

TERMODINÁMICA

Entalpía

Ley de Hess

Entropía

Energía libre

Espontaneidad

DEFINICIONES

- **Energía (E)**: es la capacidad de realizar un trabajo (W).
- **Calor (Q)**: forma de energía que se transfiere de un sistema a otro debido a una diferencia de T.
- **Sistema**: porción del Universo en estudio. Puede ser *abierto* (intercambio de materia y energía con entorno), *cerrado* (sólo intercambia energía) o *aislado* (no intercambia materia ni energía)

Sistema + Entorno = Universo

- **Función de estado**: tiene un valor único para cada estado del sistema, por tanto su variación sólo depende de los estados inicial y final. Ej.: *energía interna (E)*, *entalpía (H)*, *entropía (S)*, *energía libre de Gibbs (G)*, *presión*, *temperatura*, *volumen...*

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Conservación de la energía

energía interna (E) = energía total del sistema

$\Delta E = Q + W$; se mide en J (joule) según SI

antes en cal (caloría) [1 cal = 4,184 J]

$Q > 0$ si se entrega al sistema

$W > 0$ si se realiza sobre el sistema

Los procesos químicos que pierden energía son exotérmicos, los que ganan energía son endotérmicos.

CALOR Y ENTALPÍA



El W suele ser la suma de trabajo mecánico (expansión o contracción de un gas, p. ej.) y trabajo eléctrico (circulación de electrones en una celda):

$$W = P\Delta V + n_e F E_{\text{celda}}$$

A no ser que trabajemos con celdas electroquímicas, omitimos el trabajo eléctrico.

 $\Delta E = Q - P\Delta V$

si $V = \text{cte}$  $Q_V = \Delta E$

si $P = \text{cte}$  $Q_P = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$

En general ΔV es muy pequeño, con lo que $\Delta E \approx \Delta H$

LEY DE HESS



Si una serie de reactivos reaccionan para dar una serie de productos, la cantidad de calor involucrado (liberado o absorbido) es siempre la misma, independientemente del “camino” de la reacción; siempre que las condiciones de P y T sean las mismas.

Esto quiere decir que las entalpías de reacción son aditivas:

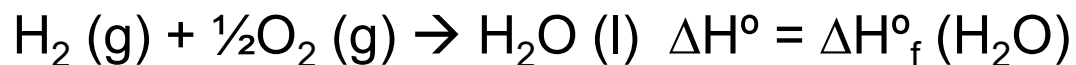


ENTALPÍA ESTÁNDAR (ΔH°)

Es el ΔH de una reacción en la que tanto reactivos como productos están en condiciones estándar: $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, conc. 1 M .

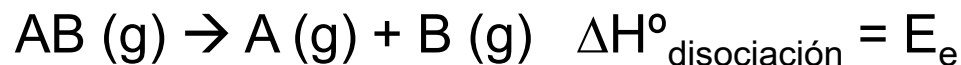
Se expresa en J/mol .

Entalpía estándar de formación (ΔH°_f): es el ΔH° correspondiente a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos constituyentes en estado estándar.

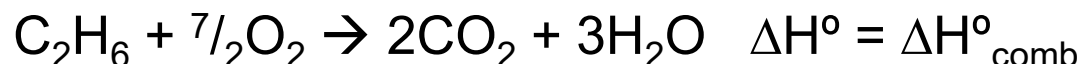


- Un compuesto en su estado estándar tiene un $\Delta H^\circ_f = 0$
- ΔH° de cualquier reacción = $\sum n\Delta H^\circ_f \text{ prod.} - \sum m\Delta H^\circ_f \text{ react.}$
siendo m y n los coef. estequiométricos de cada sustancia

Energía de enlace (E_e): energía necesaria para romper un enlace de 1 mol de sustancia (g).



Calor de combustión ($\Delta H^\circ_{\text{comb}}$): ΔH° asociada a la combustión de 1 mol de sustancia en presencia de O_2 .



Calor de vaporización ($\Delta H^\circ_{\text{vap}}$): es el ΔH° asociado a la vaporización de 1 mol de sustancia (l).



Se define de igual forma para fusión y sublimación.

ENTROPÍA (ΔS)

- Cuantifica el estado de desorden de un sistema.
- Es una función de estado con unidades $\frac{J}{mol.K}$
- La S de una sustancia cristalina y pura, a $T = 0\text{ K}$ es cero.
- Un ΔS positivo indica un aumento de desorden, y viceversa.
- ΔS° de cualquier reacción = $\sum nS^\circ \text{ prod.} - \sum mS^\circ \text{ react.}$
siendo m y n los coef. estequiométricos de cada sustancia
- Muchas veces puede estimarse el signo de ΔS cualitativamente. Se espera sea positivo para: expansión/formación de un gas (a partir de sólidos o líquidos); fusión/disolución de un sólido; aumento de T.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

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

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{entorno}} + \Delta S_{\text{sistema}}$$

Esto implica que la entropía del universo siempre está en aumento, por lo tanto, si durante un proceso disminuye la S del sistema en estudio, necesariamente deberá aumentar la S del entorno en igual o mayor medida.

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (ΔG)

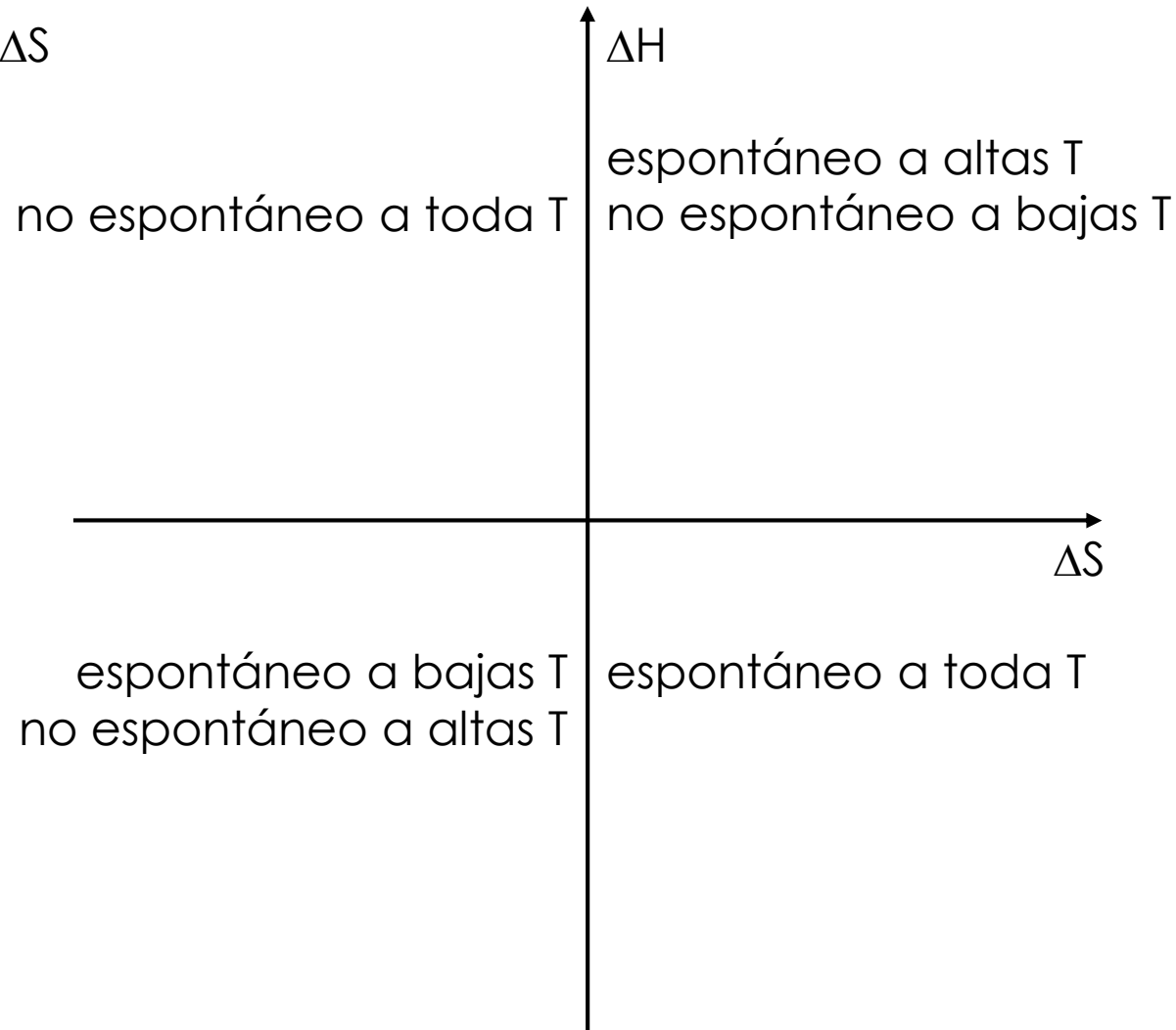
- Es una función de estado que indica la espontaneidad de un proceso.
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
 - < 0 proceso espontáneo
 - = 0 proceso en equilibrio
 - > 0 proceso no espontáneo

En un proceso espontáneo, ΔG es la energía disponible para realizar trabajo. En un proceso no espontáneo, ΔG es la energía necesaria para que el proceso ocurra.

- ΔG_f° de los elementos en estado estándar es cero.
- ΔG° de cualquier reacción = $\sum n\Delta G_f^\circ \text{ prod.} - \sum m\Delta G_f^\circ \text{ react.}$
siendo m y n los coef. estequiométricos de cada sustancia

ESPONTANEIDAD

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



ENERGÍA LIBRE Y SU RELACIÓN CON K_{eq} Y E°

- **Equilibrio químico**

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \text{ (en el equilibrio)}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \text{ (fuera del equilibrio, signo de } \Delta G \text{ indica sentido del equilibrio)}$$

- **Electroquímica**

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

con n = moles de e transferidos; F (cte. de Faraday) = 96487 C/mol;
 E° = potencial estándar de la celda

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{si convertimos a } \log_{10} \text{ y consideramos } T = 298 \text{ K}$$

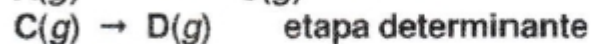
$$\rightarrow E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \ln Q$$

EJERCICIOS DE EXÁMENES

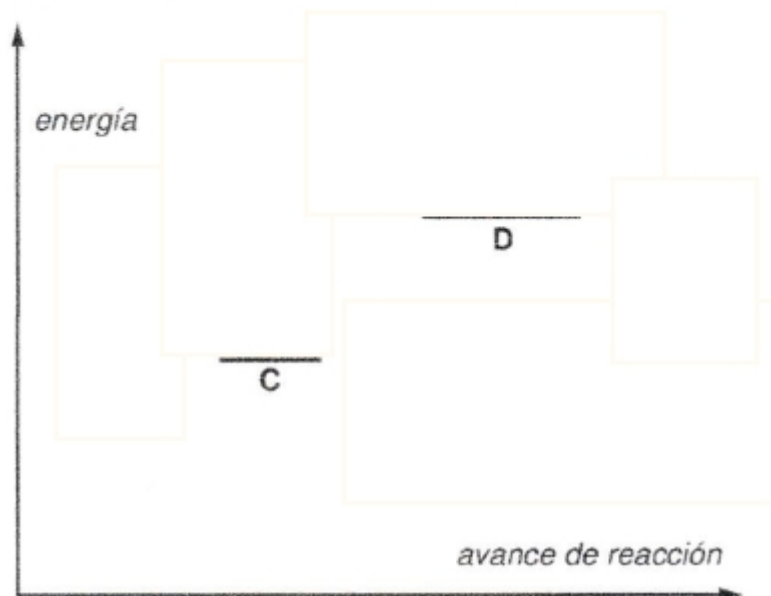
6) Ciclo B (2 puntos) Se realizó un estudio cinético y termoquímico para proponer el mecanismo de la transformación:



La propuesta implica los productos intermedios C y D y las siguientes etapas:



Complete el diagrama de energía vs avance de reacción para dicho proceso:



EJERCICIOS DE EXÁMENES



2) (1 punto) Se quiere determinar el ΔH^0_f del $C_4H_{10}(g)$ con la siguiente información:

- calor de combustión de $C_4H_{10}(g)$ (reacción de un mol de $C_4H_{10}(g)$ con la cantidad necesaria de $O_2(g)$ para dar la cantidad adecuada de $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$) = - 2879.0 kJ, a 25 °C y 1 atm,
- el $\Delta H^0_f CO_2(g)$ = - 393.5 kJ/mol
- el $\Delta H^0_f H_2O(l)$ = - 285.8 kJ/mol

Indique, con una cruz, el valor de ΔH^0_f del $C_4H_{10}(g)$

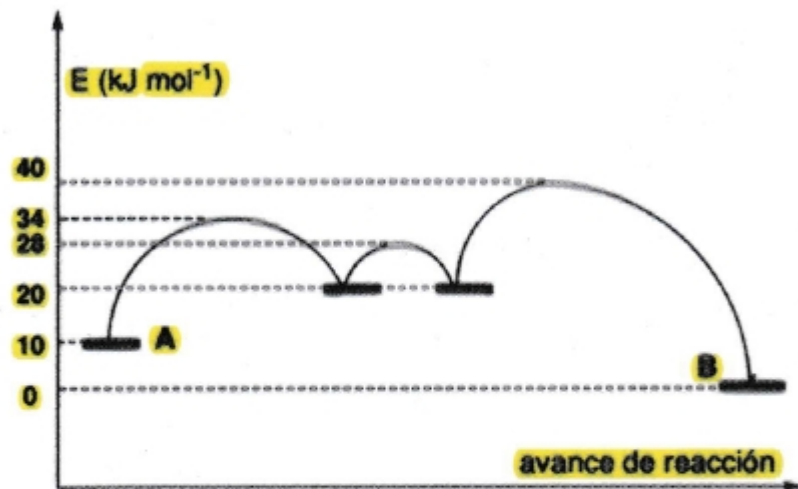
	Opción correcta
- 124.00 kJ/mol	
2199.7 kJ/mol	
3558.3 kJ/mol	
- 5882.0 kJ/mol	

EJERCICIOS DE EXÁMENES

2) a) (1 punto) La reacción



posee el siguiente diagrama de energía vs avance de reacción



Indique, con una cruz, los valores correctos de cambio de entalpía y energía de activación del proceso:

	$\Delta H_{A \rightarrow B}$
<input type="checkbox"/>	- 10 kJ mol ⁻¹
<input type="checkbox"/>	0 kJ mol ⁻¹
<input type="checkbox"/>	10 kJ mol ⁻¹
<input type="checkbox"/>	40 kJ mol ⁻¹

	$E_{\text{activación}}$
<input type="checkbox"/>	24 kJ mol ⁻¹
<input type="checkbox"/>	30 kJ mol ⁻¹
<input type="checkbox"/>	34 kJ mol ⁻¹
<input type="checkbox"/>	40 kJ mol ⁻¹

b) (0.5 puntos) Indique, con una cruz, la opción correcta:

	Opción correcta
<input type="checkbox"/>	La reacción de A(g) hacia B(s) es espontánea a toda temperatura de trabajo
<input type="checkbox"/>	La reacción de A(g) hacia B(s) es no-espontánea a toda temperatura de trabajo
<input type="checkbox"/>	La reacción de A(g) hacia B(s) es espontánea dependiendo de la temperatura de trabajo