

# TERMODINÁMICA

Física y Química 1º Bachillerato

# Índice

- Definición termodinámica
- Sistemas termodinámicos
- Principios termodinámica
  - Primer principio de la termodinámica
    - Relación entre  $\Delta U$  y  $\Delta H$
  - Segundo principio de la termodinámica

# Definición termodinámica

❖ La termodinámica es la parte de la física que se encarga de las leyes que rigen la interconversión de energía, el sentido en el que fluye el calor y la capacidad de los sistemas para producir trabajo.

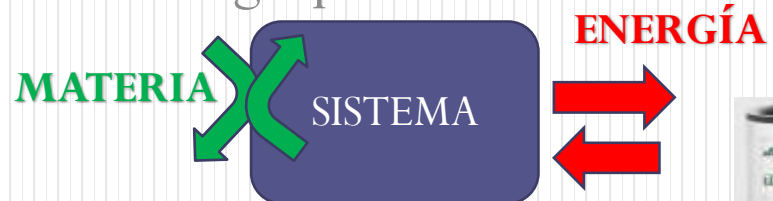
❖ Para estudiar el comportamiento de la naturaleza, la termodinámica selecciona una porción concreta a la que denomina **sistema**. El resto del universo es el ambiente, llamado **entorno**.

# Sistemas termodinámicos

Abiertos: son aquellos que pueden intercambiar tanto energía (en forma de trabajo y/o calor) como materia con su entorno.



Cerrados: solo pueden intercambiar energía pero no materia.



Aislados: No pueden intercambiar ni materia ni energía

# Principios de la termodinámica

❖ Primer principio de la termodinámica (Principio de conservación de energía a los procesos térmicos): todo sistema posee una propiedad termodinámica, denominada **energía interna**, que toma un valor definido para cada estado y cuya variación es igual al calor o al trabajo intercambiados con el exterior.

❖ Segundo principio de la termodinámica: un proceso es espontáneo cuando tiene lugar por sí mismo, es decir, sin necesidad de una causa externa.

# Primer principio de la termodinámica

❖ Todo sistema posee una propiedad termodinámica, denominada **energía interna**, que toma un valor definido para cada estado y cuya variación es igual al calor o al trabajo intercambiados con el exterior.

$$\Delta U = Q + W$$

✓  $\Delta U = U_2 - U_1$  (La variación de energía interna es una función de estado, es decir, solo depende del estado inicial y final del sistema)

✓ **W = trabajo termodinámico** (Es aquel tipo de trabajo recibido o realizado por un cuerpo o sistema que tiene la capacidad de modificar su energía interna)

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

**p = presión**

**V = variación de volumen,  $(V_2 - V_1)$**

✓ **Q = calor.**

# Primer principio de la termodinámica (aplicado a procesos a volumen constante)

❖ Si un proceso tiene lugar a volumen constante (isocórico), ocurre que:

$$\Delta V = V_2 - V_1 \longrightarrow V_2 = V_1 = \text{constante} \longrightarrow \Delta V = 0$$

Anteriormente vimos que:

$$\mathbf{W = -p \cdot \Delta V}$$

por tanto, si  $\Delta V = 0 \longrightarrow W = 0$

Así, el primer principio de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

quedaría reducido a:

$$\Delta U = Q_v$$

✓  $Q_v = \text{calor a volumen constante}$

# Primer principio de la termodinámica (aplicado a procesos a presión constante)

❖ Si un proceso tiene lugar a **presión constante (isobárico)**, necesitamos definir el concepto de **entalpía  $\Delta H$** , que al igual que la energía interna, es una función de estado.

❖ Se define la variación de entalpía como la variación de energía interna más la variación del trabajo (*en valor absoluto*):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta W$$

❖ Anteriormente vimos que el trabajo se define como:

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

, así nos quedaría que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$$

❖ Desarrollando la ecuación:  $\Delta H = \Delta U + \Delta p \cdot V + p \cdot \Delta V$ ; Si la presión es constante se cumple que  $\Delta p = 0$ ; por tanto:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\Delta H = Q_p$$

✓  $\Delta U + p \cdot \Delta V = Q_p$  (calor a presión constante)



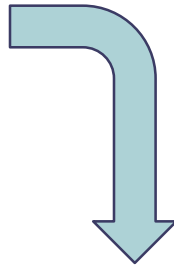
# Relación entre $\Delta U$ y $\Delta H$

❖ Si partimos de la ecuación anterior:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

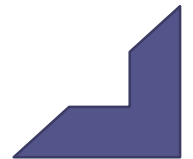
teniendo en cuenta la ecuación de los gases ideales:  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , podemos establecer que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$



Así, podremos decir que el calor a presión constante es igual al calor a volumen constante más el incremento de los moles gaseosos multiplicado por la constante de los gases y multiplicado por la temperatura, es decir:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$



# Segundo principio de la termodinámica

- ❖ Un proceso es espontáneo cuando tiene lugar por sí mismo, es decir, sin necesidad de una causa externa.
- ❖ Para estudiar la espontaneidad de un proceso necesitamos definir otra función de estado, la variación de **entropía**  $\Delta S$ , que es una medida de desorden.

- ✓ Si  $\Delta S > 0$  significa que **aumenta el desorden** (transformación de un sólido a un líquido o a un gas)
- ✓ Si  $\Delta S < 0$  significa que **disminuye el desorden** (transformación de un gas a un líquido o un sólido)

- ❖ En una reacción química, la entropía se calcula del siguiente modo:

$$\left[ \Delta S^0 = \sum n \cdot S^{\circ}(\text{productos}) - \sum m \cdot S^{\circ}(\text{reactivos}) \right]$$

- ✓ El superíndice 0 indica que el proceso se lleva a cabo en condiciones estándar
- ✓ Las letras n y m representan los coeficientes estequiométricos que acompañan a cada uno de los reactivos y productos de la ecuación química.

# ASPECTOS ENERGÉTICOS Y ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Física y Química 1º Bachillerato

# Índice

- ❑ Termoquímica
  - ❑ Reacciones endotérmicas y exotérmicas
- ❑ Medida de la entalpía de una reacción.
  - ❑ Entalpía de formación y de reacción
  - ❑ Energía de enlace y entalpía de reacción
- ❑ Diagramas entálpicos
- ❑ Ley de Hess
- ❑ Espontaneidad de una reacción química

# Termoquímica

❖ La **termoquímica** es la parte de la termodinámica que estudia las **variaciones de energía** que tienen lugar **en las reacciones químicas** y en otros procesos intermedios entre la Física y la Química como los cambios de estado y las disoluciones.

## ❖ REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS

- ❖ En una reacción **exotérmica** la reacción química **desprende calor**, es decir,  $\Delta H < 0$
- ❖ En una reacción **endotérmica** la reacción química **absorbe calor**, es decir,  $\Delta H > 0$

# Medida de la entalpía de una reacción

- En una reacción química se puede determinar la entalpía de la reacción a partir de:
  - ✓ Entalpías de formación de una sustancia
  - ✓ Energía de enlaces

En cualquier caso, se asigna el valor de  $\Delta H_f^0 = 0$  a los elementos puros (o sustancias elementales) en su estado estándar, es decir, el más estable a la temperatura elegida.

Entalpía de una reacción a partir de las energías de formación

$$\left( \Delta H_r^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum m \cdot \Delta H_f^0 (\text{reactivos}) \right)$$

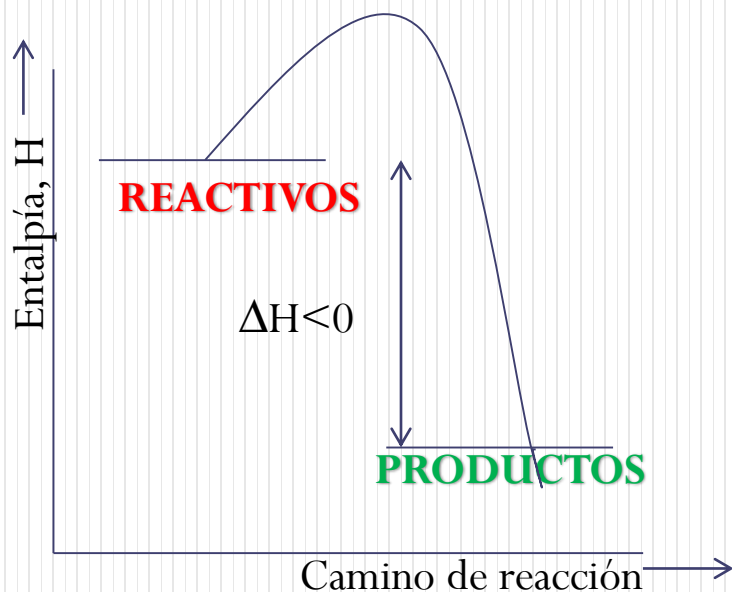
Entalpía de una reacción a partir de las energías de enlace

$$\left( \Delta H_r^0 = \sum EE (\text{reactivos}) - \sum EE (\text{productos}) \right)$$

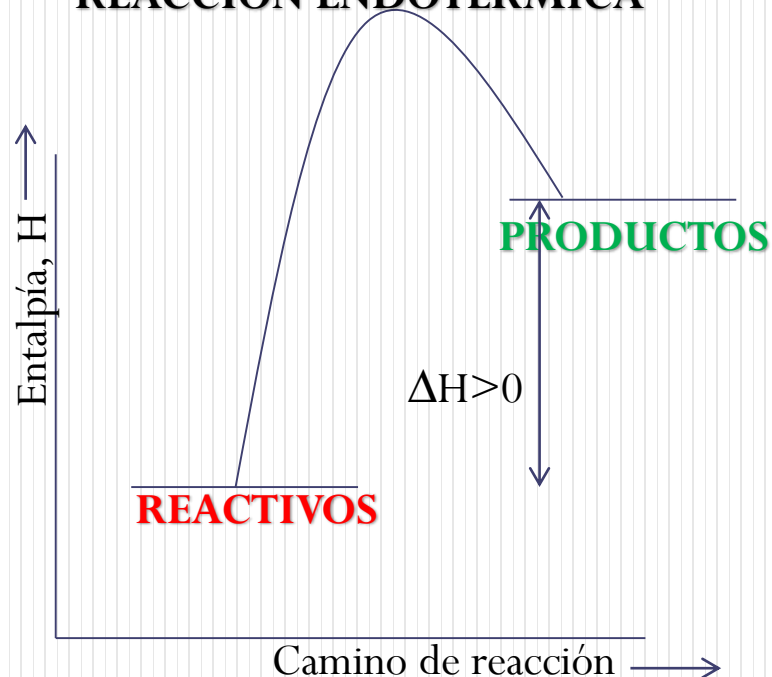
# Diagramas entálpicos

❖ Un diagrama entálpico es una representación, gráfica esquemática del cambio de entalpía en una reacción química.

## REACCIÓN EXOTÉRMICA



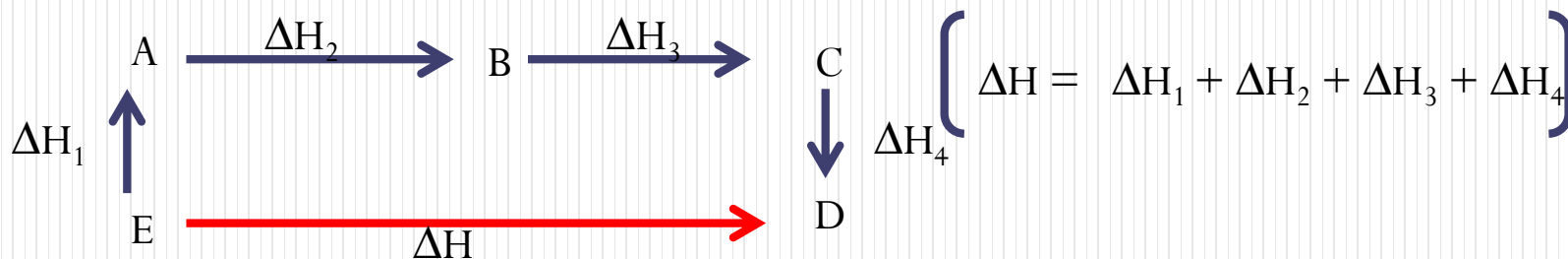
## REACCIÓN ENDOTÉRMICA





# Ley de Hess

- ❖ La entalpía de una reacción química,  $\Delta H_f$ , depende solo de los estados inicial y final, y su valor es independiente de que la reacción transcurra en una o varias etapas.
- ❖ Cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras reacciones intermedias, su entalpía de reacción es igual a **la suma algebraica de las entalpías** de las etapas intermedias



# Espontaneidad de una reacción química

- ❖ Una reacción química es espontánea si la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) es menor que cero.
- ❖ La energía libre de Gibbs se define del siguiente modo:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

- ✓ Si  $\Delta G^0 > 0 \rightarrow$  No espontánea
- ✓ Si  $\Delta G^0 = 0 \rightarrow$  Equilibrio
- ✓ Si  $\Delta G^0 < 0 \rightarrow$  Espontánea

$$\begin{aligned}\Delta G_r^0 &= \sum n \cdot \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum m \cdot \Delta G_f^0 (\text{reactivos}) \\ \Delta H_r^0 &= \sum n \cdot \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum m \cdot \Delta H_f^0 (\text{reactivos}) \\ \Delta H_r^0 &= \sum EE (\text{reactivos}) - \sum EE (\text{productos}) \\ \Delta S_r^0 &= \sum n \cdot \Delta S_f^0 (\text{productos}) - \sum m \cdot \Delta S_f^0 (\text{reactivos})\end{aligned}$$

# Aplicación del criterio de Gibbs de espontaneidad

❖ Teniendo en cuenta la ecuación anterior:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

- ✓ Si  $\Delta G^0 > 0$   $\longrightarrow$  No espontánea
- ✓ Si  $\Delta G^0 = 0$   $\longrightarrow$  Equilibrio
- ✓ Si  $\Delta G^0 < 0$   $\longrightarrow$  Espontánea

CASO	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Espontaneidad
1	-	+	-	Espontánea
2	+	-	+	No espontánea
3	-	-	-/+	Depende del valor de la temperatura
4	+	+	-/+	Depende del valor de la temperatura