



QUÍMICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 3

**Primer y Tercer Principio de la Termodinámica.
Equilibrio y espontaneidad**

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

- - -

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Tema 3. Segundo y Tercer Principio Termodinámica

Definiciones del Primer Principio de la Termodinámica
Segundo Principio. Cálculo de variaciones de entropía

Tercer Principio de la Termodinámica

Entropías absolutas

Funciones de Gibbs y Helmholtz. Significado físico

Criterios de espontaneidad y equilibrio

Variación de G con la temperatura y la presión: ecuación

de Gibbs-Helmholtz

Variaciones de entropía y energía de Gibbs estándar en

reacciones químicas



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Principio

La expresión matemática del segundo principio es la **desigualdad de Clausius**:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

- $\delta q/T$ *proceso reversible*
- $\delta q/T$ *proceso espontáneo (irreversible)*
- Unidades (S.I.): **J/K**

Expresión de variaciones de entropía del sistema

- Procesos reversibles**
- Procesos adiabáticos:**
- $dS = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$. *Procesos isoentrópicos*

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

le variaciones de entropía del sistema

os reversibles:

cesos isotérmicos

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta q = \frac{Q}{T}$$

cesos isocóricos:

$$\delta q = nc_v dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_v dT}{T}$$

puede suponer que C_v es independiente de T entre T_1 y T_2 :

$$\Delta S = nc_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

cesos isobáricos:

$$\delta q = nc_p dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p dT}{T}$$

puede suponer que C_p es independiente de T entre T_1 y T_2 :

$$\Delta S = nc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Las variaciones de entropía del sistema

Procesos reversibles

Cambios de fase a T y P constantes:

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

Procesos irreversibles

Imaginemos un proceso reversible entre los mismos estados inicial y final. Puesto que la entropía es una función de estado, su variación será la misma en ambos casos

Relación entre entropía, reversibilidad e irreversibilidad

La entropía total de entropía que ocurre en un proceso, teniendo en cuenta sistema y alrededores, es:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$$

Procesos reversibles: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ ($\Delta S_{\text{sist}} = -\Delta S_{\text{ent}}$)

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Procesos irreversibles:

- 1) proceso adiabático irreversible, sistema cerrado
- 2) proceso irreversible, sistema aislado

En un proceso irreversible podemos tomar el sistema + el entorno como un sistema aislado:

$$\Delta S_{\text{sist} + \text{ent}} \equiv \Delta S_{\text{univ}} > 0 \quad \text{proceso irreversible}$$

Para cualquier proceso: $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$ - La energía no puede crearse ni destruirse, la entropía se puede crear pero no destruir -

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tema 3. Segundo y Tercer Principio Term.

Principio de la Termodinámica

hechos experimentales, como los anteriores, especialmente en los trabajos de principios del S. XIX

“Energía de una sustancia pura, perfectamente cristalizada, tiende a cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto”



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
-- --
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



er la entropía absoluta de una sustancia basta calcular la variación de entropía
o absoluto y la temperatura que se desee. Supongamos el **proceso reversible**
o.

cálculo de la entropía de una sustancia gaseosa a 298 K (N₂, O₂, ...)

$$- S_0^0 = S_{298}^0 = \int_0^{T_f} \frac{c_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{c_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_e} + \int_{T_e}^{298} \frac{c_p(g)dT}{T}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
-- --
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

LADO, en un proceso espontáneo $\Delta S_{univ} > 0 \Rightarrow$ **criterio de espontaneidad**

AISLADO ¿cuál es el criterio de espontaneidad? Definimos dos nuevas
termodinámica:

función de Helmholtz: $A = U - TS$

función de Gibbs: $G = H - TS$

$$d(A - TS) = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV$$



$$dU = TdS - PdV \text{ (proceso reversible, sólo trabajo PV)}$$

$$A = A(T, V)$$



$$d(G - TS) = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

$$G = A(T, P)$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

físico de G y A (proceso reversible)

$$d(U + PV - TS) = dU + d(PV - TS) = TdS + \delta w_{TOT} + PdV + VdP - PdV + \delta w' (\neq P, V) + PdV + VdP - SdT = \delta w' (\neq P, V) - SdT + VdP$$

$$(dG)_{P,T} = \delta w' (\neq P, V)$$

TRABAJO ÚTIL DISTINTO DE P-V

$$d(U - TS) = dU - TdS - SdT = TdS + \delta w_{p,v} + \delta w' - TdS - SdT = \delta w_{TOT} - SdT$$

$$(dA)_T = \delta w_{TOT}$$

FUNCIÓN TRABAJO

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tema 3. Segundo y Tercer Principio Termodinámica

espontaneidad y

procesos que ocurren a T y P ctes, la propiedad adecuada es G :

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS$$

proceso infinitesimal:

constantes y considerando la desigualdad de Clausius:

$$dG = \delta q - TdS \leq 0$$

- $dG = 0$ en equilibrio, T y P constantes
- $dG < 0$ proceso espontáneo, T y P constantes

ción espontánea en un proceso a P y T constantes es en el sentido en el que G disminuya, y se habrá alcanzado el equilibrio cuando $dG = 0$ (cuando G sea mínimo)



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 3. Segundo y Tercer Principio Termodinámica

espontaneidad y

procesos que ocurren a T y V ctes, la propiedad adecuada es A :

$$A \equiv U - TS$$

proceso infinitesimal:

constantes y considerando la desigualdad de Clausius:

$$dA = \delta q - TdS \leq 0$$

- $dA = 0$ en equilibrio, T y V constantes
- $dA < 0$ proceso espontáneo, T y V constantes

ción espontánea en un proceso a T y V constantes es en el sentido en el que A disminuya, y se habrá alcanzado el equilibrio cuando $dA = 0$ (cuando el A sea mínimo)



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

e G con T y P.
Gibbs-Helmholtz

o con la definición de G: $G = U + PV - TS$

proceso infinitesimal:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

e G es una función de estado,
 $G = G(T, P)$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Ecuaciones que nos permiten
calcular las variaciones de G
con T y P



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

e G con T y P.
 ➤ Gibbs-Helmholtz

Conveniente calcular la variación de G con T en términos de entalpía que da:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{G - H}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

$G = H - TS$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T} = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P$$

Derivación de Gibbs-Helmholtz

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Esta ecuación es más útil cuando se aplica a cambios de estado o a reacciones químicas a P constante

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



ormal estándar de reacción

acción con coeficientes estequiométricos v_i , el cambio de entropía es:

$$\Delta S_T^o = \sum_i v_i S_{m,T,i}^o$$

Se puede calcular $\Delta S_{m,298}^o$ a partir de entropías tabuladas $S_{m,298}^o$

ando respecto a T , teniendo en cuenta $(\partial S_i / \partial T)_P = C_{P,i} / T$ e integrando:

$$\Delta S_{T_2}^o - \Delta S_{T_1}^o = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^o}{T} dT$$

e puede calcular ΔS^o a cualquier T si se conoce a 298 K

omo la ec. de Kirchhoff, se aplica sólo si no existe cambio de fase en intervalo de T considerado

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



e Gibbs estándar de reacción

La energía de Gibbs estándar de reacción (mejor, el cambio de energía) ΔG_T^0 de una reacción química es la variación de G que resulta de convertir los coeficientes estequiométricos de moles de los reactivos puros y separados, cada uno en su estado estándar a T , en los productos puros, separados, en sus estados estándar a T

$$\Delta G_T^0 = \sum_i \nu_i G_{m,T,i}^0$$

Para una reacción se forma una sustancia partiendo de sus elementos en sus estados de referencia, ΔG_T^0 es la energía de Gibbs estándar de formación $\Delta G_{f,T}^0$ de la sustancia. Para un elemento en su forma de referencia a la temperatura T , ΔG_T^0 es cero.

$$\Delta G_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,T,i}^0$$

¿Cómo obtener $\Delta G_{f,298}^0$? A partir de los valores tabulados de $\Delta H_{f,298,i}^0$ y $S_{m,298,i}^0$ que $G \equiv H - TS$, y para un proceso isotérmico $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Para calcular ΔG^0 a una temperatura distinta de 298 K usaremos:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70