

SISTEMA TÉRMODINÁMICO: PARTE DEL UNIVERSO QUE AISLAMOS PARA ESTUDIAR



- ABIERTO: intercambia materia y energía con el entorno
- CERRADO: intercambia energía pero no materia con el entorno
- AÍSLADO: NO intercambia materia y energía con el entorno

VARIABLES ESTADO $\begin{matrix} P \\ T \\ V \end{matrix}$ } con independiente 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 $Q = m c_e \Delta T$

Cambiar estado $Q = m L_{fus} \leftarrow$ calor latente fusión } CALOR ESPECÍFICO (J/kg.k)
 $Q = m L_{vap} \leftarrow$ calor latente vap. } J/kg

Intercambio trabajo

$$dW = -F dx = -P S dx = -P dV \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{NO SON FUNCIONES DE ESTADO}$$

trabajo expansión

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

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

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

$PV = nRT$

PRIMER PRINCIPIO TD

ENERGÍA INTERNA \Rightarrow SUMA DE LAS ENERGÍAS DE TODAS LAS PARCULAS: 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

$\bullet V = cte \Rightarrow W = 0 \quad \Delta U = Q_v$

$\bullet T = cte \Rightarrow \Delta U = 0 \quad Q = -W$

LA ENERGÍA
INTERNA DE UN STA
AISLADO PERMANECE CTE.

$\bullet P = cte \quad dW = -P \cdot dV \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$

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

$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1) + P V_1$

$(U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1) = Q_p \quad \Delta H = Q_p$

$\Delta H = \Delta U + \Delta P V \quad \xrightarrow{\text{sólidos/líquidos}} \Delta H = \Delta U \Rightarrow Q_p = Q_v$

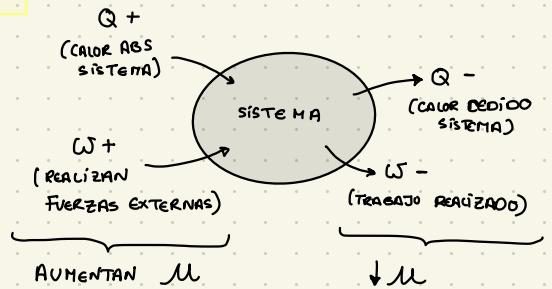
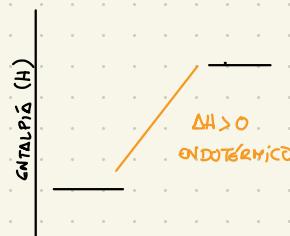
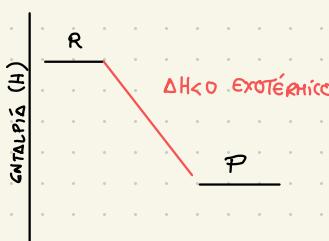
$\xrightarrow{\text{GASES IDEALES}} \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + RT \Delta n$

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

ECUACIONES TERMOQUÍMICA: ESTRECIAS, COEFICIENTES, ESTADO FÍSICO, CALEOR INTERCAMBIADO

II

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



CALEOR INTERCAMBIADO A $P = cte$
calor específico a $P = cte$

$Q_p = m C_p \Delta T$

calor específico a $V = cte$

$Q_v = m C_v \Delta T$

calor específico a $V = cte$

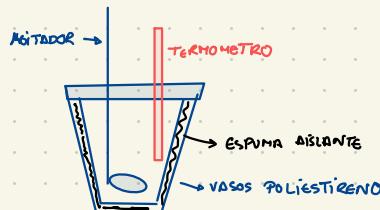
VARIACIÓN
ENTALPIA } FUNCIÓN CTE ADO
(J, Si)

ENTALPIA

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

$$\text{DEPENDE CANTIDAD DE MATERIA} : A \xrightarrow{} B \quad \Delta H \\ 2A \xrightarrow{} 2B \quad 2 \Delta H$$

CALORÍMETRO : NOS PERMITE MEDIR CANTIDADES CALOR INTERCAMBIADAS EN DETERMINADOS PROCESOS A P=CE
(INCUBILIZACIÓN Y DISOLUCIÓN)



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

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

↑
RQ
DISOLUCIONES
QUÍMICO

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

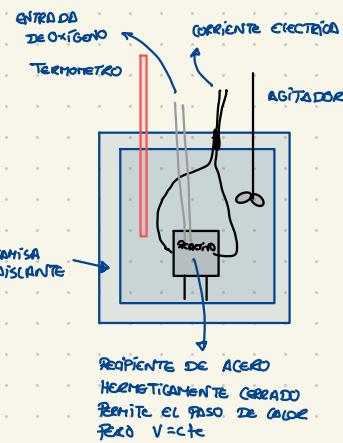
$$Q_{\text{ass}} = m \cdot c_e \cdot \overbrace{\Delta T}^{\substack{\text{CALOR ESPECÍFICO}}} \\ \text{eq. en agua}$$

TF/Ti \Rightarrow EL CALORÍMETRO NO LE DEJA VOLVER
A LA TEMPERATURA \Rightarrow ESTÁ DISMINUIDO

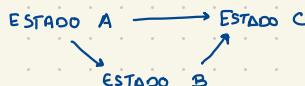
BOMBA CALORIMÉTRICA: MIDE CALOR $V = ck \Rightarrow \Delta U$

EL CALOR DESPRENDIDO COMBUSTIÓN \Rightarrow PASA AL AGUA + BOMBA

$$\begin{aligned}
 q_{\text{cedido}} &= -q_{\text{absorbido}} = - (q_{\text{AGUA}} + q_{\text{BOHMA}}) = \\
 &= - (m c_e \Delta T + C \Delta T) \\
 &\downarrow \\
 &\text{CAPACIDAD CALORÍFICA} \\
 &\text{BOHMA}
 \end{aligned}$$



Ley HESS \Rightarrow ENALPIA FUNCIÓN ESTADO



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

$$\text{RECUERDA : } \begin{array}{ccc} A \longrightarrow B & \Delta H & nA \longrightarrow nB \\ B \longrightarrow A & -\Delta H & n \cdot \Delta H \end{array}$$

ENTALPIA FORMACIÓN ESTÁNDAR (°)

1M

1 atm

25°C



$\Delta H_{\text{prod}}^{\circ}$

$\Delta H_{\text{REAC}}^{\circ}$

$$\begin{aligned} H_{\text{PRODUCTOS}} &= c H_c + d H_D \\ H_{\text{REAC}} &= a H_a + b H_B \end{aligned} \quad \left. \right\} \Delta H_r = \sum H_{\text{PRO}} - \sum H_{\text{REAC}}$$

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

ENTALPIA DE COMBUSTIÓN ESTÁNDAR DE UNA SUSTANCIA ES LA VARIACIÓN DE ENTALPIA DEL PROCESO EN EL CUAL 1MOL DE LA SUSTANCIA REACCIONA CON O₂ PARA DAR CO₂(g) + H₂O(l) ΔH_c°

ENTALPIA DE HIDROGENACIÓN ESTÁNDAR DE UNA SUSTANCIA ES LA VARIACIÓN DE ENTALPIA DEL PROCESO EN EL CUAL 1MOL DE LA SUSTANCIA INSATURADA CAPTA H₂ PARA CONVERTIRSE EN LA SUSTANCIA SATURADA.

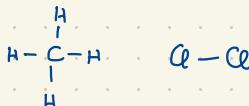
ENTALPIA DE DISOLUCIÓN $\xrightarrow{\text{SOF}}$ VARIACIÓN DE ENTALPIA QUE SE PRODUCE CUANDO 1MOL DE UNA SUSTANCIA SE DISUELVE TOTALMENTE EN CANTIDAD DE DISOLVENTE DE FORMA Q. ANA DIR MÁS DISOLVENTE NO PRODUCE CAMBIOS DE ENERGÍA.

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

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

n. n° enlace • valor tabla

CALCULA LA ENTALPIA DE LA SIGUIENTE REACCIÓN



$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol} & & 4 \text{ mol} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \text{rotos} & & \text{formados} \end{array}$$

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

$$\Delta H_{\text{formados}} = 1 \cdot 4 \cdot 398 + 4 \cdot 1 \cdot 491 = 3076 \text{ J}$$

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

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

$$T = \text{cte} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{J/K}$$
$$T \neq \text{cte} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

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

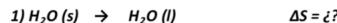
UN STA EVOLUCIONA DE FUERZA ESPONTÁNEA SI AUMENTA ENTROPÍA DEL UNIVERSO

STA AISLADO $\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{entorno}}$

EXOTÉRMICO \Rightarrow CEDA CALOR $\Rightarrow \uparrow \Delta S_s$ y $\uparrow \Delta S_{\text{entorno}} \Rightarrow$ ESPONTÁNEO
 $\Rightarrow \downarrow \Delta S_s$ y $\uparrow \Delta S_{\text{entorno}} \Rightarrow$ DEPENDE VALORES

ENDOTÉRMICO \Rightarrow ABS CALOR $\downarrow \Delta S_{\text{entorno}} \Rightarrow$ ESPONTÁNEO SI $\uparrow \Delta S_{\text{sist}}$ LO COMPRENSA

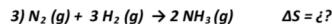
- Determina el signo de ΔS a lo largo de los siguientes procesos químicos:



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: $S_{\text{ok}} = 0 \Rightarrow$ CRISTALES PERFECTOS \Rightarrow ENTROPÍA NUNCA NEGATIVA

$$\Delta S_R = \sum S_p - \sum S_R \quad \cdot \sum S_p = n S_1 + n S_2 + \dots$$

• 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

$$\Delta G < 0$$

$\Delta G > 0$ ESPONTÁNEO EN EL SENTIDO CONTRARIO

ΔG° SISTEMA EN EQUILIBRIO

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

ΔH - (exotérmico)

ΔS + (AUMENTA DE SORDEN)

AG - SIEMPRE ESPONTANEO

$\Delta H =$ (exotérmico)

AS - (AUMENTA ORDEN)

$$\begin{array}{l|l|l} |\Delta H| > |\Delta S| & \Delta G < 0 & \text{DEFENDE} \\ |\Delta H| < |\Delta S| & \Delta G > 0 & T^{\alpha} \end{array}$$

$$\Delta H + \text{ (ENDOTÉRMICO)}$$

$\Delta S +$

$$|\Delta H| < |T\Delta S| \quad \Delta G < 0 \quad | \text{DEPENDS}$$

$$\Delta H +$$

$\Delta S =$

NUNCA ESPONTANEO

CALCULAR T_s ESPONTÁNEO / NO ESPONTÁNEO

$$\Delta G = 0$$

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

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{en f } \frac{T_c}{T_f})$$

ENERGÍA GIBBS FORMACIÓN ESTÁNDAR



$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^\circ_{P_P} - \Delta G_f^\circ_{P_R} = d \Delta G_f^\circ_{P_D} + c \Delta G_f^\circ_{P_C} - p \Delta G_f^\circ_{P_A} - b \Delta G_f^\circ_{P_B})$$

- SI GIRAMOS LA REACCIÓN $- \Delta G^\circ$
 - $nA \longrightarrow n\Delta G^\circ$

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

Calor intercambiado
a volumen constante

SISTEMA

$$\Delta U = 0 \quad \text{si } T = cte \quad (U \text{ es función de } T)$$

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

No es cero \Rightarrow por la temperatura de contenido

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

$$\frac{(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)}{H_2 - H_1} = Q_p = \Delta H = Q_p$$

H ENTRADAS \Rightarrow calor intercambiado a presión constante $\Delta H = Q_p$

$$\text{RELACIÓN } \Delta H \text{ y } \Delta U \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\text{EN PROBLEMAS DE GASES Y } \Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

$$\Delta U = Q + \omega$$

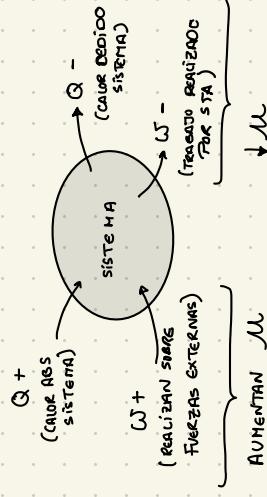
PRIMER PRINCIPIO TD

U : energía interna

Q : calor

ω : trabajo

ΔU aumenta \leftarrow realizan un trabajo sobre el sistema



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

CALOR : ENERGIA EN MOVIMIENTO
ENTRE DOS PUNTOS A DISTINTA
TEMPERATURA
LOS CUERPOS NO TIENEN CALOR
 \Rightarrow TIENEN ENERGIA TERMICA

$W \Rightarrow$ TRANSFERENCIA DE ENERGIA
POR LA ACCION DE FUERZAS

