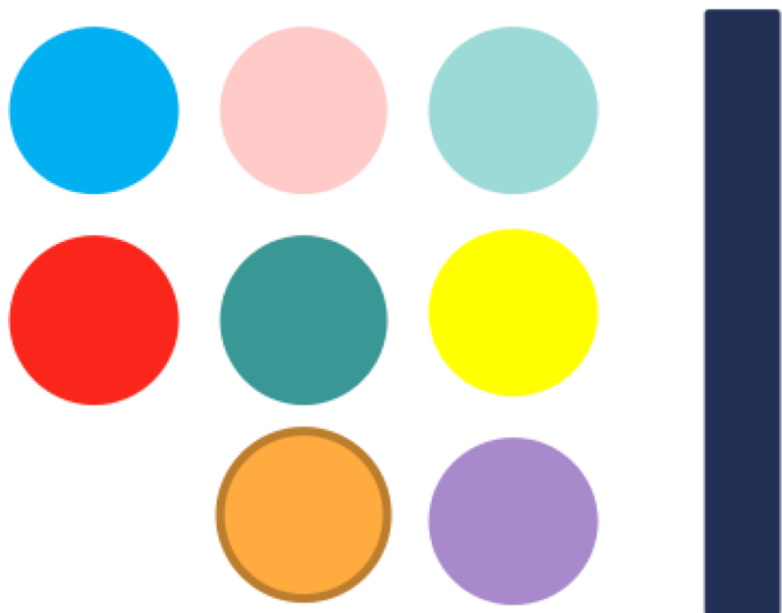
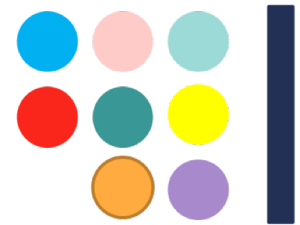




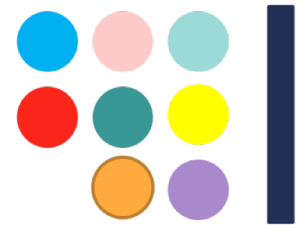
TERMOQUÍMICA

REACCIONES Y PROCESOS QUÍMICOS



Índice del tema:

- El sistema y el entorno
- La energía de un sistema: energía interna (U), calor (Q) y trabajo (W)
- ¿Qué es una función de estado?
- Primer principio de la termodinámica
- Trabajo (W) de Presión-Volumen
- Calor de reacción
- Desplazo el equilibrio: Principio de Le Châtelier
- Determinación de la entalpía de una reacción
- Reacciones exotérmicas y endotérmicas
- Determinación indirecta de ΔH . Ley de Hess
- Segundo principio de la termodinámica
- Cambios en la entropía
- Energía libre de Gibbs (ΔG)
- Condiciones de espontaneidad

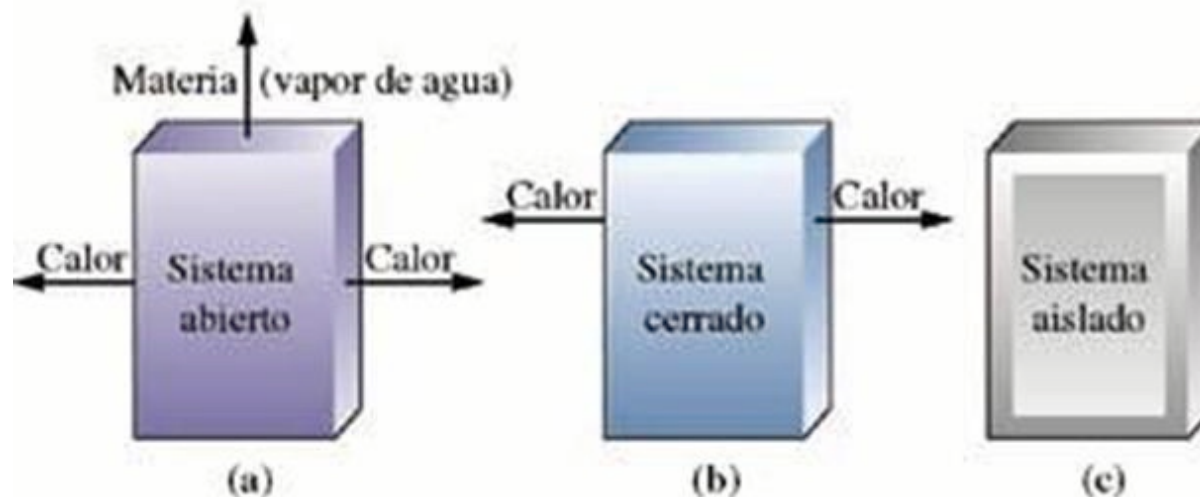


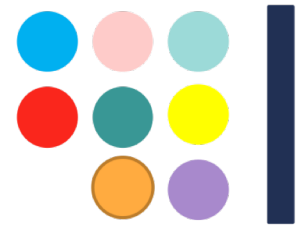
EL SISTEMA Y EL ENTORNO

- **Sistema:** parte del universo objeto de estudio.

El sistema interacciona con los alrededores mediante la transferencia de: energía (calor o trabajo) y materia

- Los tres tipos de sistemas más comunes son:





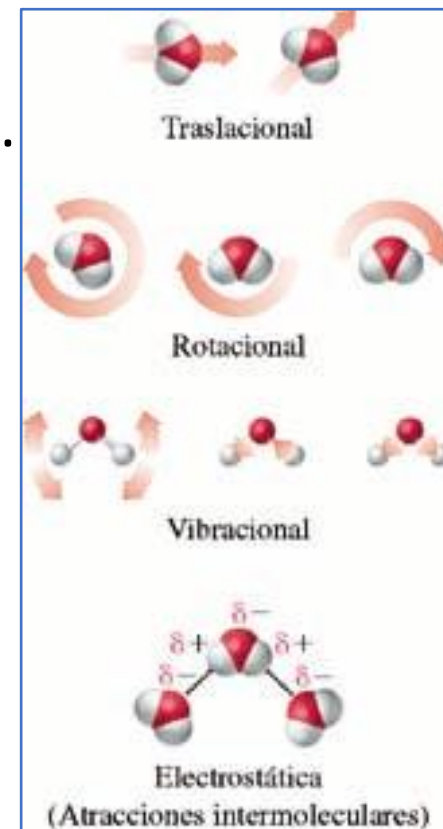
LA ENERGÍA DE UN SISTEMA: energía interna (U), calor (Q) y trabajo (W)

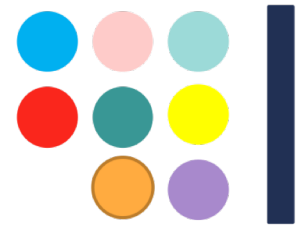
- Se denomina **energía interna del sistema (U)** a la suma de las energías de todas sus partículas (energía cinética y potencial del sistema), incluyendo:
 - Energía traslacional, rotacional, vibracional.
 - Interacciones intermoleculares, enlaces químicos, electrones.

Desde un punto de vista químico **los intercambios de energía interna (U)** pueden ser en forma de **calor (Q)** o en forma de **trabajo (W)**

$$\Delta U = q + w$$

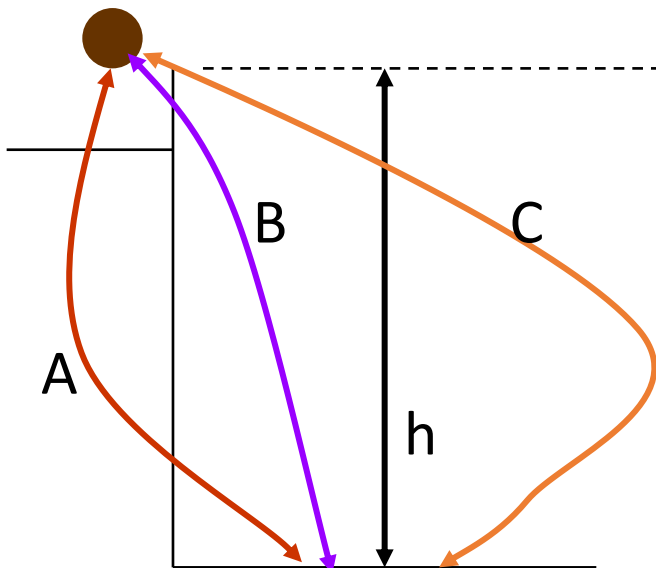
La energía interna es una función de estado





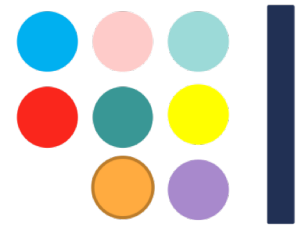
¿QUÉ ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO?

- Cualquier propiedad que tiene un **único valor** cuando el estado del sistema está definido se dice que es una función de estado.



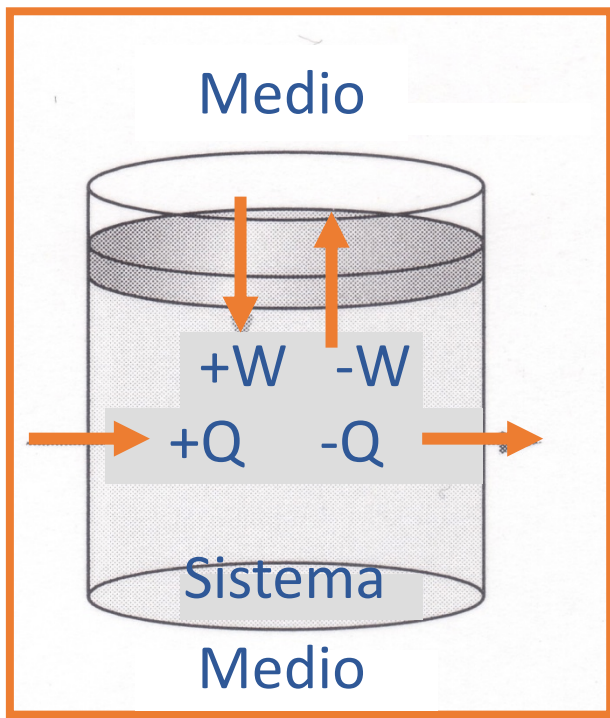
ΔU es una función de estado: tiene un valor único entre dos estados, independientemente de la trayectoria seguida.

Ecuación de estado:
 $F = f(P, V, T, n, \dots)$



PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- La energía de un sistema aislado permanece constante $\rightarrow \Delta U = 0$



Un sistema *sólo* tiene energía interna

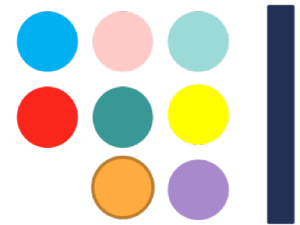
$$\Delta U = q + w$$

$\Delta U < 0 \rightarrow$ Cedida al entorno

$\Delta U > 0 \rightarrow$ Ganada por el sistema

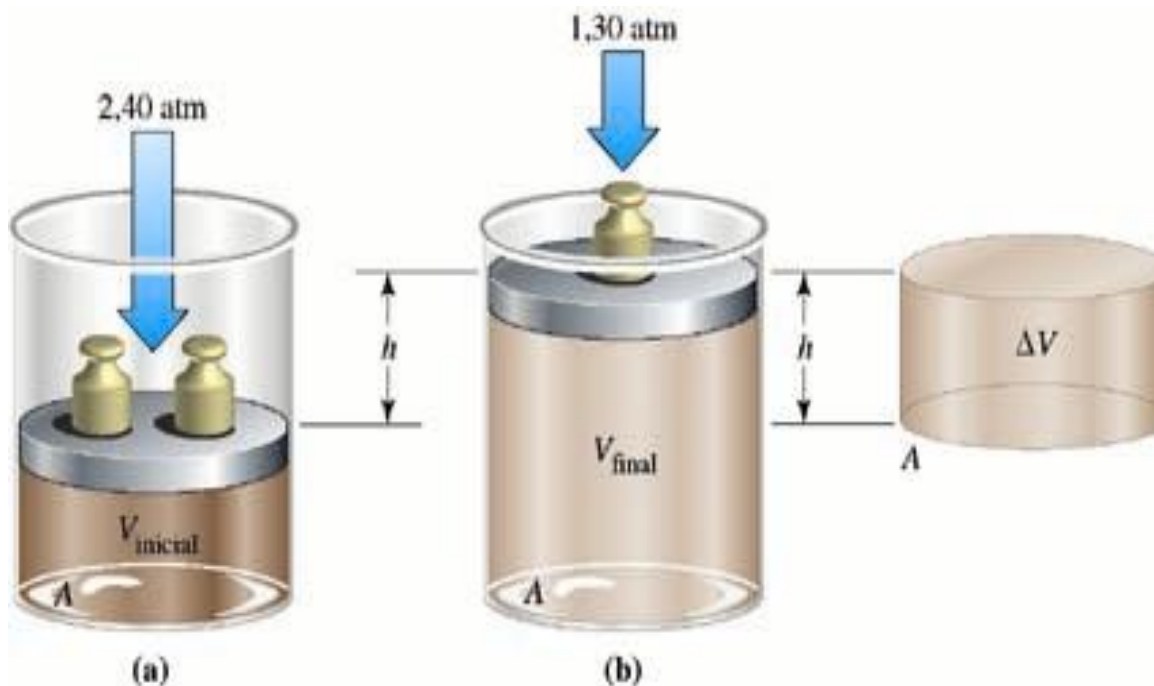
Aplicado al intercambio de calor:

$$q_{\text{sistema}} + q_{\text{alrededores}} = 0 \rightarrow q_{\text{sistema}} = -q_{\text{alrededores}}$$



TRABAJO (W) DE PRESIÓN-VOLUMEN

- Las reacciones químicas suelen ir acompañadas de efectos caloríficos, pero en algunas reacciones también interviene el trabajo.
- El tipo de **trabajo** que suele estar asociado a las reacciones químicas en fase gas es el trabajo de **presión-volumen**.



$$W = F \cdot d$$

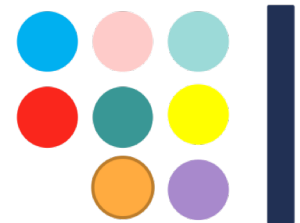
$$W = (P \cdot A) \cdot h$$

$$W = P \cdot \Delta V$$

$$W = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = q - P\Delta V$$

En líquidos y sólidos $\Delta V = 0$
En gases $P\Delta V = \Delta nRT$



CALOR DE REACCIÓN

Reacción química es una evolución de la materia entre un estado inicial (reactivos) y un estado final (productos).

Reactivos $\rightarrow$ Productos

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = U_f - U_i \\ \Delta U = q_r + w \end{array} \right.$$

En un sistema a un volumen constante: $W = 0 \longrightarrow \Delta U = q_r + 0 = q_r = q_v$

¡Pero vivimos en un mundo a presión constante!

¿Cómo se relaciona q_p con q_v ?

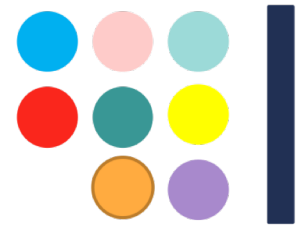
Sabemos que $w = -P\Delta V$ y $\Delta U = q_v$, por tanto: $\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = q_p - P\Delta V \\ q_p = \Delta U + P\Delta V \end{array} \right.$

Hay que definir una nueva función de estado: **H: ENTALPÍA**

Supongamos que **$H = U + PV$** , entonces: $\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + \Delta(PV)$

entonces Si trabajamos a presión constante:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_p$$

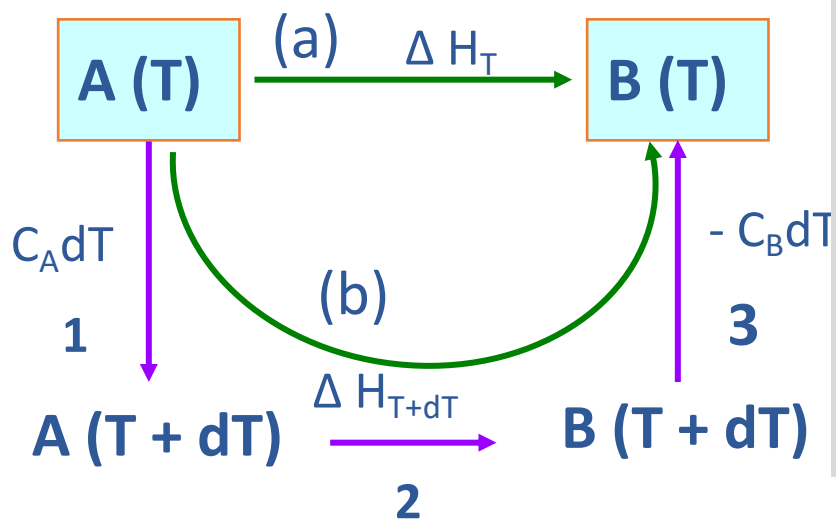


DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE UNA REACCIÓN

- a) **Vía directa:** variación de la entalpía de productos menos reactivos.

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{f, \text{Productos}}^0 - \sum \Delta H_{f, \text{Reactivos}}^0$$

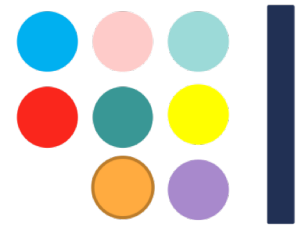
- b) **Vía indirecta:** sumatorio de las entalpías de las distintas etapas que llevan, de forma indirecta, de los reactivos a los productos.



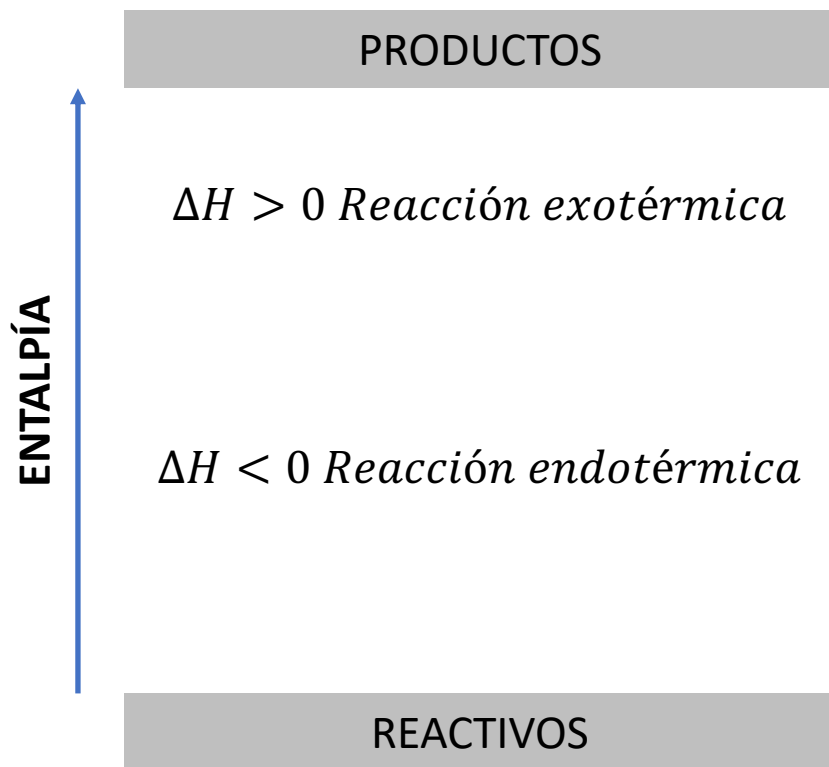
Capacidad calorífica: La cantidad de calor necesaria para modificar un grado la temperatura de un sistema.

- Capacidad calorífica, **C**: Masa · calor específico.
- Capacidad calorífica molar: El sistema es un mol de sustancia.
- Capacidad calorífica específica, **c_e**. El sistema es un gramo de sustancia.

$$q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T$$



REACCIONES EXOTÉRMICAS Y ENDOTÉRMICAS



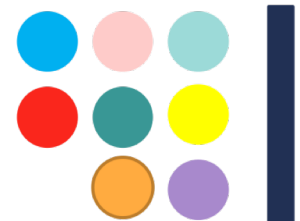
Entalpía estándar de la reacción, ΔH° :

La variación de entalpía de una reacción en la que los reactivos y productos están en sus estados estándar.

Estado estándar:

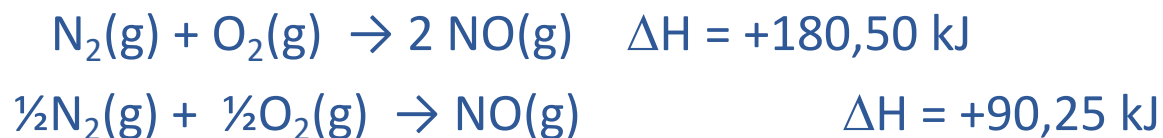
El elemento o compuesto puro a la presión de 1 atm y a la temperatura, normalmente de 25°C.

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{f, Productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{f, Reactivos}}$$



Determinación indirecta de ΔH . Ley de Hess

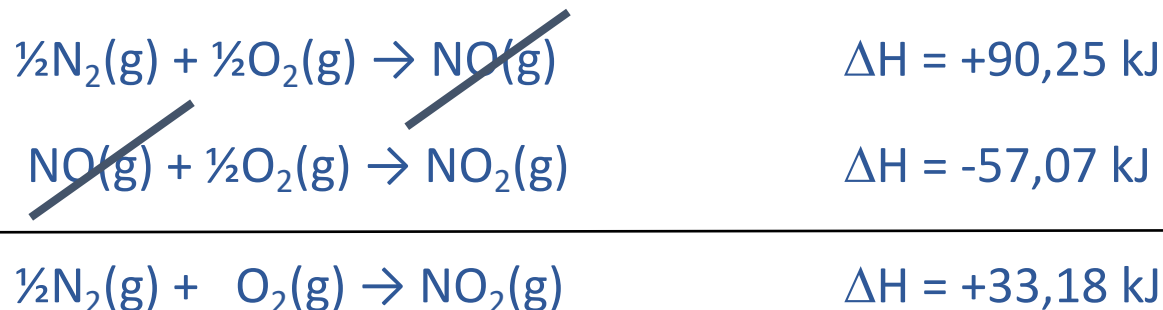
- ΔH es una propiedad extensiva:
 - La variación de entalpía es directamente proporcional a la cantidad de sustancia en un sistema.

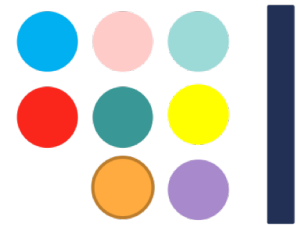


- ΔH cambia su signo cuando se invierte un proceso:



- Si un proceso transcurre en varias etapas o pasos (incluso sólo hipotéticamente), la variación de entalpía del proceso global (neto) es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales.



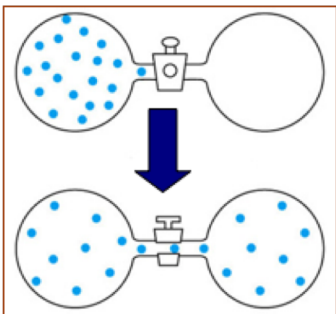


SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

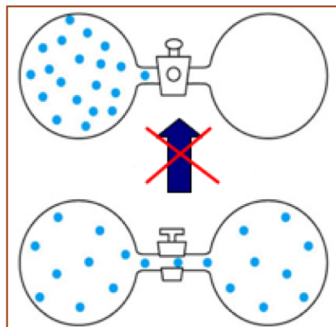
Los procesos (cambios) espontáneos van acompañados por una dispersión de la energía hacia una forma mas desordenada

¿Por qué unos procesos ocurren en un sentido y no en el contrario?

ESPONTÁNEO



NO
ESPONTÁNEO

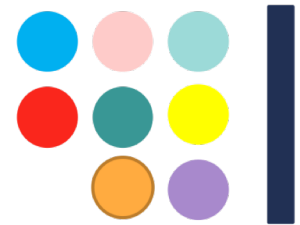


DEFINICIÓN DE UNA NUEVA FUNCIÓN DE ESTADO

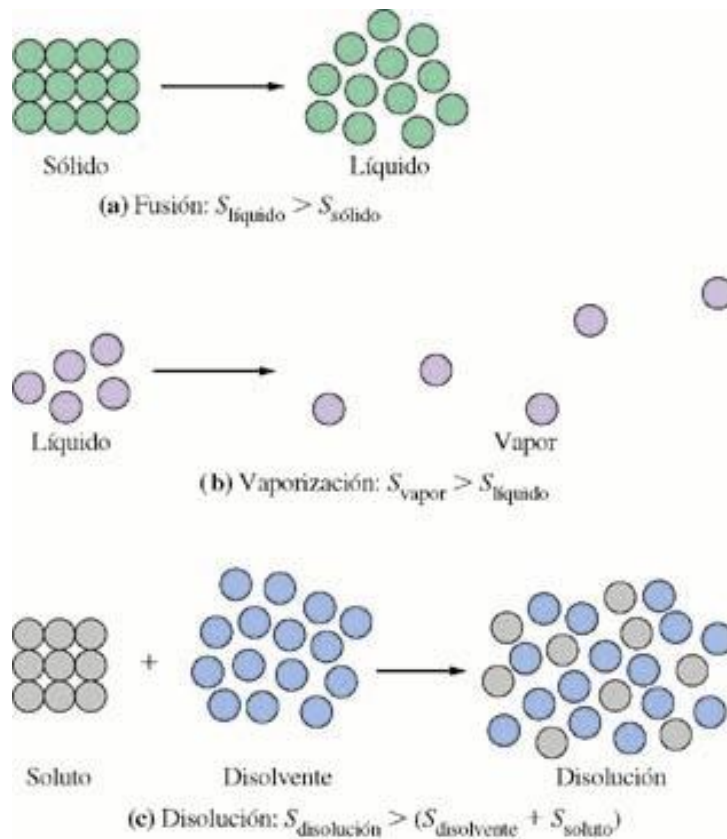
ENTROPÍA (S)

La entropía refleja el desorden y la aleatoriedad del movimiento molecular

- *En todo sistema en equilibrio, la entropía del universo permanece constante.*
- *En todo proceso irreversible (espontáneo), la entropía del universo aumenta.*



CAMBIOS EN LA ENTROPÍA

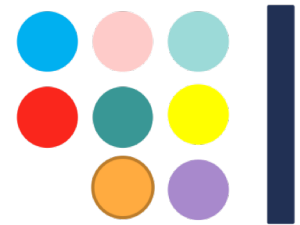


Entropía estándar de reacción

$$\Delta S^o = \sum S_{\text{Productos}}^o - \sum S_{\text{Reactivos}}^o$$

En resumen, se puede esperar que la entropía **aumente** en las siguientes situaciones:

- Al formarse líquidos puros o disoluciones líquidas a partir de sólidos.
- Al formarse gases a partir de sólidos o de líquidos.
- Al aumentar el número de moléculas de gas como consecuencia de una reacción química.
- Al aumentar la temperatura de una sustancia.



ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (ΔG)

Los cambios de entalpía y entropía se pueden definir a través de **otra función de estado** ΔG , denominada cambio de energía Libre de Gibbs,

El cambio de energía libre de Gibbs es la máxima cantidad de energía útil, que puede obtenerse a través de un proceso dado a temperatura y presión constante.

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_{f,\text{Productos}}^\circ - \sum \Delta G_{f,\text{Reactivos}}^\circ$$

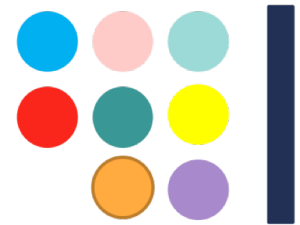
Toda reacción química implica un cambio energético, por dos conceptos:

⇒ Energía asociada a la formación/rotura de enlaces (entalpía, H).

⇒ Energía asociada a la organización del sistema (entropía, S).

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

ΔG , indica la espontaneidad de una reacción o cambio físico.



CONDICIONES DE ESPONTANEIDAD

Termodinámicamente podemos clasificar las reacciones como:

$\Delta G > 0$	Reacción No espontánea
$\Delta G = 0$	Sistema en equilibrio
$\Delta G < 0$	Reacción espontánea

Podemos clasificar las reacciones en cuatro categorías, según su espontaneidad:

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

- 1) $\Delta H = -$; $\Delta S = + \Rightarrow$ La reacción es espontánea a todas las temperaturas.
- 2) $\Delta H = -$; $\Delta S = - \Rightarrow$ La reacción es espontánea a temperaturas bajas.
- 3) $\Delta H = +$; $\Delta S = + \Rightarrow$ La reacción es espontánea a temperaturas altas.
- 4) $\Delta H = +$; $\Delta S = - \Rightarrow$ La reacción no es espontánea a ninguna temperatura