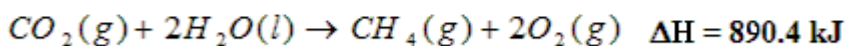
$$\Delta H = 6.01 \text{ kJ}$$



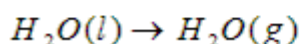
$$\Delta H = -890.4 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -6.01 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = 890.4 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = 88.0 \text{ kJ}$$

Entalpía estándar de formación: El cambio de calor que resulta cuando se forma 1 mol de compuesto a partir de sus elementos a la presión de 1 atm y temperatura de 25°C.

Entalpía estándar de reacción: La entalpía de una reacción a la presión de 1 atm y temperatura de 25°C.

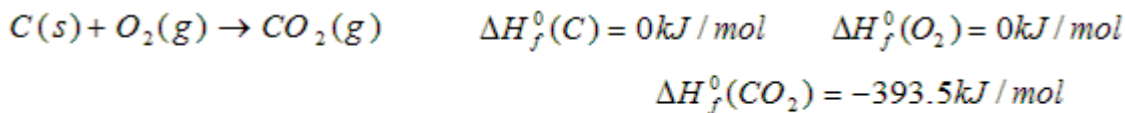
Supongamos la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum n \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = [c \Delta H_f^0(C) + d \Delta H_f^0(D)] - [a \Delta H_f^0(A) + b \Delta H_f^0(B)]$$

Cálculo de las entalpías estándar de reacción.

Método directo. para compuestos que se sintetizan a partir de sus elementos.



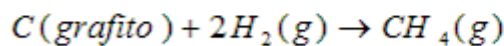
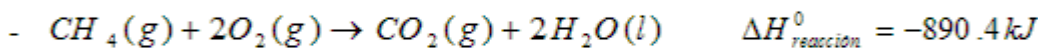
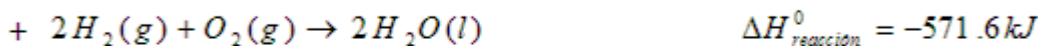
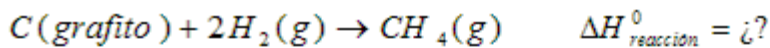
$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = -393.5 \text{ kJ/mol} - (0 + 0) \text{ kJ/mol} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Método indirecto: para compuestos que no se sintetizan a partir de sus elementos.

Ley de Hess

Para una ecuación química que se puede escribir como una suma de dos o más etapas, el cambio de entalpía para la ecuación general es igual a la suma de los cambios de entalpía para las etapas individuales.

Ejemplo: Calcular la entalpía de la reacción $C(\text{grafito}) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ a partir de las entalpías de combustión del carbono, del hidrógeno y del metano.



$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = (-395.5 \text{ kJ}) + (-571.6 \text{ kJ}) - (-890.4 \text{ kJ}) = -74.7 \text{ kJ}$$

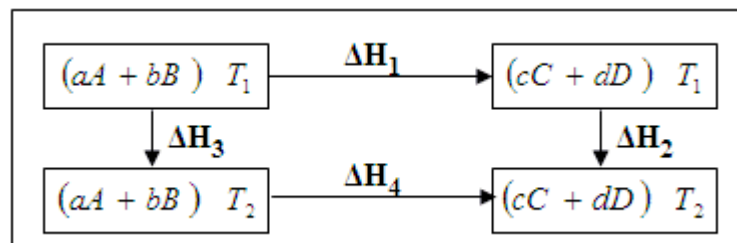
Calculo de la entalpía de reacción cuando existe un cambio en la temperatura.

Supongamos la reacción: $aA + bB (T_1) \xrightarrow{\Delta H} cC + dD (T_2)$

Es posible crear el esquema:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{reacción}} \quad (T = T_1)$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_{\text{reacción}} \quad (T = T_2)$$



$$\Delta H_2 = \Delta H_{2(C)} + \Delta H_{2(D)} = n_{(C)} \int_{T_1}^{T_2} C_{p(C)} dT + n_{(D)} \int_{T_1}^{T_2} C_{p(D)} dT$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{3(A)} + \Delta H_{3(B)} = n_{(A)} \int_{T_1}^{T_2} C_{p(A)} dT + n_{(B)} \int_{T_1}^{T_2} C_{p(B)} dT$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{O bien:} \quad \Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Si lo que se desea es calcular ΔH_4 a partir de los datos de: ΔH_1 , ΔH_2 y ΔH_3 entonces:

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$

La entalpía ΔH_3 es debida al proceso de $T_1 \rightarrow T_2$. El paso $T_2 \rightarrow T_1$ tendrá una entalpía de $(-\Delta H_3)$

Procesos reversibles e irreversibles.

Procesos reversibles son aquellos que pueden volver al estado inicial. Son procesos cuasiestáticos, la presión y temperaturas interiores son aproximadamente iguales a las exteriores.

Procesos irreversibles son aquellos que no pueden volver al estado inicial. La presión exterior es superior a la presión interior.

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

Compresión reversible:

$$p_{\text{int}} = p_{\text{ext}} - dp$$

$$w_{\text{rev}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p_{\text{int}} + dp) dV \approx -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{int}} dV$$

Compresión irreversible:

$$p_{\text{ext}} > p_{\text{int}}$$

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

Compresión de un gas ideal

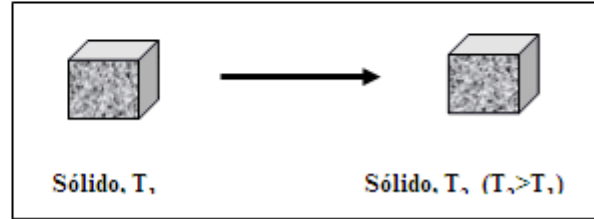
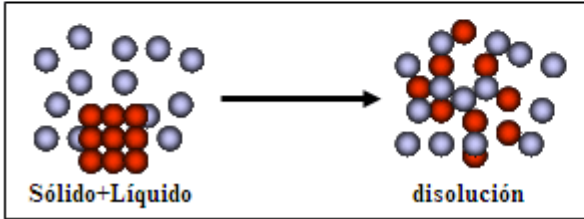
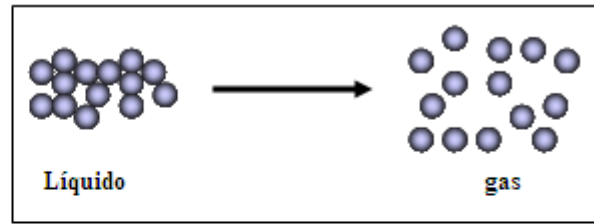
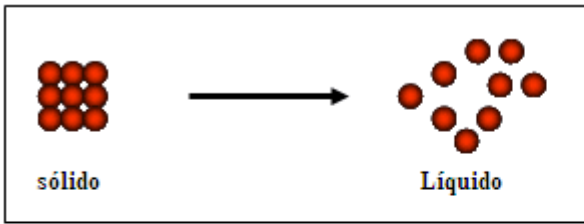
$$w_{\text{rev}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{int}} dV \quad p_{\text{int}} = \frac{nRT}{V} \quad w_{\text{rev}} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w_{\text{irrev}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

La entropía y el segundo principio de la termodinámica

Entropía (S). Es una medida de la aleatoriedad o del desorden de un sistema. Es una función de estado y el cambio de entropía de un sistema viene dado por:

Supongamos los siguientes casos:



En todos los casos aumenta el desorden, por tanto: $\Delta S > 0$

Segunda ley de la termodinámica.

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

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = 0$$

Cambio de entropía en los alrededores

El cambio de entropía en los alrededores es proporcional al calor desprendido por el sistema. En un sistema a presión constante será equivalente a menos la entalpía del sistema.

$$\Delta S_{\text{alrededores}} \propto -\Delta H_{\text{sistema}}$$

En un proceso exotérmico: $\Delta H_{\text{sistema}} < 0$ $\Delta S_{\text{alrededores}} > 0$

En un proceso endotérmico: $\Delta H_{\text{sistema}} > 0$ $\Delta S_{\text{alrededores}} < 0$

En un proceso exotérmico mientras mayor es la temperatura menor es la entropía

En un proceso endotérmico mientras menor es la temperatura mayor es la entropía

Por tanto:
$$\Delta S_{\text{alrededores}} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Tercera ley de la termodinámica. La entropía de una sustancia cristalina perfecta es 0 a 0 K

$$\Delta S = S_f - S_i \quad S_i = \text{entropía a 0 K}$$

$$\Delta S = S_f$$

Energía libre de Gibbs

Es la energía disponible para realizar un trabajo

Dijimos que un proceso era espontáneo si: $\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = -\frac{\Delta H_{\text{SISTEMA}}}{T}$$

Y es cambio de entropía de los alrededores es:

$$\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} - \frac{\Delta H_{\text{SISTEMA}}}{T} > 0$$

Por tanto:

En este momento ya no es necesario considerar los alrededores para saber si es espontánea

$$T\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = T\Delta S_{\text{SISTEMA}} - \Delta H_{\text{SISTEMA}} > 0 \quad -T\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta H_{\text{SISTEMA}} - T\Delta S_{\text{SISTEMA}}$$

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

$\Delta G < 0$ Reacción espontánea
 $\Delta G = 0$ Reacción en equilibrio
 $\Delta G > 0$ Reacción no espontánea

Cambios en la energía libre estándar

Supongamos la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = \Delta G_{\text{productos}}^{\circ} - \Delta G_{\text{reactivos}}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = [c\Delta G_f^{\circ}(C) + d\Delta G_f^{\circ}(D)] - [a\Delta G_f^{\circ}(A) + b\Delta G_f^{\circ}(B)]$$

Sabemos que: $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$

Por lo que la energía libre será:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = [c(\Delta H_f^{\circ}(C) - T\Delta S_c^{\circ}) + d(\Delta H_f^{\circ}(D) - T\Delta S_d^{\circ})] - [a(\Delta H_f^{\circ}(A) - T\Delta S_a^{\circ}) + b(\Delta H_f^{\circ}(B) - T\Delta S_b^{\circ})]$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = (c\Delta H_f^{\circ}(C) + d\Delta H_f^{\circ}(D) - a\Delta H_f^{\circ}(A) - b\Delta H_f^{\circ}(B)) - T(c\Delta S_c^{\circ} + d\Delta S_d^{\circ} - a\Delta S_a^{\circ} - b\Delta S_b^{\circ})$$

Dependencia de la entropía con la temperatura a p=cte en el equilibrio

Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$ $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTL \ln K \quad \Delta G = \Delta G^0 + RTL \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

En el equilibrio $\Delta G = 0$, por tanto: $\Delta G^0 = -RTL \ln K$ $\Delta G^0 = -RTL \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Dependencia de la entropía con la temperatura a p=cte en el equilibrio

Sabemos que: $dG = dH - TdS$ Y en el equilibrio $dG = 0$

Entonces $dS = \frac{dH}{T}$ $\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dT}$ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T}$

Si C_p es constante con la temperatura:

$$\Delta S = nC_p (\ln T_2 - \ln T_1) \quad \Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Si C_p no es constante con la temperatura y cumple la función: $C_p = A + BT$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{(A + BT)}{T} dT = n \left([A \ln T + BT]_{T_1}^{T_2} \right) = nA \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nB \Delta T$$