

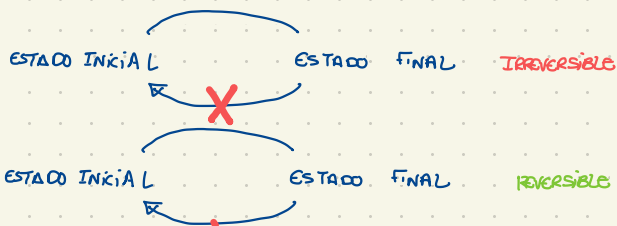
SISTEMA TERMODINÁMICO : PARTE DEL UNIVERSO QUE AISLAMOS PARA ESTUDIAR



- ABIERTO : Intercambia materia y energía con el ENTORNO
- CERRADO : Intercambia energía pero no materia con el ENTORNO
- AISLADO : NO Intercambia materia y energía con el ENTORNO

VARIABLES ESTADO $\left\{ \begin{matrix} P \\ T \\ V \end{matrix} \right\}$ son independientes del camino

$P=cte$ ISOBÁRICO
 $T=cte$ ISOTÉRMICO
 $V=cte$ ISOCÓRICO



STA \Rightarrow PROCESO TD INTERCAMBIAR ENERGÍA CON EL ENTORNO

Intercambio de calor

modificar la temperatura

$$Q = m c_e \Delta T$$

↑
CALOR ESPECÍFICO (J/kg K)

cambiar estado $Q = m L_{fus} \leftarrow$ calor latente FUSIÓN

$Q = m L_{vap} \leftarrow$ calor latente VAP. } J/Kg

Intercambio trabajo

$$dW = -F dx = -p S dx = -p dV$$

trabajo expansión

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

NO SON FUNCIONES DE ESTADO
DEPENDEN DEL CAMINO

$V=cte$ $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$

$P=cte$ $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$

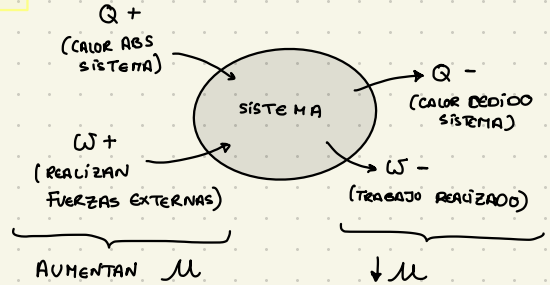
$T=cte$ $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $PV=nRT$

PRIMER PRINCIPIO TD

ENERGÍA INTERNA \Rightarrow SUMA DE LAS ENERGÍAS DE TODAS LAS PARTÍCULAS: TRASLACIÓN, ROTACIÓN, VIBRACIÓN
FUERZAS INTERMOLECULARES
" INTRAMOLECULARES

NO SE PUEDE DETERMINAR
CON EXACTITUD PARA UN
SÓLO ESTADO

$$\Delta U = Q + W$$



CUANDO TODO EL TRABAJO ES DE EXPANSIÓN

• $V = \text{cte} \Rightarrow W = 0 \quad \Delta U = Q_V$

• $T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0 \quad Q = -W$

LA ENERGÍA
INTERNA DE UN STA
AISLADO PERMANECE CTE.

• $P = \text{cte} \quad dW = -P \cdot dV \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$

$$\Delta U = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P V_2 + P V_1$$

$$(U_2 + P V_2) - \underbrace{(U_1 + P V_1)}_H = Q_P$$

$$\Delta H = Q_P$$

VARIACIÓN
ENTALPÍA } FUNCIÓN ESTADO
(J, SI)

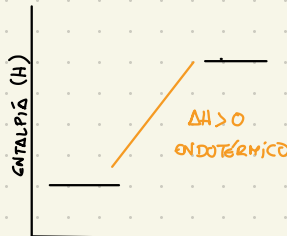
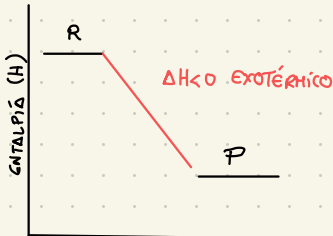
$\Delta H = \Delta U + \Delta P V \xrightarrow{\text{SÓLIDOS/LÍQUIDOS}} \Delta H = \Delta U \Rightarrow Q_P = Q_V$

$\xrightarrow{\text{GASES IDEALES}} \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + RT \Delta n$

$$Q_P = Q_V + (\Delta n) RT \quad (\text{figura 5.11 libro})$$

ECUACIONES TERMOQUÍMICA · ESPECIES, COEFICIENTES, ESTADO FÍSICO, CALOR INTERCAMBIADO

LA MAYORÍA DE PROCESOS
SON A $P = \text{cte} \Rightarrow \Delta H$

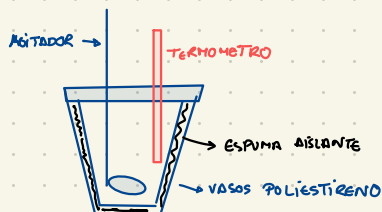


ENTALPIA

INVIERTO PROCESO \Rightarrow INVIERTO SU SIGNO $A \rightarrow B \quad \Delta H \quad B \rightarrow A \quad -\Delta H$

DEPENDE CANTIDAD DE MATERIA : $A \rightarrow B \quad \Delta H$
 $2A \rightarrow 2B \quad 2\Delta H$

CALORÍMETRO : NOS PERMITE MEDIR CANTIDADES CALOR INTERCAMBIADAS EN DETERMINADOS PROCESOS A $P = cte$
 (NEUTRALIZACIÓN Y DISOLUCIÓN)



$$Q = m_d \cdot c_e \Delta T \Rightarrow m_d = \text{MASA DISOLUCIÓN}$$

$$Q_{\text{DESPRENDIDO}} = \left(Q_{\text{ABSORBIDO DISOLUCIONES}} + Q_{\text{ABSORBIDO CALORÍMETRO}} \right)$$

EQUIVALENTE EN AGUA : masa de agua que absorbería que el calorímetro cuando experimenta un aumento de temperatura.
 CALOR ESPECÍFICO

$$Q_{\text{ABS CAL}} = m \cdot c_e \Delta T$$

↓
eq. en agua

$T_f \neq T_i \Rightarrow$ EL CALORÍMETRO NO LE DEJA VOLVER A LA TEMPERATURA \Rightarrow ESTÁ AISLADO

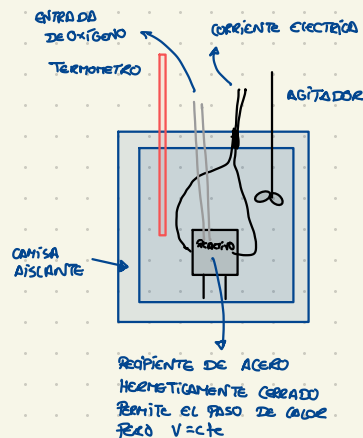
BOMBA CALORIMÉTRICA : MIDE CALOR $V = cte \Rightarrow \Delta U$

EL CALOR DESPRENDIDO COMBUSTIÓN \Rightarrow PASA AL AGUA + BOMBA

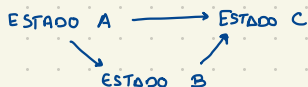
$$q_{\text{cedido}} = -q_{\text{absorbido}} = -(q_{\text{AGUA}} + q_{\text{BOMBA}}) =$$

$$= -(m c_e \Delta T + CAT)$$

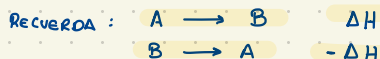
↓
CAPACIDAD CALORÍFICA BOMBA



LEY HESS \Rightarrow ENTALPIA FUNCIÓN ESTADO



$$\Delta H_{A \rightarrow C} = \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow C}$$



ENTALPÍA FORMACIÓN ESTÁNDAR (°)

1M
1atm
25°C



$$\begin{aligned} H_{\text{productos}} &= cH_c + dH_d \\ H_{\text{react}} &= aH_a + bH_b \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{productos}} &= cH_c + dH_d \\ H_{\text{react}} &= aH_a + bH_b \end{aligned} \right\} \Delta H_r = \sum H_{\text{pro}} - \sum H_{\text{reac}}$$

$\Delta H_{\text{pro}}^{\circ}$ $\Delta H_{\text{reac}}^{\circ}$

La entalpía de los elementos en su estado más estable es CERO (TABLA 5.2. Libro)

ENERGÍA QUE SE ABSORBE O SE DESPRENDE EN LA FORMACIÓN DE 1 MOL DE SUSTANCIA A PARTIR DE SUS ELEMENTOS EN SUS ESTADOS ESTÁNDAR.

ENTALPIAS DE PROCESOS ESPECÍFICOS

ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN ESTÁNDAR DE UNA SUSTANCIA ES LA VARIACIÓN DE ENTALPÍA DEL PROCESO EN EL CUAL 1 MOL DE LA SUSTANCIA REACCIONA CON O_2 PARA DAR $CO_2(g) + H_2O(l)$ ΔH_c°

ENTALPÍA DE HIDROGENACIÓN ESTÁNDAR DE UNA SUSTANCIA ES LA VARIACIÓN DE ENTALPÍA DEL PROCESO EN EL CUAL 1 MOL DE LA SUSTANCIA INSATURADA CAPTA H_2 PARA CONVERTIRSE EN LA SUSTANCIA SATURADA.

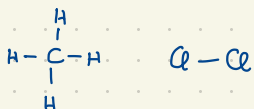
ENTALPÍA DE DISOLUCIÓN \Rightarrow VARIACIÓN DE ENTALPÍA QUE SE PRODUCE CUANDO 1 MOL DE UNA SUSTANCIA SE DISUELVE TOTALMENTE EN CANTIDAD DE DISOLVENTE DE FORMA Q. AÑADIR MÁS DISOLVENTE NO PRODUCE CAMBIOS DE ENERGÍA.

ENTALPÍA DE ENLACE: ENERGÍA QUE SE REQUIERE PARA ROMPER 1 MOL DE ENLACES ENTRE DOS ÁTOMOS

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{rotos}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{formados}}^{\circ}$$

$n \cdot n^{\circ} \text{enlace} \cdot \text{valor table}$

CALCULA LA ENTALPÍA DE LA SIGUIENTE REACCIÓN



$$\Delta H_{\text{rotos}} = 1 \cdot 4 \cdot 412 + 4 \cdot 1 \cdot 242 = 2616 \text{ J}$$

\downarrow \downarrow
1mol 4mol
 \downarrow \downarrow
n°enlace n°enlace

$$\Delta H_{\text{formados}} = 1 \cdot 4 \cdot 338 + 4 \cdot 1 \cdot 431 = 3076 \text{ J}$$

$$\Delta H_r = -404 \text{ kJ}$$

ENTROPIA: MEDIDA DEL GRADO DE DESORDEN. FUNCIÓN ESTADO (S)

$$T = c k \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad J/K$$

$$T \neq c k \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

SEGUNDO PRINCIPIO TD $\Delta S_{\text{UNIVERSO}} > 0$

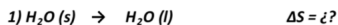
UN STA EVOLUCIONA DE FORMA ESPONTANEA SI AUMENTA ENTROPIA DEL UN;VERSO

$$\text{STA AISLADO} \quad \Delta S_{\text{UNI}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{ENTORNO}}$$

EXOTERMICO \Rightarrow CEDE CALOR $\Rightarrow \uparrow \Delta S_s$ y $\uparrow \Delta S_{\text{ENTORNO}} \Rightarrow$ ESPONTANEO
 $\Rightarrow \downarrow \Delta S_s$ y $\uparrow \Delta S_{\text{ENTORNO}} \Rightarrow$ DEPENDE VALORES

ENDOTERMICO \Rightarrow ABS CALOR $\downarrow \Delta S_{\text{ENTORNO}} \Rightarrow$ ESPONTANEO SI $\uparrow \Delta S_{\text{SIST}}$ LO COMPENSA

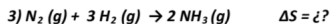
- Determina el signo de ΔS a lo largo de los siguientes procesos químicos:



La fusión del agua es un proceso en el que se rompe, por aumento de la temperatura, la ordenación de las moléculas de agua, permitiendo mayor grado de libertad. En consecuencia, la entropía del sistema aumenta, pues pasa a un estado más desordenado. $\Delta S = +$



La disolución de una sal en agua es un proceso en el que se rompe, por acción del agua, la estructura de la red iónica ordenada. Los iones hidratados quedan libres en disolución y aumenta la entropía del sistema, pues pasa a un estado más desordenado. $\Delta S = +$



Las reacciones en fase gaseosa son muy preguntadas. Si nos fijamos en los coeficientes, disminuye el número de moles gaseosos ($4 \rightarrow 2$), por lo tanto disminuye el desorden. $\Delta S = -$

Si invertimos las reacciones anteriores, cambia el signo de ΔS (por la justificación contraria).

TERCER PRINCIPIO: $S_{0K} = 0 \Rightarrow$ CRISTALES PERFECTOS \Rightarrow ENTROPIA NUNCA NEGATIVA

$$\Delta S_R = \sum S_p - \sum S_R$$

- $\cdot \sum S_p = n S_1 + n S_2 \dots$
- \cdot Si se invierte proceso $\Rightarrow -\Delta S^\circ$

ENERGÍA LIBRE GIBBS. $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$\hookrightarrow G = H + T \cdot S \Rightarrow$ NUEVA FUNCIÓN DE ESTADO
NOS PERMITE EXPLICAR ESPONTANEIDAD

ESPONTANEA

$\Delta G < 0$

 $\Delta G > 0$ ESPONTANEO EN EL SENTIDO INVERSO $\Delta G = 0$ SISTEMA EN EQUILIBRIO

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

$$\Delta H - (\text{EXOTÉRMICO}) \quad \Delta S + (\text{AUMENTA DESORDEN})$$

 $\Delta G -$ SIEMPRE ESPONTANEO

$$\Delta H - (\text{EXOTÉRMICO}) \quad \Delta S - (\text{AUMENTA ORDEN})$$

$$|\Delta H| > |T\Delta S| \quad \Delta G < 0 \quad \left| \begin{array}{l} \text{DEPENDE} \\ T^{\circ} \end{array} \right.$$

$$|\Delta H| < |T\Delta S| \quad \Delta G > 0 \quad \left| \begin{array}{l} \text{DEPENDE} \\ T^{\circ} \end{array} \right.$$

$$\Delta H + (\text{ENDOTÉRMICO}) \quad \Delta S +$$

$$|\Delta H| < |T\Delta S| \quad \Delta G < 0 \quad \left| \begin{array}{l} \text{DEPENDE} \\ T^{\circ} \end{array} \right.$$

$$\Delta H + \quad \Delta S -$$

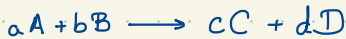
NUNCA ESPONTANEO

CALCULAR T° ESPONTANEO / NO ESPONTANEO $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{en } T^{\circ} \text{ y } \frac{\text{J}}{\text{K}})$$

ENERGÍA GIBBS FORMACIÓN ESTANDAR



$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta G_{fP}^{\circ} - \Delta G_{fR}^{\circ} = d \Delta G_{fD}^{\circ} + \Delta G_{fC}^{\circ} - (a \Delta G_{fA}^{\circ} + b \Delta G_{fB}^{\circ})$$

• SI GIRAMOS LA REACCIÓN $-\Delta G^{\circ}$ 

ENERGÍA INTERNA:
SUMA DE TODAS LAS
ENERGÍAS DEL STA
ES IGUAL AL CALOR
A VOLUMEN CONSTANTE

CALOR: ENERGÍA EN MOVIMIENTO
ENTRE DOS PUNTOS A DISTINTA
TEMPERATURA
LOS CUERPOS NO TIENEN CALOR
⇒ TIENEN ENERGÍA TÉRMICA

$W \Rightarrow$ TRANSFERENCIA DE ENERGÍA
POR LA ACCIÓN DE FUERZAS

$$\Delta U = Q + W$$

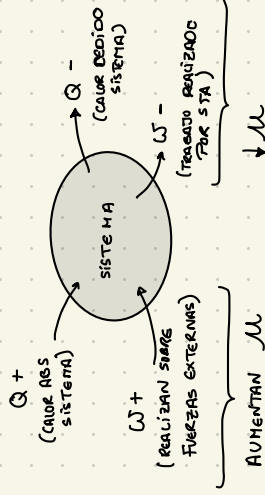
PRIMER PRINCIPIO TD

ΔU : energía interna

Q : calor

W : trabajo

ΔU aumenta < DES CALOR
REALIZAN UN
TRABAJO SOBRE
STA



$$V = cte \quad W = - \int p dV = 0 \quad Q_V = \Delta U$$

CALOR INTERCAMBIADO
A VOLUMEN CONSTANTE

↑ SISTEMA

$$\Delta U = 0 \quad \text{si } T = cte \quad (U \text{ ES FUNCIÓN DE } T)$$

$$\Delta U = 0 \quad 0 = Q + W \quad Q = -W$$

NO ES CERO ⇒ POR LA TEMPERATURA
DE ENTENENO

$$P = cte \quad \Delta U = Q_p + (P(V_2 - V_1))$$

$$\frac{(U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)}{H_2 - H_1} = Q_p \quad \Delta H = Q_p$$

H ENTALPIA ⇒ CALOR INTERCAMBIADO A PRESIÓN
CONSTANTE $\Delta H = Q_p$

$$\text{RELACION } \Delta H \text{ Y } \Delta U \quad \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

EN PROBLEMAS
DE GASES Y
AG

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n$$