



Universidad
Politécnica
de Cartagena

TERMOQUÍMICA

Química General





Índice

TERMODINÁMICA QUÍMICA

1. Sistema termodinámico.
2. Energía interna
3. Transferencias de energía.
 - Calor
 - Trabajo de expansión
4. Primer principio de la Termodinámica.
5. Entalpía.
6. Capacidades caloríficas
7. Calor de cambio de estado
8. TERMOQUÍMICA
 - Leyes termoquímicas
 - Entalpía de formación
 - Entalpías de enlace
 - Ley de Kirchoff
 - Combustibles
9. Segundo principio de la Termodinámica.
10. Tercer principio de la Termodinámica.
11. Energía libre de Gibbs.



Termodinámica: **Ciencia que estudia las transferencias energéticas que acompaña a los procesos físicos y químicos**

- Carácter macroscópico (P, T, V)
- Desarrollo independiente de la estructura atómica y molecular
- Termodinámica Química: Termodinámica para el estudio de reacciones químicas.

- Problemas** {
- **Determinar la energía puesta en juego en los procesos químicos.**
 - **Determinar las condiciones de reversibilidad y espontaneidad**
 - **Rendimiento de los procesos químicos**



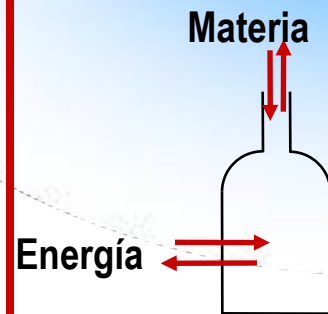
➤ Sistema termodinámico

• **Definición:** parte del universo objeto de nuestro estudio

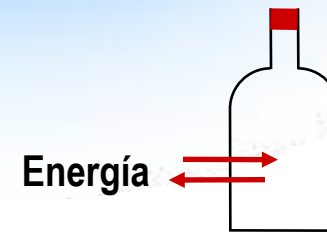
Sistema

Alrededores
Entorno
Medio ambiente

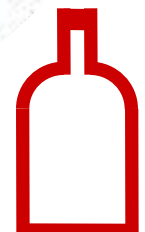
• **Clasificación:**
según la permeabilidad de las paredes que separan el sistema de los alrededores



**Sistema
abierto**



**Sistema
cerrado**



**Sistema
aislado**



➤ Propiedades termodinámicas

La descripción de un sistema se realiza especificando los valores de un conjunto de magnitudes físicas.

Las **FUNCIONES DE ESTADO** definen

Magnitudes físicas
 n, V, P o T

Estado del sistema

Ecuación de estado
 $F(P, V, T, n) = 0$
Ejemplo: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

- Clasificación
- Variables extensivas: V, n, m
 - Variables intensivas: T, P , concentración

Las variables **extensivas** se pueden transformar en **intensivas** dividiendo por la cantidad de materia (masa o número de moles del sistema)

$V/m = V$ específico

$V/n = V$ molar



➤ Equilibrio Termodinámico

- **Equilibrio mecánico**: las propiedades mecánicas del sistema han de ser uniformes y a la vez constantes (P).
- **Equilibrio químico**: la composición química del sistema permanecerá constante con el tiempo.
- **Equilibrio térmico**: la temperatura del sistema y de los alrededores ha de ser prácticamente la misma.

➤ Procesos termodinámicos

Consideremos un sistema termodinámico en equilibrio, si experimenta una perturbación en una o todas las variables termodinámicas que definen su estado, el sistema sufrirá un **PROCESO** que le llevará a una nueva situación de equilibrio.





➤ Procesos termodinámicos

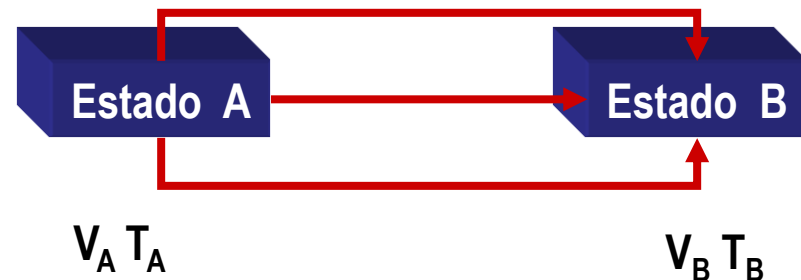
• Clasificación

- Procesos isotérmicos ($T = \text{cte}$)
- Procesos isobáricos ($P = \text{cte}$)
- Procesos isócoros ($V = \text{cte}$)
- Procesos adiabáticos ($Q = \text{cte}$)

➤ Funciones de estado

Propiedad o variable del sistema en equilibrio que define el estado en que el sistema se encuentra.

La variación que experimenta una función de estado cuando el sistema sigue un proceso termodinámico, depende exclusivamente de los estados inicial y final del sistema y no del camino seguido.



$$\Delta V = V_B - V_A$$
$$\Delta T = T_B - T_A$$



Podemos clasificar los distintos tipos de energías en:

Energía cinética → Debida a que el sistema está en movimiento.

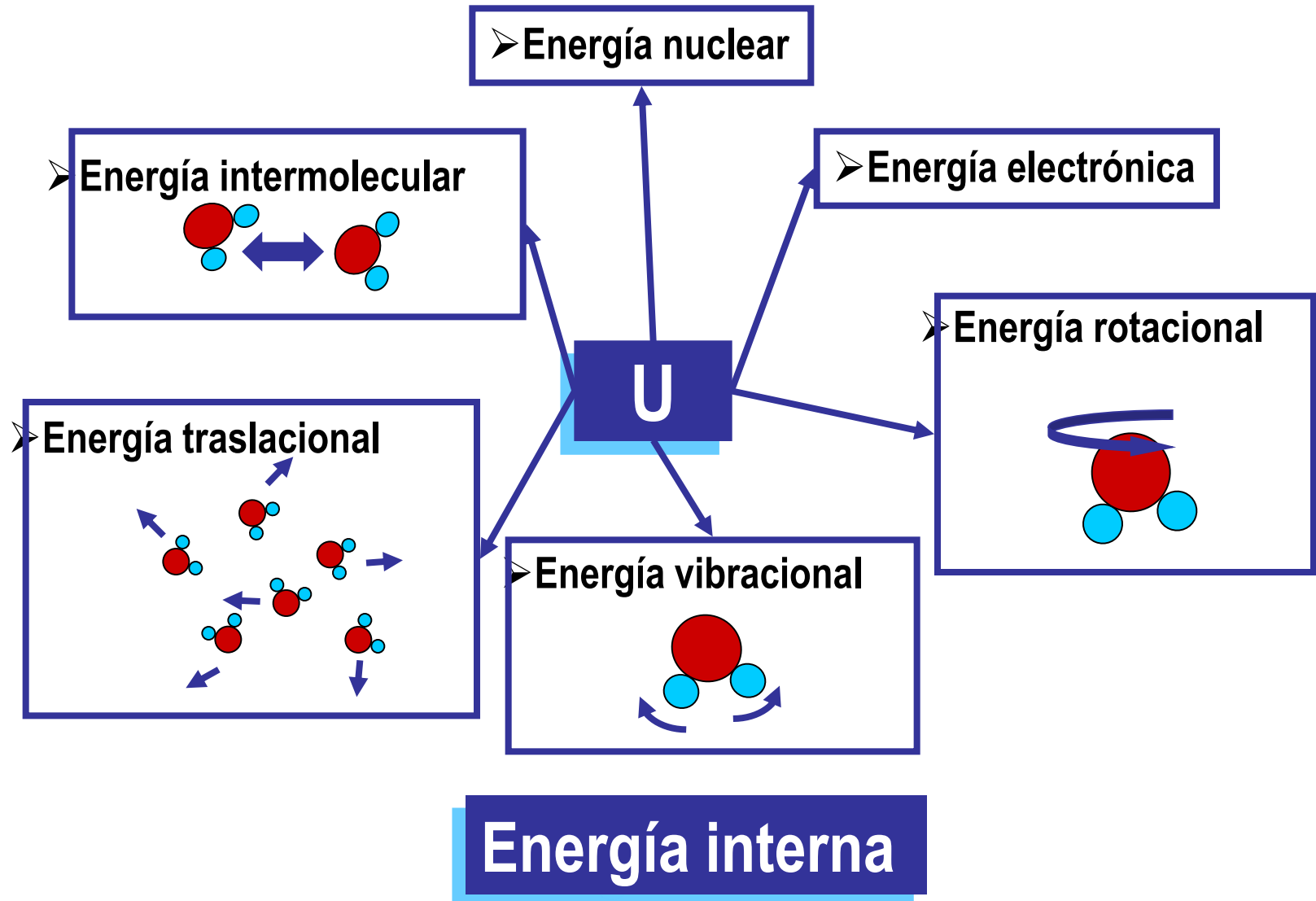
Energía potencial → Debida a que el sistema está inmerso en un campo de fuerzas (gravitatorio, eléctrico, elástico,...)

Energía interna (U) → Es la suma de todas las energías de las partículas que componen el sistema en estudio.

Incluye:

- Ec de traslación de las moléculas, átomos o iones
- E de vibración de las moléculas
- E de rotación de las moléculas
- E de vibración de los componentes de los cristales
- E de movimiento electrónico
- E nuclear,...

Generalmente, en Termodinámica se estudian sistemas sin cambio en energía mecánica (E_c y E_p) → Cualquier cambio de energía será sólo ΔU .



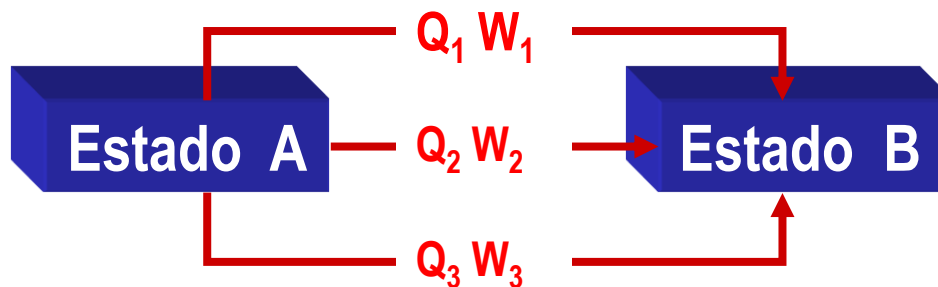


Para **sistemas cerrados** → Formas de intercambiar energía entre el sistema y los alrededores → en forma de calor o de trabajo.

CALOR Y TRABAJO

Son formas de transferencia de la energía entre el sistema y los alrededores que modifican la energía interna del sistema.

Calor y trabajo NO son funciones de estado



$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

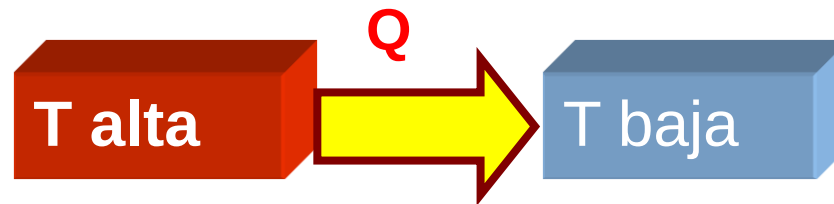
~~$$\Delta Q = Q_B - Q_A$$~~

~~$$\Delta W = W_B - W_A$$~~



Calor (Q) → Energía que se intercambia como resultado de una diferencia de temperatura.

Las moléculas del cuerpo más caliente ceden energía cinética, a través de colisiones, a las del cuerpo más frío.



Cuando un cuerpo recibe calor, ese calor se suele emplear en aumentar su temperatura, pero también se puede producir un cambio de estado o una reacción química (por ejemplo, combustión)

Cambio de estado



Calor de cambio de estado

Aumento de temperatura



Capacidades caloríficas

Reacción química



Termoquímica



Trabajo (W) → Estudiamos el trabajo de expansión de un gas.

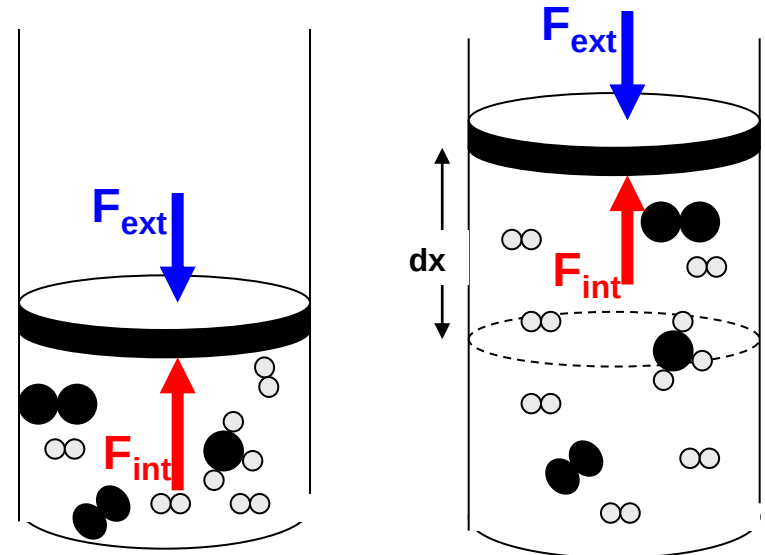
El trabajo es una energía que se intercambia como consecuencia de una diferencia de presiones entre el sistema y los alrededores.

$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot dV$$

La expansión se realiza venciendo una presión exterior:

$$dW = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

(en una expansión $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$)



Para desplazamientos no infinitesimales:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV$$

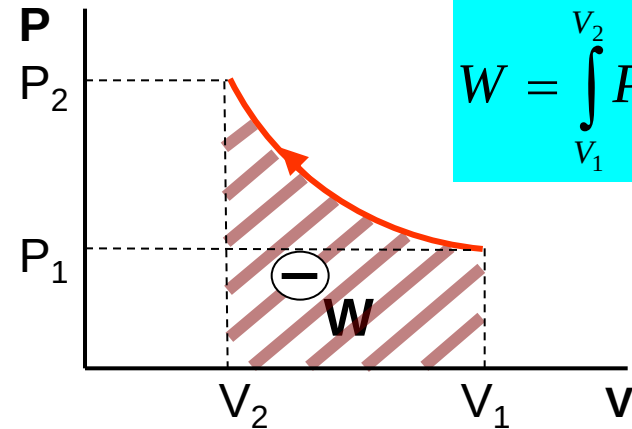
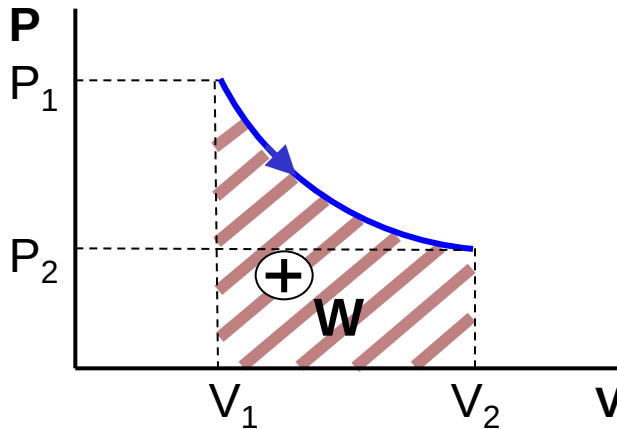


Representaciones $P_{\text{ext}}-V$

→ El trabajo se calcula como área bajo la curva.

→ Expansión: Área + → $W +$

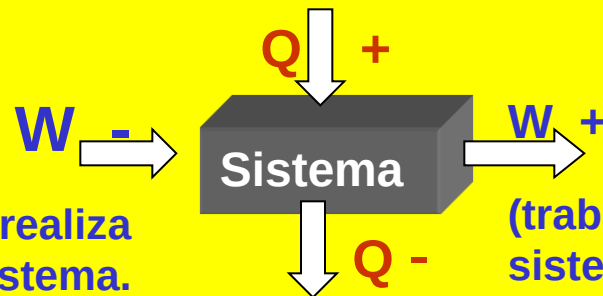
→ Compresión: Área - → $W -$



$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV$$

CRITERIO DE SIGNOS

(trabajo que se realiza sobre el sistema. Compresión)



(trabajo que realiza el sistema. Expansión)



PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Supongamos un sistema cerrado, en reposo y sin cambio de energía potencial:



$$\Delta U = U_B - U_A$$

ΔU

→ Si el sistema recibe calor del exterior, su energía interna se ve incrementada en la cantidad de calor recibida:

$$\Delta U = U_B - U_A = q$$

→ Si el sistema realiza un trabajo, éste será a costa de perder una cantidad equivalente de energía interna:

$$U_A - U_B = -\Delta U = w \rightarrow \Delta U = -w$$

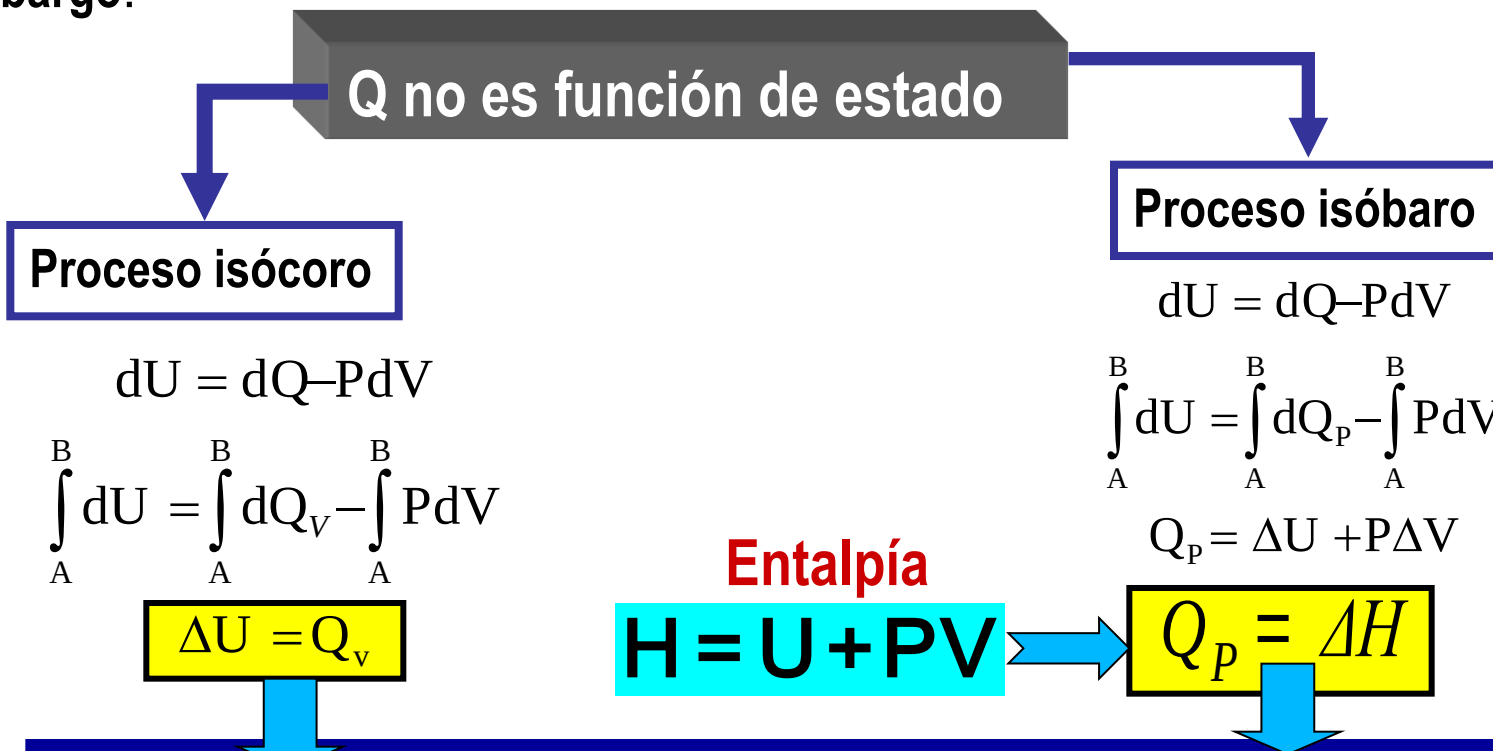
Primer principio de la Termodinámica

$$\Delta U_{\text{stma}} = Q - W$$

La energía interna de un sistema cerrado es una función de estado extensiva que en cualquier proceso experimenta una variación igual al calor neto absorbido por el sistema menos el trabajo neto realizado por éste.



Desde el punto de vista químico el Q absorbido o desprendido como consecuencia de una reacción química, es una magnitud de máximo interés. Sin embargo:



Estas diferencias entre Q_p y Q_v se notan cuando se trabaja con gases

→ Para gases: $\Delta U \neq \Delta H$

→ Para sólidos y líquidos: $\Delta U \approx \Delta H$



Diferencia entre Q_v (ΔU) y Q_p (ΔH) en reacciones químicas

En reacciones químicas, $Q_v \neq Q_p$ cuando cambia el número de moles gaseosos al pasar de reactivos a productos.

Ejemplo:

Para la descomposición de un mol de MgCO_3 mediante la reacción:



se absorben 26 Kcal a la temperatura de 900 K y 1 atm. de presión.

Calcule la variación de energía interna y de entalpía sabiendo que el volumen molar del MgCO_3 es 28 ml y el del MgO es 11 ml.



CAPACIDADES CALORÍFICAS

Las capacidades caloríficas nos dan la cantidad de calor que hace falta para modificar la T de una sustancia.

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Q no es
función de
estado

Volumen
constante

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

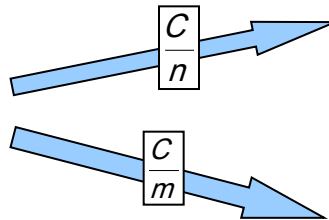
Presión
constante

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

- Medición experimental
- Varían con la temperatura

$$\frac{C_P}{C_V} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots$$

Capacidades
caloríficas
intensivas



• Capacidad calorífica molar $\overline{C_P}$ $\overline{C_V}$
Q necesario para elevar la temperatura en 1°C a un **mol** de sustancia.

• Calor específico (C_e)
Q necesario para elevar la temperatura en 1°C a un **gramo** de sustancia.

$$1 \text{ caloría} = 4,184 \text{ J}$$



CAPACIDADES CALORÍFICAS

$$\bar{C}_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = n \cdot \bar{C}_V dT$$

$$\int_A^B dU = n \cdot \int_A^B \bar{C}_V dT$$

$$\Delta U = Q_V = n \cdot \int_A^B \bar{C}_V dT$$

$$\Delta U = n \cdot \bar{C}_V \cdot \Delta T$$

➤ Líquidos y sólidos

$$\bar{C}_P \approx \bar{C}_V$$

Relación entre $\bar{C}_P$ y $\bar{C}_V$

Relación de Mayer

$$\bar{C}_P = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT} \Rightarrow dH = n \cdot \bar{C}_P dT$$

$$\int_A^B dH = n \cdot \int_A^B \bar{C}_P dT$$

$$\Delta H = Q_P = n \cdot \int_A^B \bar{C}_P dT$$

$$\Delta H = n \cdot \bar{C}_P \cdot \Delta T$$

➤ Gases → cumplen $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$H = U + P \cdot V$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(P \cdot V)}{dT}$$

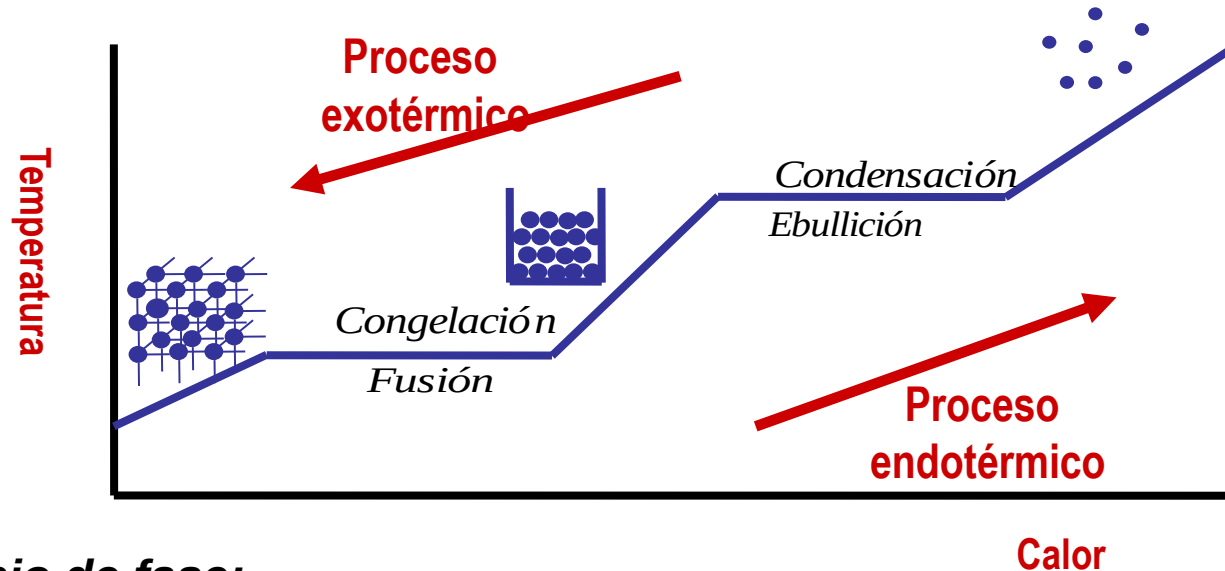
$$C_P = C_V + \frac{d(n \cdot R \cdot T)}{dT}$$

$$C_P = C_V + n \cdot R$$

$$\bar{C}_P = \bar{C}_V + R$$

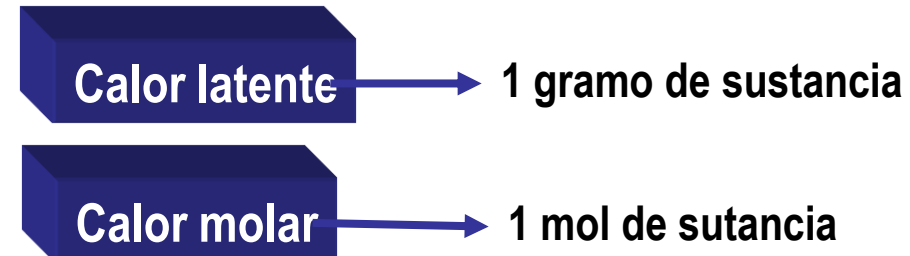


Intercambios de calor en los cambios de fase.



Cambio de fase:

La energía que se aporta al sistema en forma de calor es empleada por las moléculas para romper las interacciones moleculares entre ellas (cambio de fase) y no para que aumente su energía cinética (aumento de temperatura)



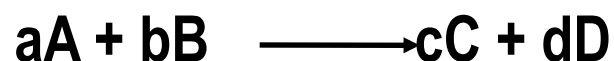


Calor de reacción

Calor intercambiado en una reacción química al transformarse los reactivos en productos.

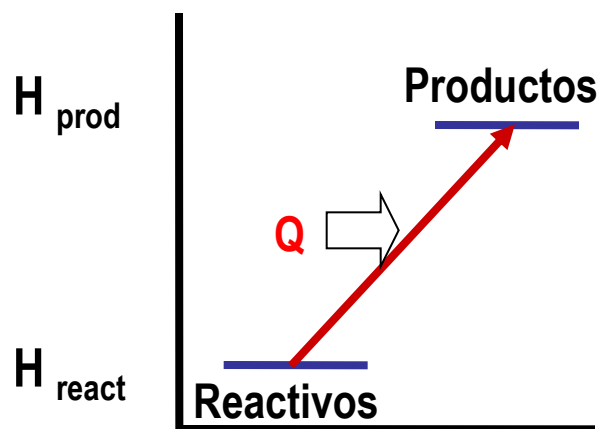
Calor a V constante $Q_V = \Delta U$

Calor a P constante $Q_P = \Delta H$



$$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

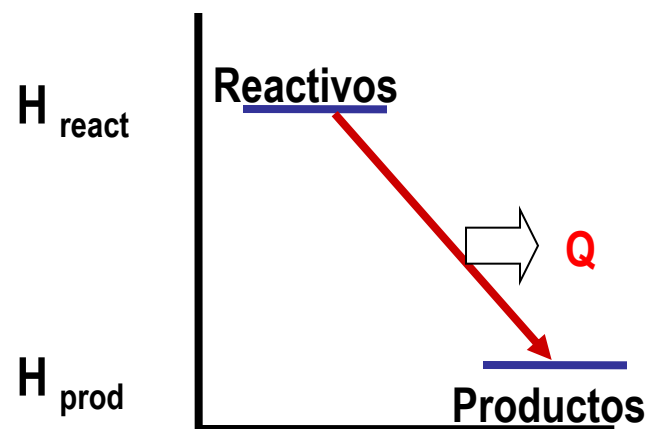
+ usual



Sentido de la reacción

Reacción endotérmica

$$\Delta H > 0$$



Sentido de la reacción

Reacción exotérmica

$$\Delta H < 0$$



Al hablar del calor de reacción se ha de especificar:

➤ Presión

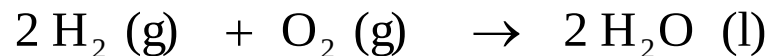
Estado normal o estándar → sustancia pura
 $P=1 \text{ bar} \sim 1 \text{ atm.}$

Calor estándar → ΔH° (react. y prod. a 1 bar)

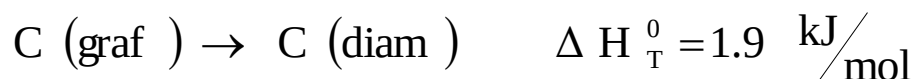
➤ Temperatura

Generalmente, en la bibliografía se dan los calores de reacción a **298 K** (25°C).

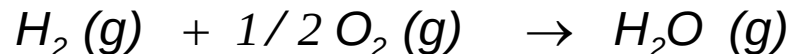
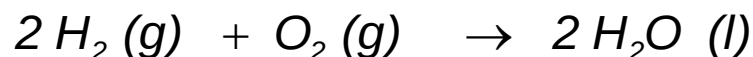
➤ Estado de cada especie química



➤ En sólidos, la forma cristalina



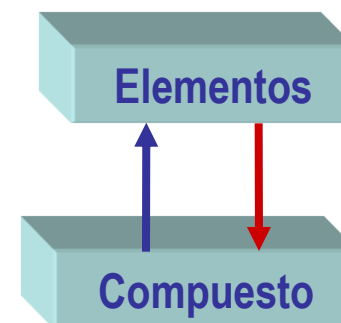
➤ La estequiometría de la reacción



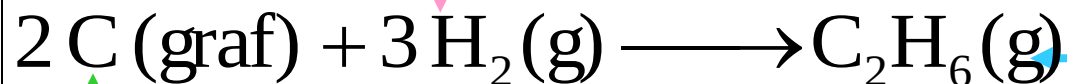
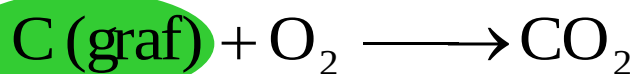
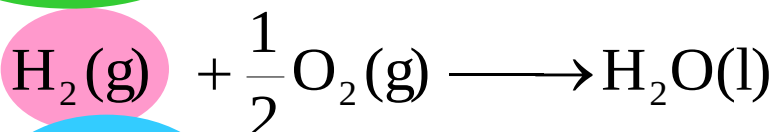
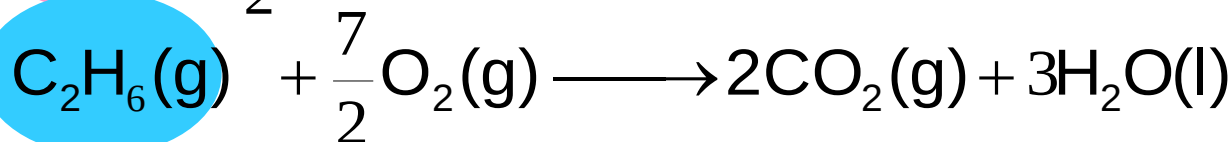


Las dos leyes son consecuencia de que U y H sean funciones de estado.

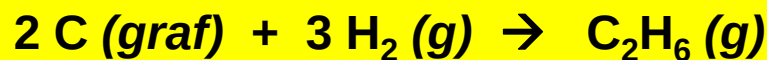
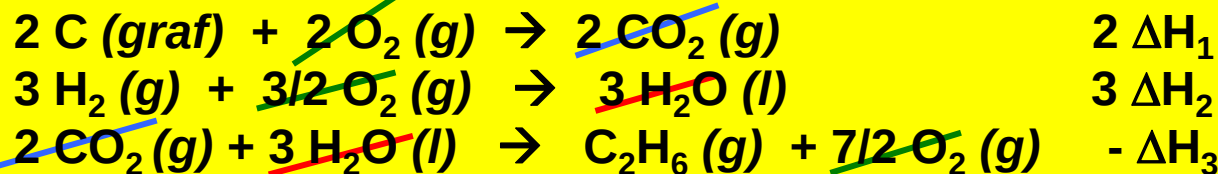
Ley de Lavoisier-Laplace (1780) La cantidad de energía que se ha de suministrar a un determinado compuesto para descomponerlo en sus elementos, es igual a la energía que se desprende cuando se forma el mismo compuesto a partir de los mismos elemento.



Ley de Hess (1840) Una entalpía de reacción es la suma de las entalpías de cualquier secuencia de reacciones, en las mismas condiciones de T y P , en que puede dividirse la reacción global.

**Ley de Hess** $\Delta H?$  ΔH_1  ΔH_2  ΔH_3 $\times(-1)$

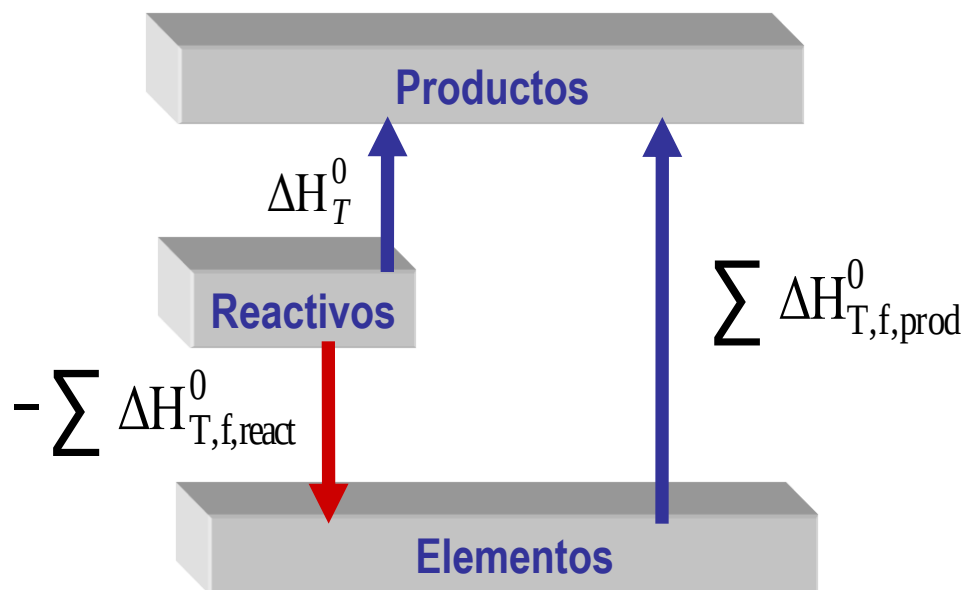
Según este gráfico, la reacción inicial se puede obtener sumando esas tres reacciones de la siguiente forma:



$$\Delta H = 2 \Delta H_1 + 3 \Delta H_2 - \Delta H_3$$



La entalpía o calor normal de formación de una sustancia a la temperatura T , $\Delta H_{T,f}^0$, es el cambio de entalpía normal para el proceso de formación de un mol de sustancia en su estado normal a la temperatura T , a partir de sus elementos separados encontrándose cada uno de ellos en sus formas de referencia a la temperatura T .



Estado de referencia de un elemento → La fase termodinámicamente más estable en que se encuentra el elemento a la presión estándar (1 bar)

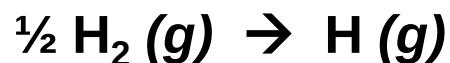
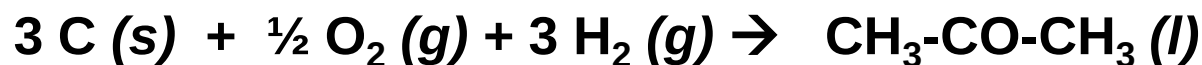
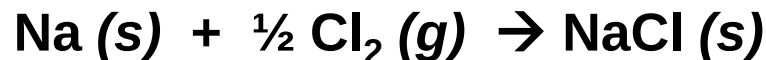
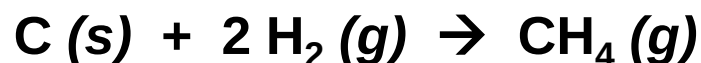
C → grafito
H → H₂ (gas)
N → N₂ (gas)
Na → metal sólido
Hg → metal líquido

$$\Delta H_T^0 = \sum_{\text{productos}} (\Delta H_{T,f}^0) - \sum_{\text{reactivos}} (\Delta H_{T,f}^0)$$



- Las entalpías normales de formación están tabuladas en muchos libros de Química, Termodinámica, Química Física. Generalmente se dan para la temperatura de 25°C.
- En la mayoría de los casos, la forma de sintetizar un compuesto es distinta de la reacción de formación.
- Muchas veces una reacción de formación no se puede producir y hemos de recurrir a la ley de Hess para calcular el calor de formación normal de una sustancia.

Ejemplos de
reacciones
de formación

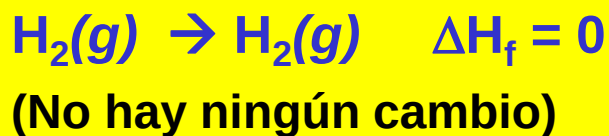




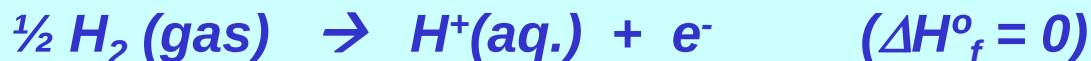
Entalpías de formación.

Casos particulares:

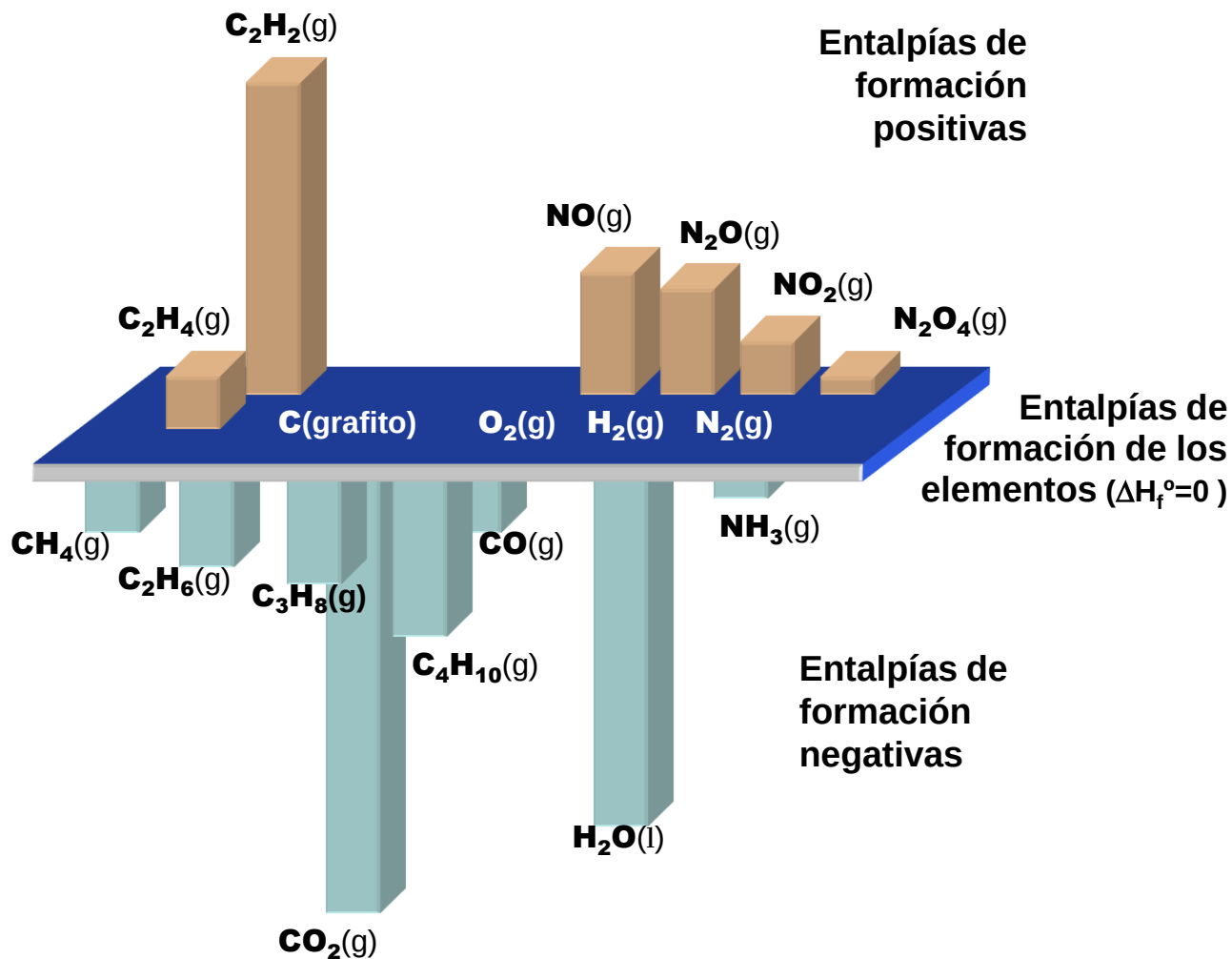
Elementos neutros en su estado de referencia → Su entalpía de formación es cero, por definición.

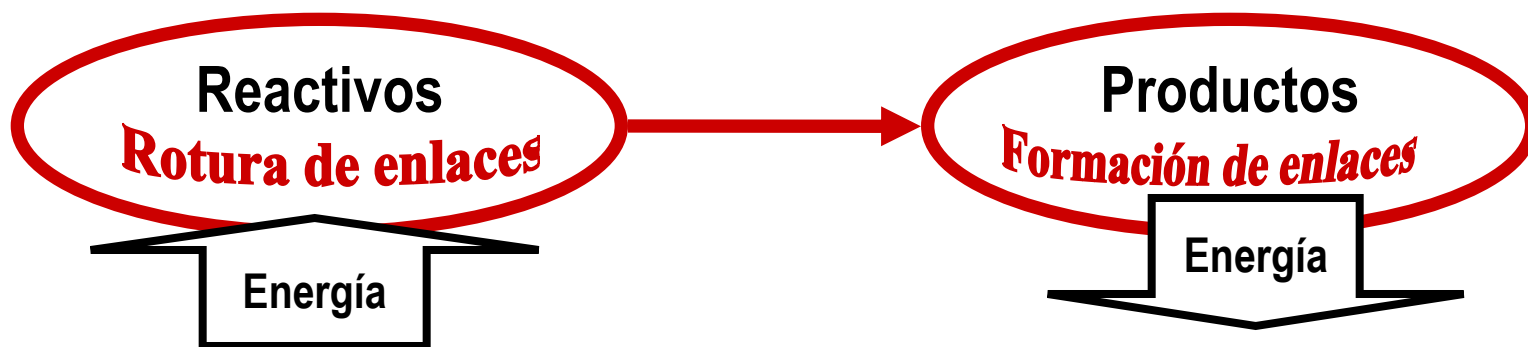


Iones → No se pueden aislar los iones → Hemos de tomar una especie de referencia a partir de la cual calcularemos todas las demás entalpías. Especie de referencia → ion hidrógeno hidratado $\text{H}^+(\text{aq.})$



Por combinación con H^+ obtendremos las entalpías de formación de los demás iones: $\text{Na}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq.}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq.}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{gas})$





La energía de enlace es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces de una sustancia covalente en fase gaseosa, para formar átomos en fase gaseosa, a temperatura y presión constante.

$$\Delta H_T^0 = \sum \Delta H_{T, \text{rotos}}^0 - \sum \Delta H_{T, \text{form}}^0$$

Ley de Kirchoff

Entalpía. Ley de Kirchoff.

ΔH^0 tabulados a $T_1 = 25^0 \text{ C}$

Ley de Kirchoff

¿ ΔH^0 a T_2 ?

Para una reacción muy simple: $A \rightarrow B$

$$\Delta H = H_B - H_A$$

C_p

Derivando con respecto a la temperatura:

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH_B}{dT} \right)_P - \left(\frac{dH_A}{dT} \right)_P$$

Integrando:

$$\Delta H^{T_2} = \Delta H^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left\{ \sum n \cdot C_p(\text{productos}) - \sum n' \cdot C_p(\text{reactivos}) \right\} dT$$

Ley de
Kirchoff

Ejemplo:



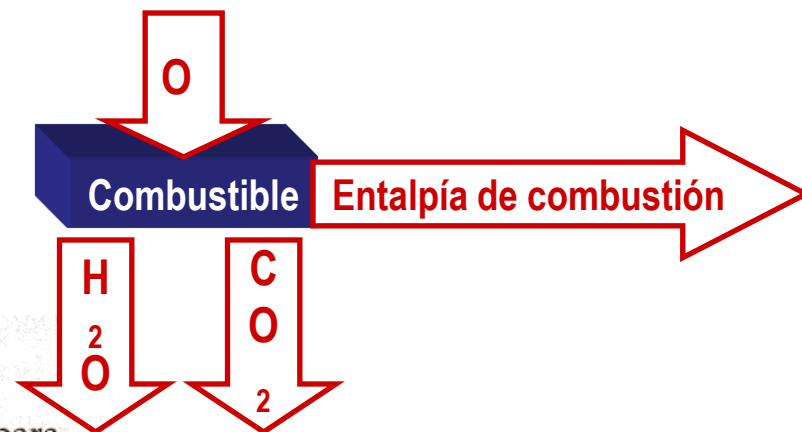
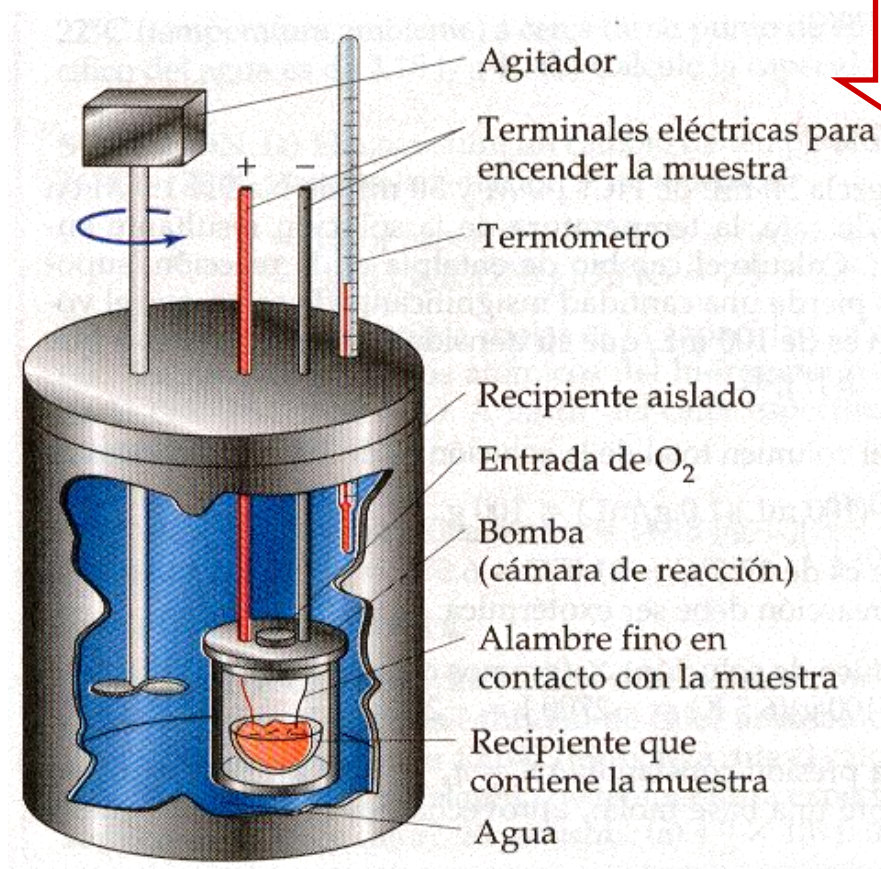
$$\Delta H^{T_2} = \Delta H^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \{ C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{O}_2) \} dT$$

Generalmente, ΔH viene en kJ o kcal, mientras que C_p viene en Julios o calorías $\rightarrow$ para sumarlos hay que transformar las unidades

Si las C_p se mantienen constantes en el intervalo de temperatura, pueden salir fuera de la integral y quedarán multiplicadas por un incremento de temperatura. En caso contrario, habrá que escribir la expresión para C_p y resolver la integral.



• Reacción de combustión



• Bombas calorimétricas

- Miden el calor de combustión a volumen constante
- Miden el poder calorífico superior (hasta agua líquida)

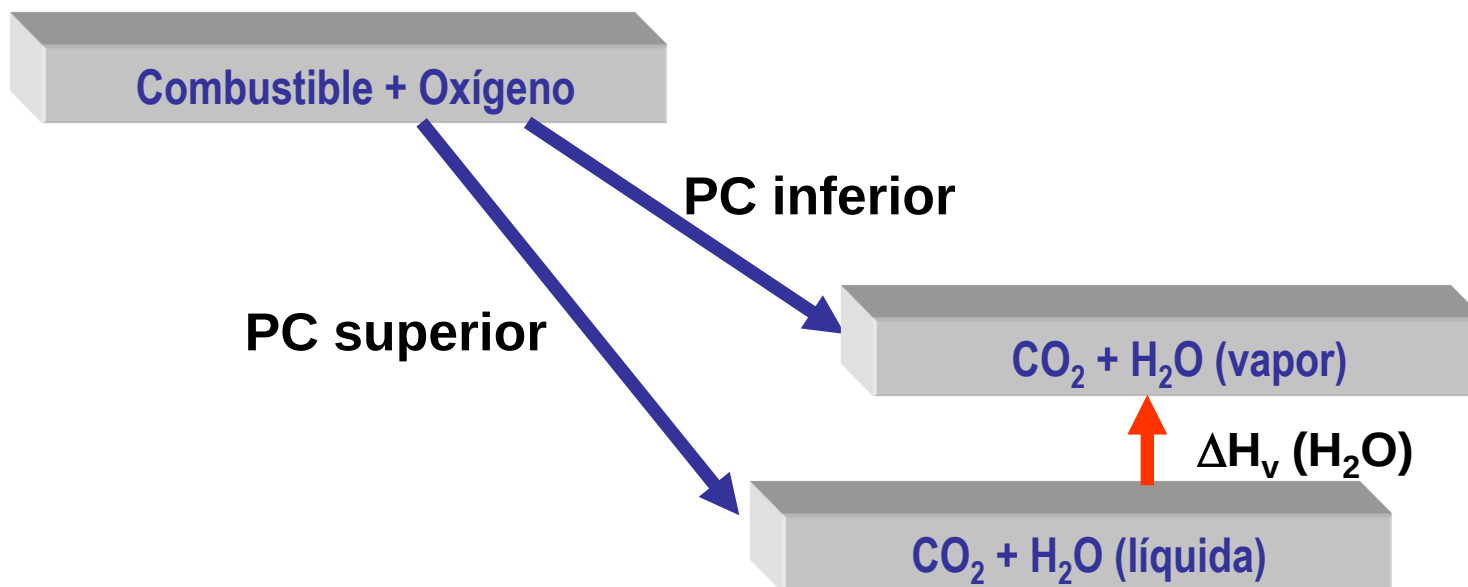


• Poder calorífico

Entalpía de combustión referida
a unidad de masa o volumen

PC superior $\longrightarrow$ $\text{H}_2\text{O (l)}$

PC inferior $\longrightarrow$ $\text{H}_2\text{O (g)}$





Reacción	ΔH_c (kJ/mol)	ΔH_c (kJ/g)
$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	-242	-121
$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(g)$	-802	-50
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-394	-33
$C_2H_2(l) + 5/2 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(g)$	-1256	-48
$CH_3OH(g) + 3/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(g)$	-676	-21
$C_2H_5OH(l) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(g)$	-1235	-27
$C_6H_6(l) + 15/2 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 3 H_2O(g)$	-3135	-40
$C_8H_{18}(l, i\text{-octano}) + 25/2 O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 9 H_2O(g)$	-5456	-48
Petróleo (Gasóleo calefacción)		-44
Gasolina		-48
Queroseno (Gasóleo diesel)		-48
Carbón		-28
Madera (seca)		-25

Calores de combustión de algunos combustibles



A la vista de la tabla,

Cuando los combustibles se queman el carbono se convierte en CO_2 y el hidrógeno en H_2O . Como ambos compuestos tienen entalpías de formación elevadas y negativas, cuanto mayor sea el porcentaje de carbono e hidrógeno en un combustible, mayor será su valor energético.

Los alcoholes están parcialmente oxidados, por lo que tienen menor poder calorífico.

A menor relación molar C/H, mayores ventajas presenta un combustible, ya que:

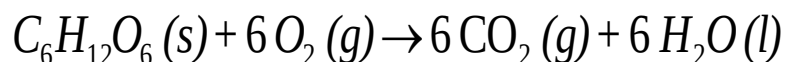
- Tiene mayor poder calorífico**
- Desprende menos CO_2 , contribuyendo menos al efecto**

invernadero



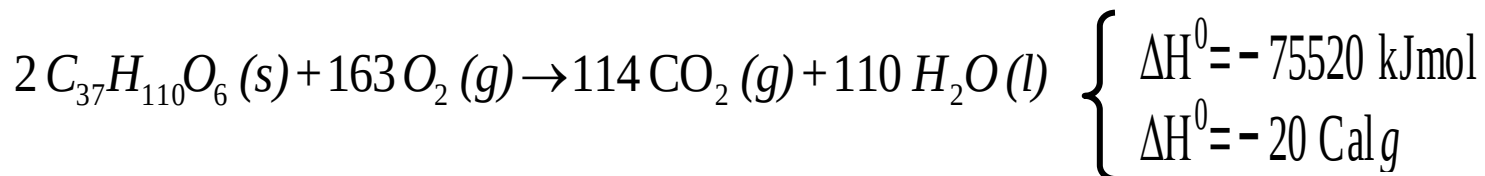
1 Caloría alimentaria (Cal) = 1 kcal = 4.184 kJ

• **Carbohidratos** → **Glucosa**

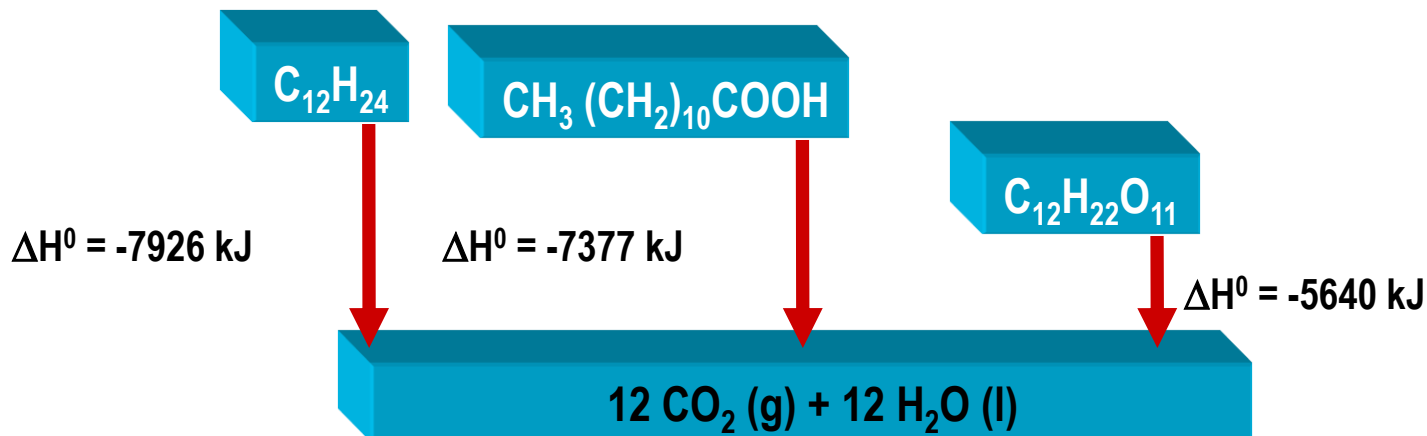


$$\begin{cases} \Delta H^0 = -2816 \text{ kJmol} \\ \Delta H^0 = -4 \text{ Cal g} \end{cases}$$

• **Grasas**

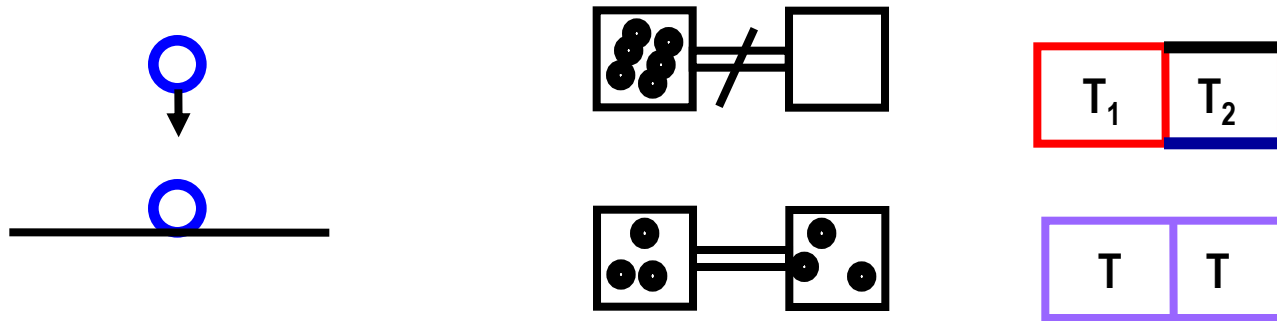


• **Proteínas** → Moléculas más complicadas. Función estructural además de energética



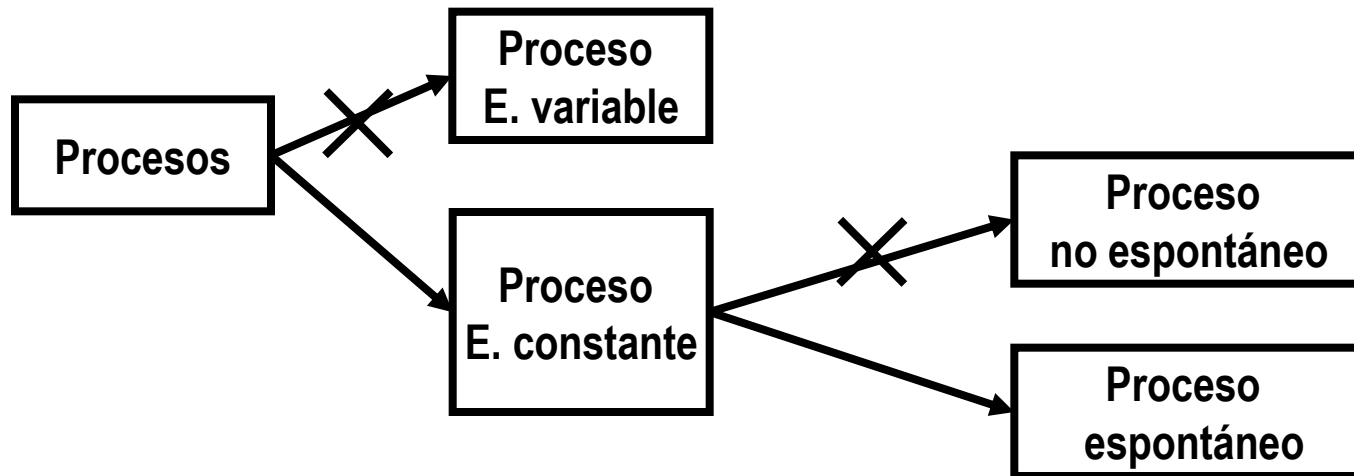


✓ El primer principio de la Termodinámica surge a partir de la evidencia experimental de que en la Naturaleza solo se producen procesos en los que la E se conserva.



✓ Sin embargo también son perfectamente compatibles con dicho principio los procesos contrarios.

✓ Los procesos en la Naturaleza ocurren en una dirección determinada y no en la contraria, es lo que denominamos procesos espontáneos.



Primer
principio

Segundo
principio



ENTROPÍA

- Definición

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

**Sistema cerrado,
proc. reversible**

- ✓ Entropía proviene de la palabra griega *trope*, que significa transformación.
- ✓ Será esta función la que nos indique la direccionalidad de los procesos que ocurren en la Naturaleza.
- ✓ Es la medida del grado de desorden de un sistema.

Variación infinitesimal de entropía:

$$dS^{\text{stma}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Variación total de la entropía:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{.1}^{.2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$



2º Principio de la Termodinámica

✓ La entropía de un sistema y sus alrededores es una función de estado que se mantiene constante en un proceso reversible y que aumenta en un proceso irreversible o espontáneo.

$$\Delta S_{Univ} \geq 0 \quad \begin{array}{l} >0 \text{ Proceso irreversible} \\ =0 \text{ Proceso reversible} \end{array}$$

IMPORTANTE → Hay que tener en cuenta a los alrededores!

Proceso reversible



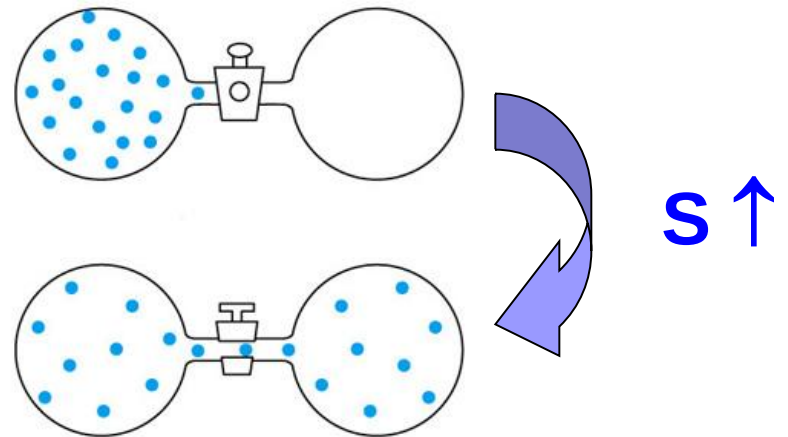
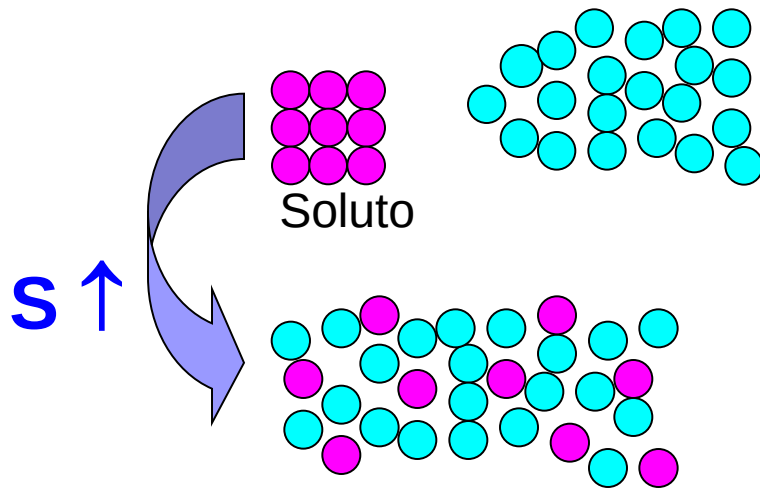
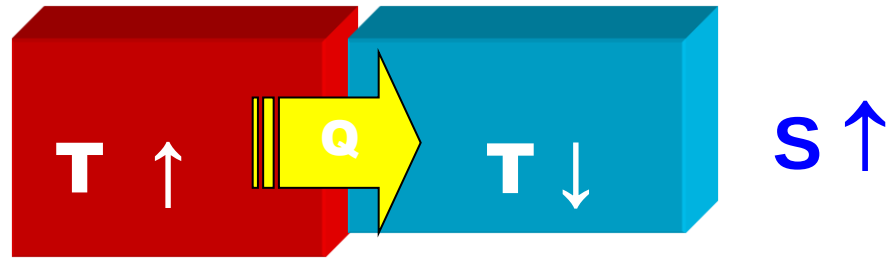
$$\Delta S_{stma} + \Delta S_{alrededores} = 0$$

Proceso espontáneo



$$\Delta S_{stma} + \Delta S_{alrededores} > 0$$

✓ Los sistemas aislados evolucionan mientras S pueda crecer y dejan de evolucionar cuando se alcanza un valor máximo. En ese momento el sistema habrá alcanzado un estado de equilibrio termodinámico.





CÁLCULOS DE ENTROPÍA (sistema)

UNIDADES → La entropía es Calor/T

Julio/K ó Julio/°C
(Clausius)

Caloría/K ó
Caloría/°C

➤ ΔS para cambio de temperatura

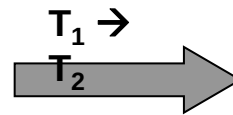
Calor de aumento de temperatura



$$\begin{cases} dq_p = n \cdot C_p \cdot dT \\ dq_v = n \cdot C_v \cdot dT \\ dq = m \cdot C_e \cdot dT \end{cases}$$

-Cambio de entropía, por ejemplo, a presión constante:

$$dS_{stma} = \frac{dq_p}{T_{stma}} = \frac{n \cdot C_p \cdot dT}{T_{stma}}$$



$$\Delta S_{stma} = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T_{stma}} \cdot dT$$

- A volumen constante:



$$\Delta S_{stma} = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T_{stma}} \cdot dT$$

-Si nos dan un calor específico C_e :



$$\Delta S_{stma} = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_e}{T_{stma}} \cdot dT$$



CÁLCULOS DE ENTROPÍA (sistema)

➤ ΔS para cambio de estado

Calor de cambio de estado



$$\begin{cases} Q = n \cdot \Delta H_{\text{cambio}} \\ Q = m \cdot C_L \end{cases}$$

Cambio de entropía:

$$\Delta S_{\text{stma}} = \int \frac{dq}{T_{\text{stma}}} = \frac{Q_{\text{cambio}}}{T_{\text{cambio}}}$$

$T = \text{cte}$



$$\begin{cases} \Delta S_{\text{stma}} = n \cdot \Delta H_{\text{cambio}} / T_{\text{cambio}} \\ \Delta S_{\text{stma}} = m \cdot C_L / T_{\text{cambio}} \end{cases}$$

➤ ΔS para reacción química

$$\Delta S_T^0(\text{reacción}) = \sum_{\text{productos}} (S_T^0) - \sum_{\text{reactivos}} S_T^0$$

Las entropías molares de las sustancias están tabuladas



Lo más habitual es trabajar en sistemas cerrados y no aislados, así que el sistema intercambia Q con los alrededores.

➤ ΔS para alrededores

- Los alrededores sufrirán un cambio de entropía siempre el sistema intercambie calor con el exterior.
- Al recibir calor aumentan su entropía y al ceder calor, la disminuyen.
- Los alrededores suelen ser muy grandes $\rightarrow$ el intercambio de calor no supone variación de la T^{alr}

$$\Delta S^{\text{alr}} = \int \frac{dq^{\text{alr}}}{T^{\text{alr}}} \xrightarrow{T=\text{cte}} \Delta S^{\text{alr}} = \frac{q^{\text{alr}}}{T^{\text{alr}}} = -\frac{q^{\text{stma}}}{T^{\text{alr}}}$$

Segundo Principio:

$$\boxed{dS_{\text{stma}} + dS_{\text{alrededores}} \geq 0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{dS_{\text{sist}} \geq \frac{dQ_{\text{sist}}}{T}}$$

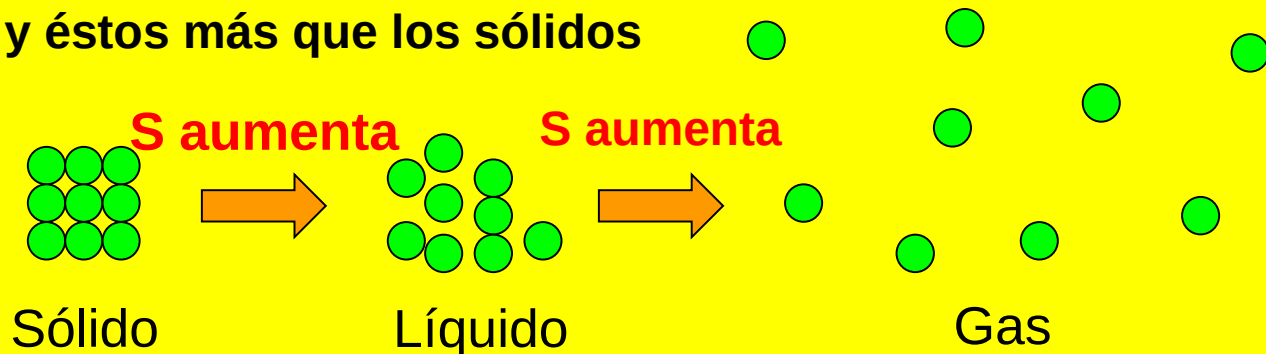
**Desigualdad
de Clausius**



INTERPRETACIÓN MICROSCÓPICA DE LA ENTROPÍA

- Función de estado asociada al desorden.
- Es una medida del número de estados microscópicos compatibles con un estado macroscópico particular.
- Ejemplo: **baraja ordenada** → 1 solo ordenamiento (1 microestado)
baraja desordenada → muchos ordenamientos posibles (muchos microestados)

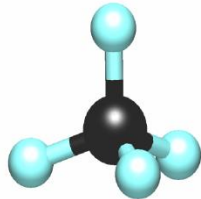
Los gases tienen más entropía que los líquidos, y éstos más que los sólidos





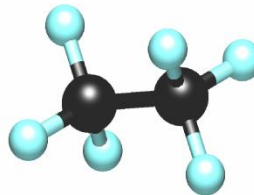
INTERPRETACIÓN MICROSCÓPICA DE LA ENTROPÍA

- Cuanto más complejas sean las moléculas (mayor n° de átomos presentes), mayores serán las entropías molares de las sustancias.



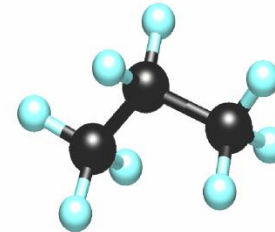
Metano (CH_4)

$S^\circ = 186,3 \text{ J/mol K}$



Etano (C_2H_6)

$S^\circ = 229,6 \text{ J/mol K}$



Propano (C_3H_8)

$S^\circ = 270,3 \text{ J/mol K}$

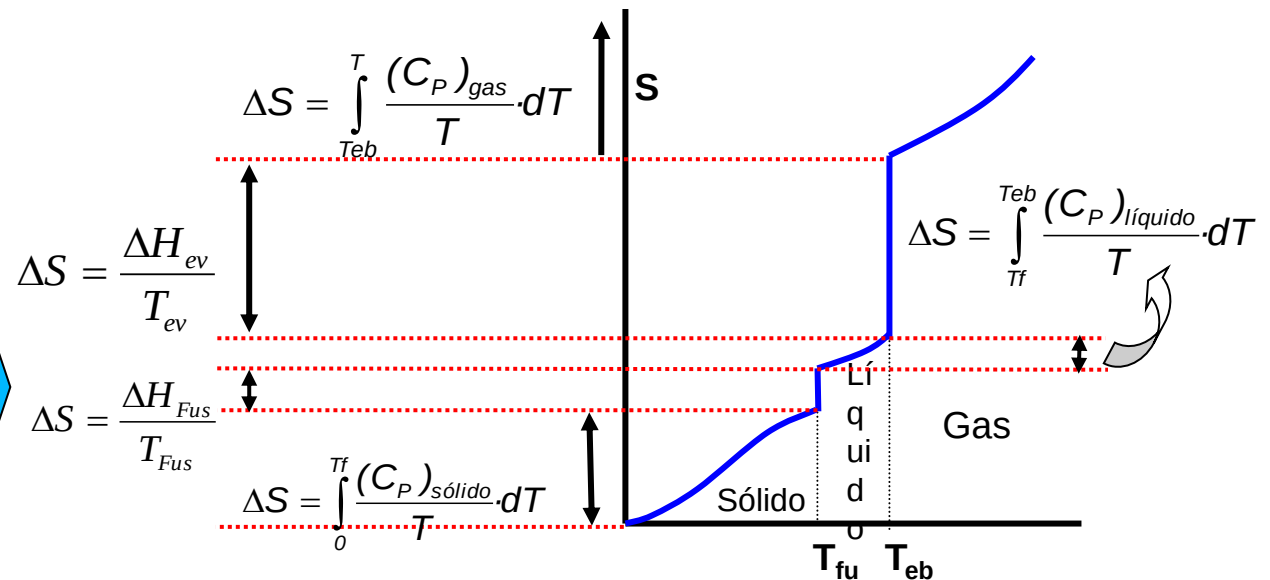
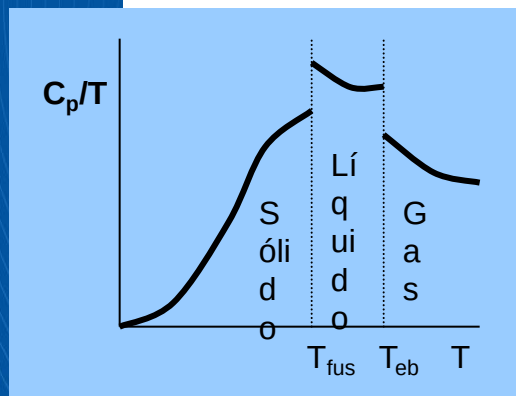
- La entropía de una sustancia aumenta con la temperatura.
- Si una **reacción** transcurre con **aumento en el número de moléculas gaseosas**, transcurre con **aumento de la entropía**.
- Al aumentar el volumen de un gas, y, por tanto, el número de posiciones posibles de las moléculas, aumenta su entropía.



TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Entropía → {
➤ Asociada al número de microestados de un sistema.
➤ Estado de entropía nula: Aquél asociado a un único microestado.
➤ Selección no arbitraria del estado de entropía cero (a diferencia de la energía interna).

La entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros es cero a la temperatura del cero absoluto (0 K).



Cálculo de la entropía de una sustancia a otra temperatura



ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Buscamos una función de estado en el sistema que sirva para evaluar si un proceso es espontáneo, sin necesidad de evaluar los alrededores.

Desigualdad de Clausius: $\left\{ \begin{array}{ll} dS_{\text{sist}} > \frac{dQ_{\text{sist}}}{T} & \text{Proceso espontáneo} \\ dS_{\text{sist}} = \frac{dQ_{\text{sist}}}{T} & \text{Proceso en equilibrio} \end{array} \right.$

Para procesos espontáneos a **P constante**, $dQ = dH$. Reagrupando:

$$dS_{\text{sist}} > \frac{dH_{\text{sist}}}{T} \Rightarrow T \cdot dS_{\text{sist}} > dH_{\text{sist}} \Rightarrow dH_{\text{sist}} - T \cdot dS_{\text{sist}} < 0$$

Energía libre de Gibbs

$$G = H - TS$$

Para procesos a **T = cte** $\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$$(\Delta G)_{T,P} < 0$$

Proceso espontáneo

✓ Manteniendo T y P constantes, la función H-TS disminuye en los procesos espontáneos hasta alcanzar su valor mínimo, momento en que el sistema alcanza su equilibrio



$$(\Delta G)_{T,P} = 0 \Rightarrow \text{Proceso en equilibrio}$$

La energía libre de Gibbs es una función de estado muy importante en el estudio del equilibrio (químico y de fases)

VARIACIÓN DE ΔG DE UN PROCESO CON LA TEMPERATURA

La variación de la energía libre (ΔG) de un proceso a una temperatura se puede calcular a partir de ΔH y ΔS :

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

Si cambiamos la temperatura, el término que más acusa el cambio es $(-T \cdot \Delta S)$, por tanto,

- Si el proceso transcurre con aumento de entropía ($\Delta S > 0$):
 - ➔ ΔG se hace más negativo
 - ➔ **aumenta la espontaneidad del proceso.**
- Si el proceso transcurre con disminución de entropía ($\Delta S < 0$):
 - ➔ ΔG se hace más positivo
 - ➔ **disminuye la espontaneidad del proceso.**



→ Aplicación a las reacciones químicas → Es fácil predecir el signo de ΔS en una reacción química cuando cambia el nº de moles gaseosos.



$$\Delta H^\circ = -878,2 \text{ kJ}$$

Pasamos de 3 a 2 moles gaseosos → $\Delta S < 0$

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

⊖ ⊕

A 298 K es espontánea ($\Delta G < 0$), pero si subimos mucho la temperatura puede ser no espontánea.



$$\Delta H^\circ = +40,17 \text{ kJ}$$

Pasamos de 0 a 3 moles gaseosos → $\Delta S > 0$

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

⊕ ⊖

A 298 K es espontánea ($\Delta G < 0$), pero si bajamos la temperatura puede ser no espontánea.



Imposible conocer su valor

U

$$H = U + P \cdot V$$

$$G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S$$

CONVENIO

Definición de la
reacción de
formación de los
compuestos

$$\Delta U_f = 0$$

$$\Delta H_f = 0$$

$$\Delta G_f = 0$$

Para los
elementos en
su estado de
referencia

S

(Asociada al
desorden)

3^{er} PRINCIPIO

$$S = 0$$

Entropía cero a $T = 0K$
(para cristales perfectos
de compuestos puros)



VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE CON P Y T

La manera más fácil de calcular la variación de energía libre en un proceso es a partir de las variaciones de P y T. Son sus *variables naturales*.

Recordemos: $G = H - T \cdot S$
 $H = U + P \cdot V$

Vamos a calcular el diferencial de energía libre:

$$dG = dH - d(T \cdot S) = dH - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$$

Según el Primer Principio, sustituimos ΔU por:

$$dU = dq - dW = T \cdot dS - P \cdot dV$$

Después de sustituir todo en el dG , se obtiene para éste:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$



TRABAJO ÚTIL MÁXIMO

El máximo trabajo útil (diferente de trabajo de expansión) que se puede extraer de un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) es el valor de ΔG cambiado de signo:

$$W_{\text{útil}} \leq - \Delta G$$