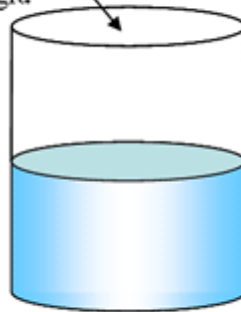


TERMODINÁMICA

La termodinámica es una RAMA DE LA FÍSICA que estudia los efectos de los CAMBIOS DE MAGNITUDES tales como presión, volumen, y temperatura (etc.) de SISTEMAS MATERIALES a nivel MACROSCÓPICO.

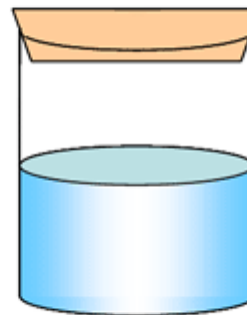
Termodinámica Química (Termoquímica) Estudia las aplicaciones de la termodinámica a las TRANSFORMACIONES QUÍMICAS (reacciones). Estudia la energía calorífica que acompaña a un proceso químico.

Sistema abierto
Intercambio de:
masa y energía



Vaso abierto

Sistema cerrado
Intercambio solo
energía

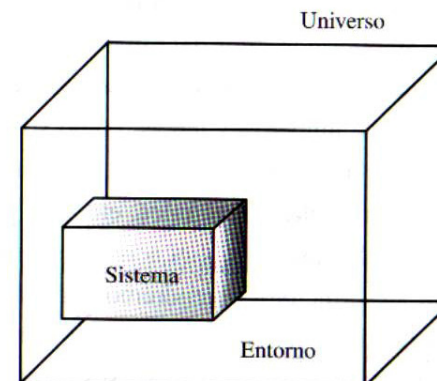
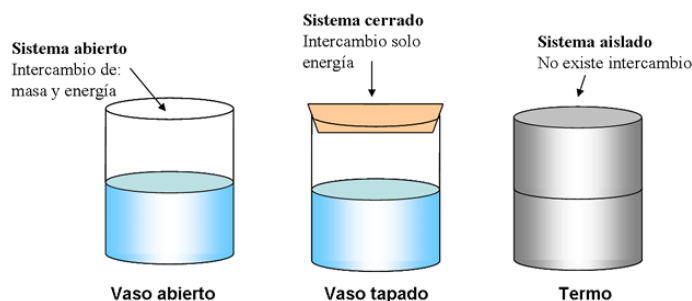


Vaso tapado

Sistema aislado
No existe intercambio



Termo



Sistema termodinámico

Porción de materia separada del exterior por una superficie real o imaginaria, fija o móvil.

Tipos de sistema: *abierto, aislado, cerrado*

Entorno

Ambiente o medio exterior a un sistema termodinámico.

Variable termodinámica

Propiedad medible del sistema (p , V , T , etc.). Las variables TD definen el estado del sistema

Tipo de propiedad: *extensiva, intensiva*.

Equilibrio termodinámico

La condición en la cual las variables que definen el estado del sistema no son dependientes del tiempo.

Universo

Sistema mas el entorno

Frontera

Límite entre el sistema y el entorno

Sistema cerrado

Sistema que sólo intercambia energía con el entorno

Sistema abierto

sistema que intercambia energía y materia con el entorno.

Sistema aislado

sistema que no interacciona con el entorno.

Sistema simple

sistema caracterizado por tres variables.

Sistema PVT

sistema caracterizado por las variables P,V y T

Variable termodinámica

magnitud que caracteriza un sistema.

Variable extensiva

variable que depende de la masa del sistema

Variable intensiva

Variable que no depende de la masa del sistema

Ecuación de estado

ecuación matemática que relaciona las variables termodinámicas que caracterizan un sistema.

Proceso termodinámico

cambio de estado que experimenta un sistema.

Ciclo

Sucesión de procesos que devuelven al sistema a su estado inicial.

Proceso reversible

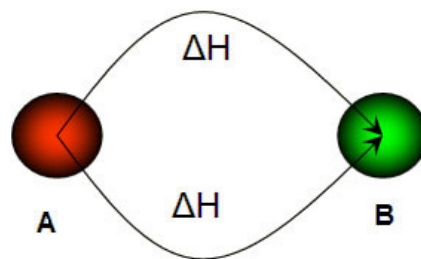
aquel que al invertirse deja al entorno y al sistema sin cambios.

Procesos irreversibles

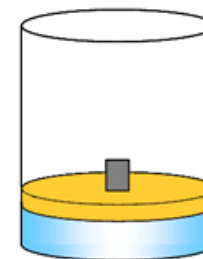
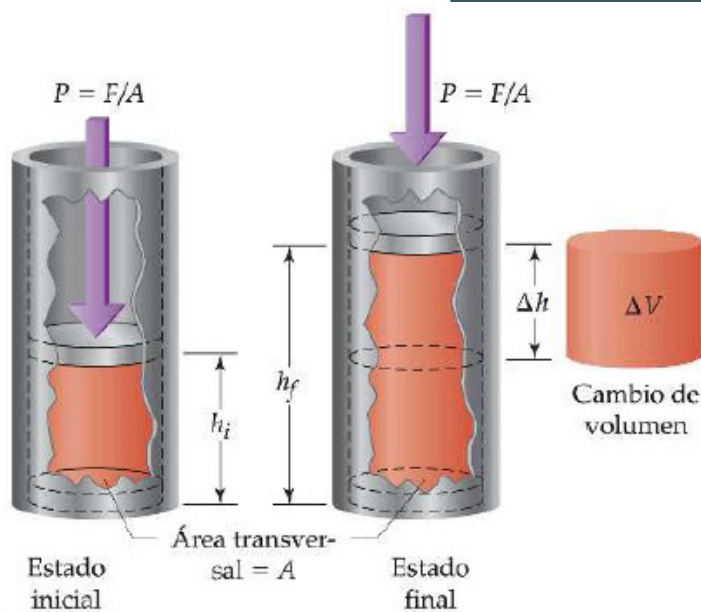
aquel que al invertirse deja al entorno y al sistema con cambios.

Gas Ideal

gas que satisface la ecuación de estado $pV = nRT$



Trabajo



$n = 0.05 \text{ mol}$
 $T = 298 \text{ K}$
 $V = 1.22 \text{ L}$
 $P = 1 \text{ atm}$

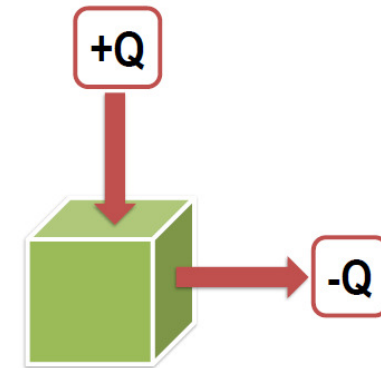
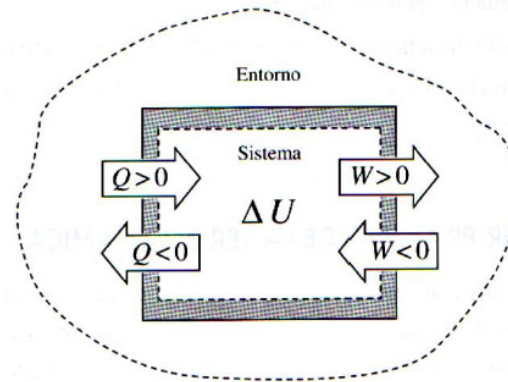
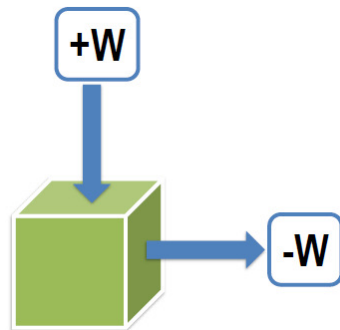
$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

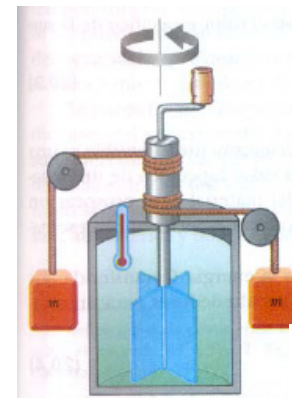
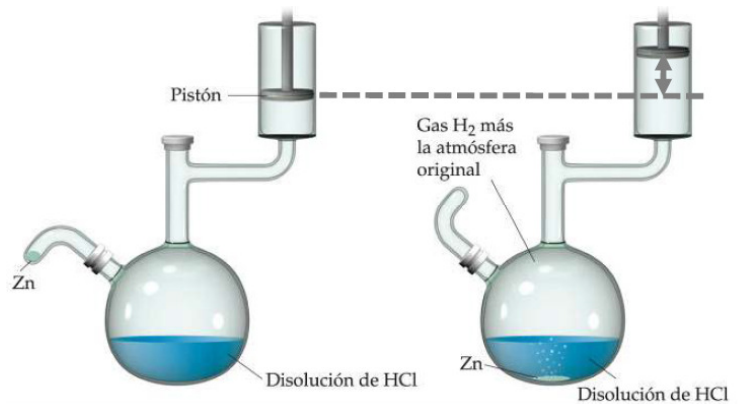
[Julio, J]

$$|W| = p \cdot A \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V$$

$$|W| = p \cdot \Delta V$$



Calor



✓ Calórico

✓ J. Joule

$$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$$

$$W = -p \cdot \Delta V$$

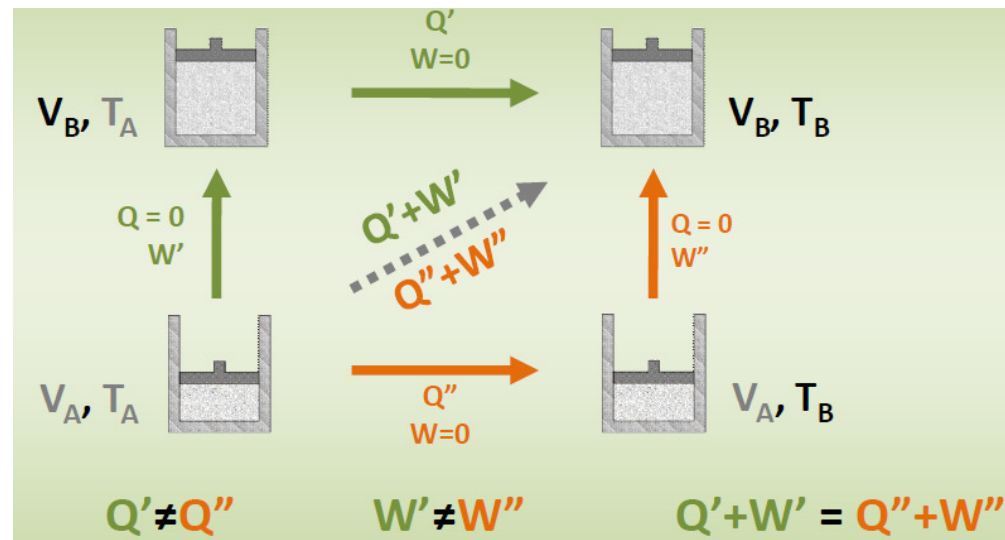
Primer Principio de la Termodinámica

Hemos comprobado que un sistema cerrado puede intercambiar energía en forma de trabajo y/o calor de manera que debe existir una relación entre las magnitudes W , U y Q .

La relación entre estas tres magnitudes se conoce como **Primer Principio de la Termodinámica** y no es más que la aplicación del principio de conservación de la energía.

Energía

Energía es la capacidad de un sistema para realizar **trabajo** o transferir **calor**.



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

p constante

$$Q_p = \Delta H_r$$

$\Delta H_r > 0$
reacción endotérmica
calor absorbido

$\Delta H_r < 0$
reacción exotérmica
calor cedido

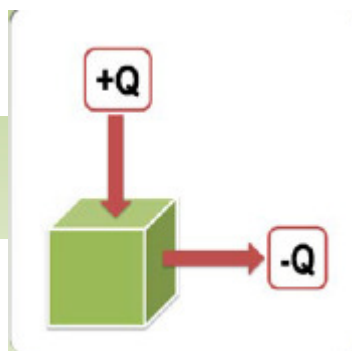
V constante

$$Q_v = \Delta U_r$$

$\Delta U_r > 0$
reacción endotérmica
calor absorbido

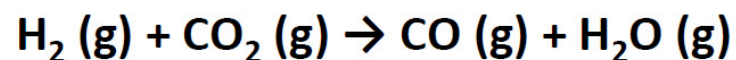
$\Delta U_r < 0$
reacción exotérmica
calor cedido

$$H = U + pV$$



$$\Delta U_r = Q_r + W_r$$

Entalpia de reacción
(T, p)

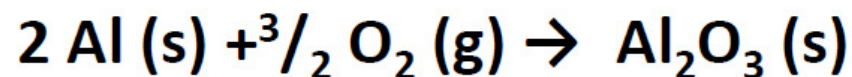
 ΔH_r 

Entalpia estándar de reacción
(25 °C, 1 atm)

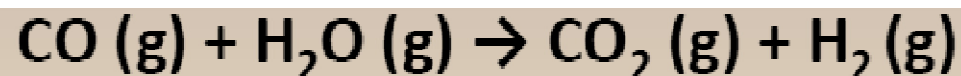
 ΔH_r^0

Entalpia estándar de formación :

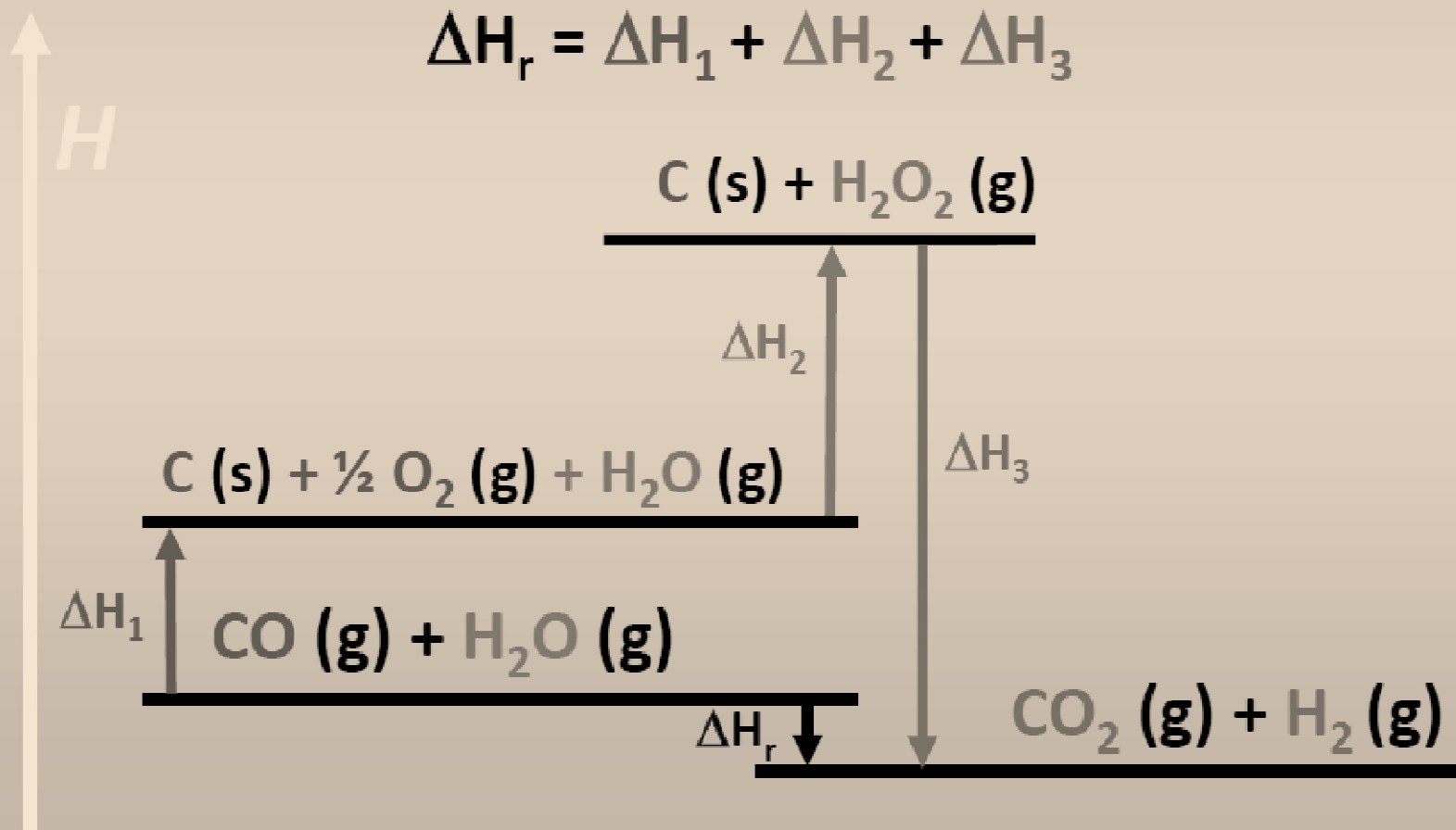
*Entalpía de la reacción de formación
en condiciones estándares*

 ΔH_f^0 

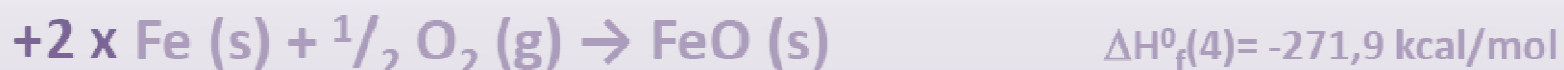
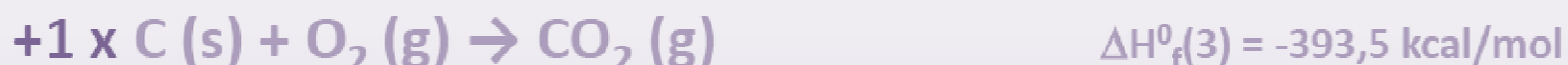
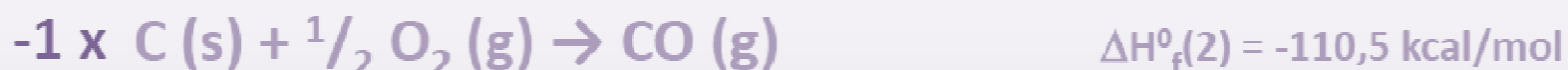
Ley de HESS: "Si una reacción se realiza en varias etapas, el ΔH de la reacción completa será igual a la suma de los cambios de entalpía de las etapas individuales."



$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$



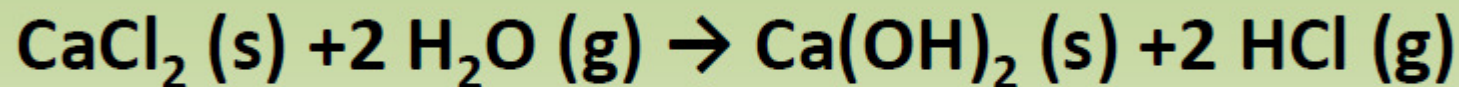
“Etapas individuales” $\leftrightarrow$ reacciones de formación



$$\Delta H_r = -1 \times \Delta H_f^0(1) - 1 \times \Delta H_f^0(2) + 1 \times \Delta H_f^0(3) + 2 \times \Delta H_f^0(4)$$

$$\Delta H_f^0 = -795,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 = -986,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f^0 = -241,82 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 = -92,30 \text{ kJ/mol}$$

¿Cuál es el calor de reacción (1 atm, 25°C)? $\rightarrow \Delta H_r^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0$

$$\Delta H_r^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 \leftarrow \text{Ley de Hess}$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot \Delta H_{f,\text{HCl}}^0 + 1 \cdot \Delta H_{f,\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 - 2 \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - 1 \cdot \Delta H_{f,\text{CaCl}_2}^0$$

$$\Delta H_r^0 = 108,6 \text{ kJ/mol} \rightarrow \text{reacción endotérmica}$$

Examen - 22 de agosto de 2011

PROBLEMA 2

El benceno es el hidrocarburo aromático más simple de fórmula C_6H_6 .

- Escriba la ecuación química balanceada de la combustión del benceno en exceso de oxígeno si todos los productos de la reacción son gases. (0,25 puntos)
- Calcule el calor de combustión de un mol de benceno en las condiciones del apartado a. (0,75 puntos)
- ¿Cuánto calor se genera en la combustión de 6,30 kg de benceno? (0,75 puntos)
- Calcule el calor generado en la combustión de un mol de benceno si en la reacción de combustión se obtiene agua líquida. Explique *cualitativamente* por qué el resultado de este apartado es diferente al del apartado b. (0,75 puntos)

PROBLEMA 2

Cuando un soldador utiliza un soplete de acetileno (C_2H_2), la combustión del acetileno libera el calor necesario para soldar los metales.

- Escriba la ecuación química de combustión del acetileno en exceso de oxígeno considerando que todos los productos de la reacción son gases. (0,25 puntos)
- Calcule el calor de combustión de un mol de acetileno en las condiciones del apartado a. (25 °C, 1 atm) (0,75 puntos)
- ¿Cuánto calor se genera en la combustión de 3,45 kg de acetileno? (25 °C, 1 atm) (0,75 puntos)
- Calcule el calor generado en la combustión de un mol de acetileno si en la reacción de combustión se obtiene agua líquida. Explique *cualitativamente* por qué el resultado de este apartado es diferente al del apartado b. (0,75 puntos)

2º principio de la termodinámica

Clausius

«Es imposible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de energía en forma de calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura».

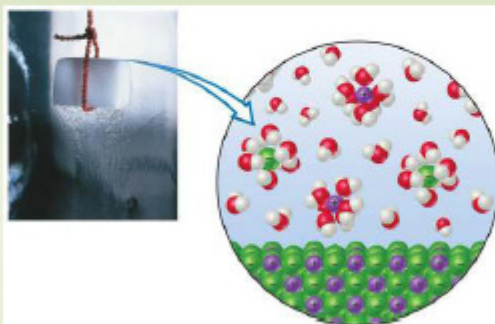
Kelvin-Planck

«Es imposible todo proceso *cíclico* cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente de calor, y la conversión total de éste en trabajo».

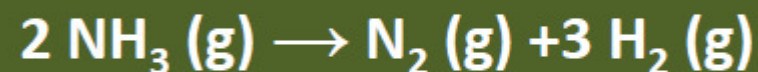
«En un sistema AISLADO la variación de entropía para un proceso espontáneo es positiva ($\Delta S > 0$)».

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

En general, la entropía aumenta ($\Delta S > 0$) cuando...



... se forman líquidos o disoluciones a partir de sólidos.



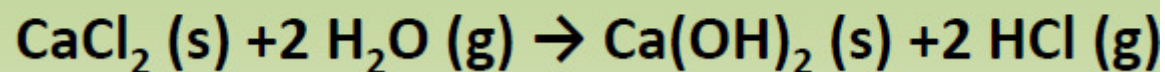
... aumenta el número de moléculas de gas.



... se forman gases a partir de líquidos o sólidos.

$$\Delta H_f^0 = -795,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 = -986,2 \text{ kJ/mol}$$



¿Cuál es el calor de reacción (1 atm, 25°C)? $\rightarrow \Delta H_r^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0$

¿Cuál es el calor de reacción (1 atm, 25°C)? $\rightarrow \Delta H_r^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0$

$$\Delta H_r^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 \leftarrow \text{Ley de Hess}$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot \Delta H_{f,\text{HCl}}^0 + 1 \cdot \Delta H_{f,\text{Ca(OH)}_2}^0 - 2 \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - 1 \cdot \Delta H_{f,\text{CaCl}_2}^0$$

$$\Delta H_r^0 = 108,6 \text{ kJ/mol} \rightarrow \text{reacción endotérmica}$$

¿Es espontánea (1 atm, 25 °C)? $\rightarrow \Delta G_r^0$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$$

$$\Delta H_r^0 = 108,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n \cdot S_f^0$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n \cdot S_f^0 = -25,5 \text{ J/molK}$$

$$1. \Delta G^0_r = \Delta H^0_r - T \cdot \Delta S^0_r = 116,2 \text{ kJ/mol}$$

$$2. \Delta G^0_r = \sum n \cdot \Delta G^0_f = 116,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0_r > 0 \rightarrow \text{reacción no espontánea}$$

8.- ENTROPÍA Y SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

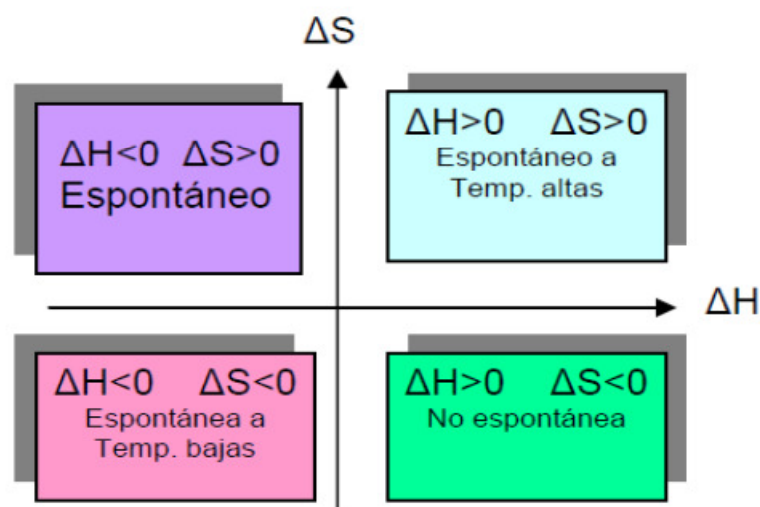
La *entropía* de un sistema físico o químico es una magnitud que mide el grado de desorden del sistema. Su variación en cualquier transformación que experimenta el sistema, solo depende de los estados inicial y final del mismo.

9.- ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

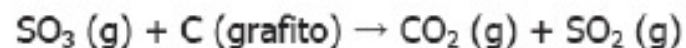
La energía libre de Gibbs permite evaluar la espontaneidad de un proceso sin tener en cuenta la variación de entropía del entorno. Su variación en cualquier transformación solo depende de los estados inicial y final del sistema.

- Si ΔG_r es **negativo**, la reacción es **espontánea**.
- Si ΔG_r es **positiva**, la reacción **no ocurre espontáneamente**. En su lugar, la reacción inversa es espontánea.
- Si ΔG_r es 0, el sistema **está en equilibrio**. No hay tendencia a que se produzca la reacción en ningún sentido.

CRITERIOS DE ESPONTANEIDAD



3. Para la siguiente reacción (requiere ajuste) que transcurre a 25 °C y a 1 atm, indicar la afirmación correcta



- a. Es exotérmica;
- b. No es espontánea;
- c. El calor absorbido en el transcurso de la reacción es 98,4 kJ por mol de SO_2 formado;
- d. Tiene ΔS_r^0 negativo.

25. El calor desprendido a 25 °C y a 1 atm en la siguiente reacción es



- a. 723,7 kJ;
- b. 834,1 kJ;
- c. -723,7 kJ;
- d. 1055,2 kJ.