

Fisicoquímica B

Sebastian Fernandez Alberti

Martes: Teoría-Seminarios-Lab.-Exámenes.

Jueves: Teoría

3 módulos: Termodinámica-Equilibrio-Cinética

1 examen por módulo con 1 recuperatorio al final de la cursada

Informes de laboratorio obligatorios hasta 10 días después del parcial de la unidad correspondiente

Modalidad según **Régimen de Estudios.**

Aprobado

Desaprobado

Ausente

Pendiente de aprobación

Solo los laboratorios son de asistencia obligatoria

seba@unq.edu.ar

<http://ufq.unq.edu.ar>

Fisicoquímica

- Rama de la química que trata las propiedades físicas de las sustancias químicas
 - La aplicación de la Física a fenómenos macroscópicos, microscópicos y atómicos particulares de sistemas químicos dentro del campo de la Química utilizando principios, experiencias y conceptos de termodinámica, química cuántica, mecánica estadística y cinética...

Termodinámica

- Es la ciencia que estudia la transferencia de energía entre sistemas y sus consecuencias.
- Está basada en dos principios que son anteriores al establecimiento de la teoría atómica y molecular de la materia.
 - Primera ley: Mayer (1842) -Joule (1847) .
 - Segunda ley: Claussius (1850) -Kelvin (1851).

- Deduce relaciones generales en las que no interesan las características microscópicas del sistema, ni como evolucione luego el mismo

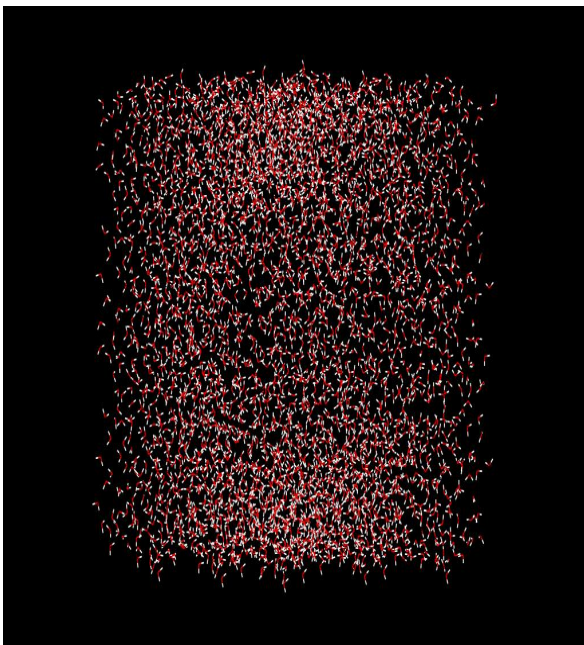


Termodinámica de **equilibrio**

Interpretación de los resultados desde un punto de vista microscópico aunque todas las conclusiones a las que llegemos serán macroscópicas

Microscópico

Especifica el estado de c/u de las partículas de un sistema y sus interacciones.



Macroscópico

Especifica el valor de propiedades experimentales tales como T, P o V que caracterizan el estado macroscópico del sistema

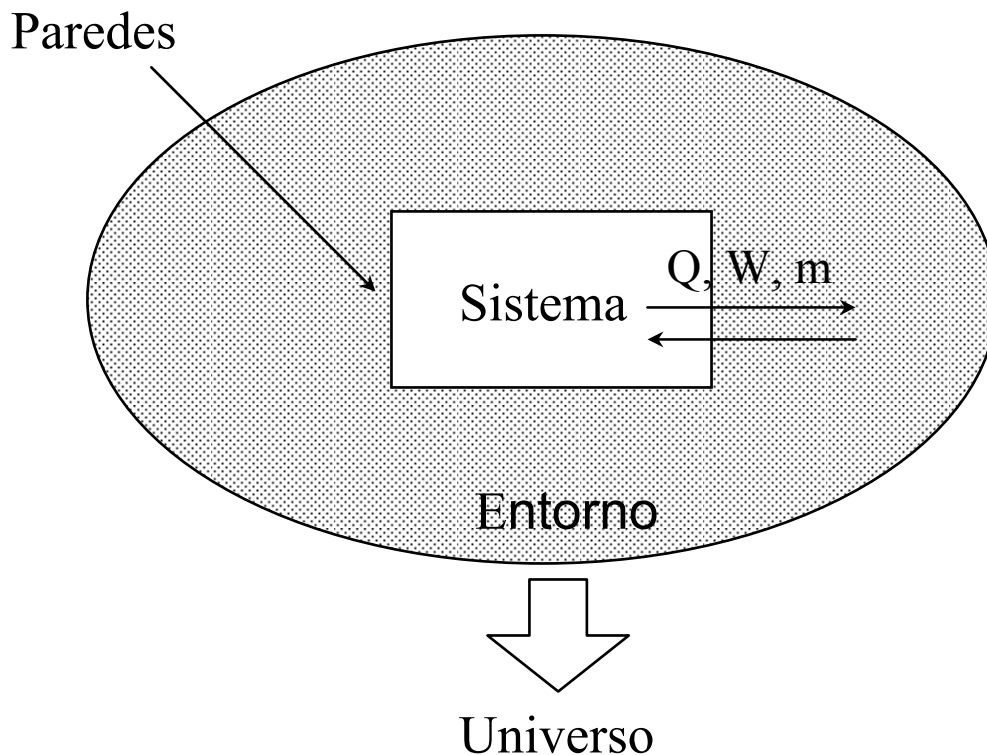


Estadística

Termodinámica : Objetivos

- Establecer si un proceso puede ocurrir o no en forma espontánea.
- Establecer la posición de un equilibrio químico.
- Expresar los cambios de energía en términos de cantidades macroscópicas, tales como P, T, V, FEM, etc.

Sistemas termodinámicos



Sistema: Toda porción del universo físico que es objeto del estudio termodinámico

Tanto el Q como el W son formas de energía en tránsito o formas de transferencia de energía entre el sistema y el entorno.

Q y W no son formas de energía que los sistemas puedan acumular, sino que aparecen en los límites de nuestro sistema y se transfieren mientras dure el proceso.

Clasificación de sistemas

Cuando un sistema no intercambie materia se llamará **CERRADO** y **ABIERTO** si la intercambia

Cuando el sistema no intercambia ni materia ni energía, decimos que dicho sistema está **AISLADO**.

El tipo de interacciones entre el sistema y su entorno depende de la naturaleza de sus paredes.

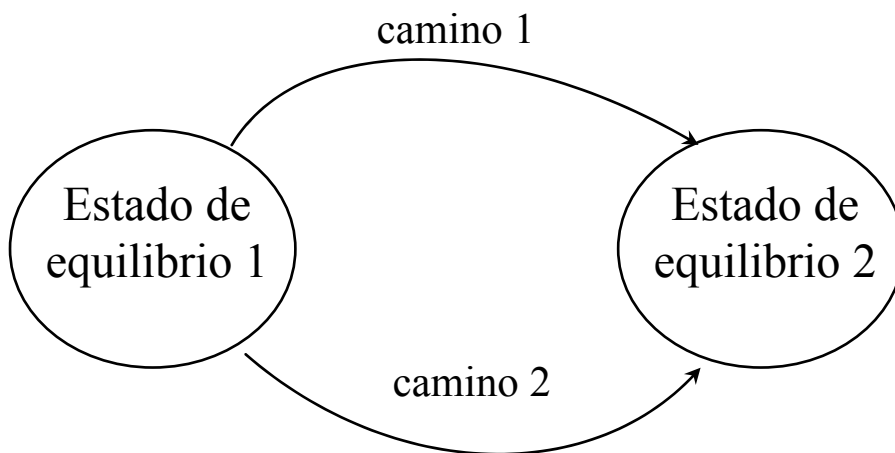
- **Diatérmicas:** dejan transferir calor.
- **Móviles:** permiten intercambiar trabajo de exp-comp.
- **Permeables:** permiten intercambiar materia.
- **Adiabáticas:** $Q=0$. Sistema térmicamente aislado.
- **Fijas:** $W=0$. Sistema mecánicamente aislado.
- **Impermeables:** $Dm=0$. Sistema materialmente aislado.

Procesos y estados

- Diremos que una porción de materia sufre una **transformación** cuando alguna de las variables macroscópicas cambia o se modifica.

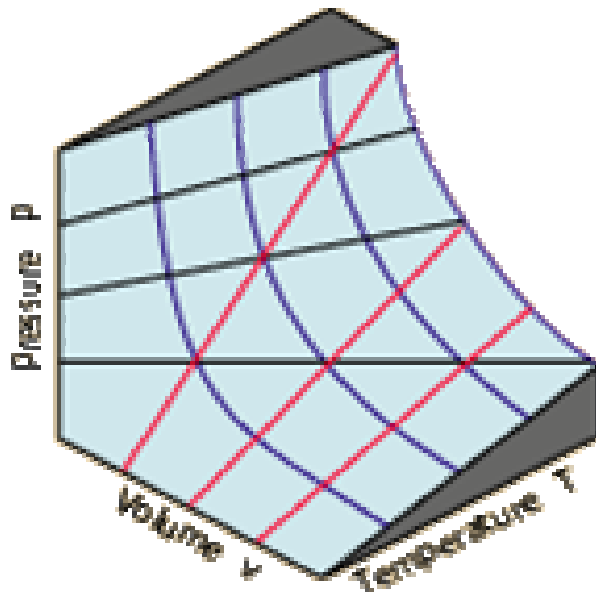


La transformación que lleve al sistema de un estado a otro se llama **proceso**



Camino: sucesión de estados que ocurren durante un proceso

Supongamos un **diagrama PVT** donde cada punto es un **estado de equilibrio** del sistema. El conjunto de puntos que se pueden definir forman una **superficie de estado**

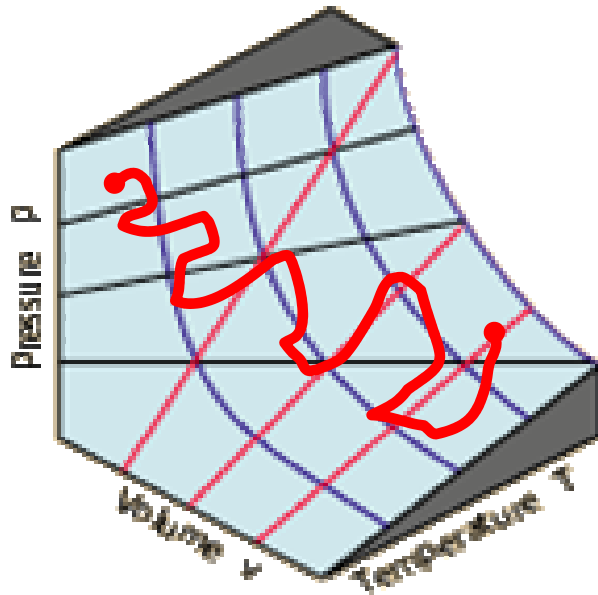


Un **proceso reversible** es uno que ocurre sobre dicha superficie y todos los puntos que recorre en su camino son estados de equilibrio.

En forma estricta, son procesos **teóricos, ideales** ya que el **desequilibrio** es condición necesaria para que ocurra un proceso. Sin embargo, su definición es **muy útil** ya que a lo largo de todo el proceso reversible, las **funciones de estado** siguen teniendo **valores definidos** y siguen siendo válidas las **ecuaciones de estado**

⇒ Simplificación en la deducción de las ecuaciones y posibilidad de aplicarlas a procesos reales, espontáneos

Por el contrario, en ningún instante de la transformación de un proceso **espontáneo** o **irreversible**, los puntos serán puntos de equilibrio: el sistema no evoluciona a través de estados de equilibrio.



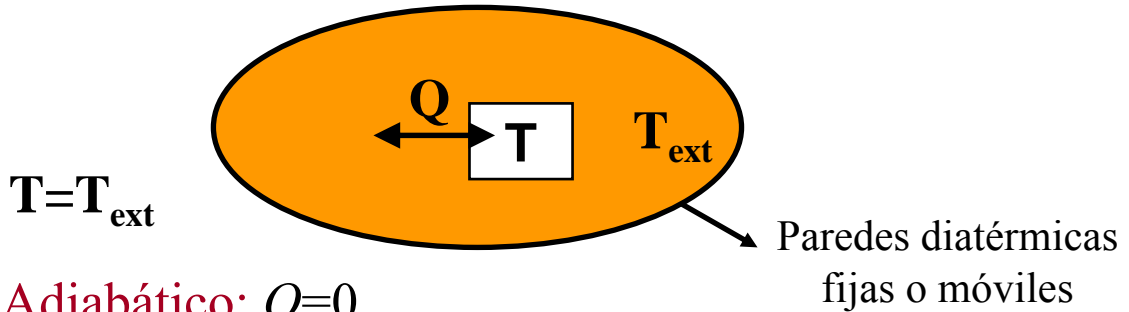
No puedo caracterizar el estado del sistema durante la transformación.

Las variables macroscópicas no tienen valores definidos.

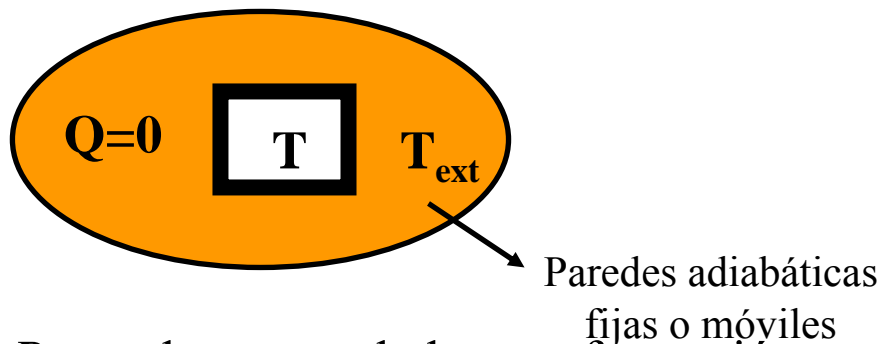
En general, no se pueden representar gráficamente.

Otras clasificaciones para los procesos

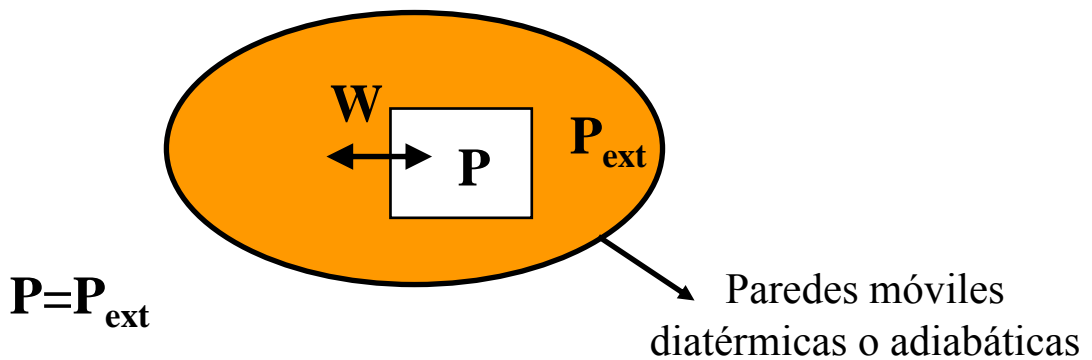
- **Isotérmico:** $T = \text{cte}$ durante toda la transformación.



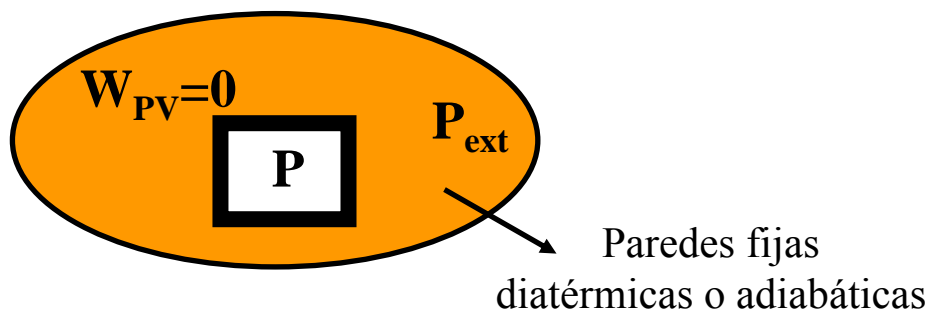
- **Adiabático:** $Q = 0$.



- **Isobárico:** $P = \text{cte}$ durante toda la transformación.



- **Isocórico:** $V = \text{cte}$ durante toda la transformación.

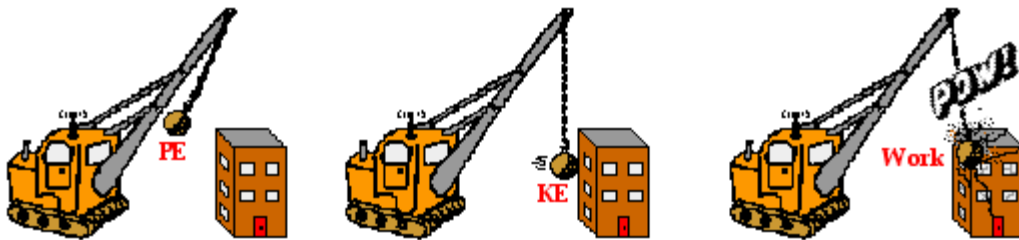


- Y hay más: **isoentrópico, isoentálpico, etc.**

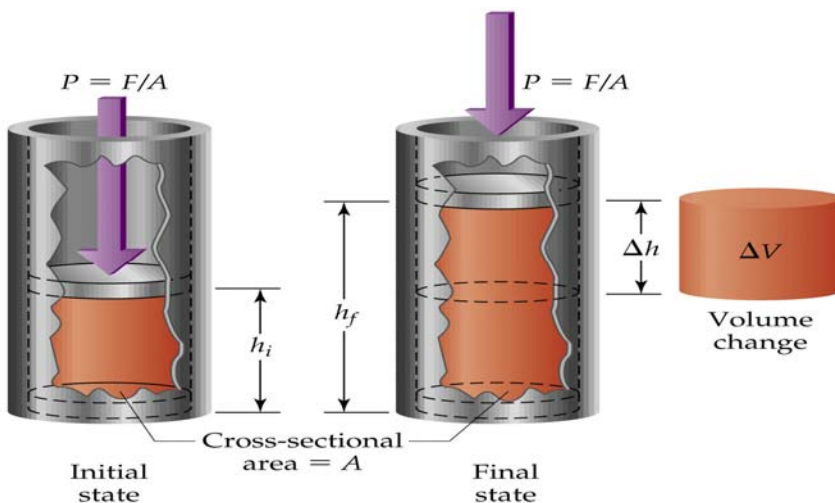
Trabajo

Cantidad de energía mecánica que se intercambia entre dos sistemas (o sistema y entorno) durante su interacción mecánica.

Un cuerpo puede tener energía mecánica pero no trabajo. La energía mecánica de un cuerpo es su capacidad para realizar trabajo. Puede ser tanto energía cinética como potencial



En termodinámica, el W realizado *por* el sistema es considerado *negativo* y el realizado *sobre* el sistema, *positivo*.



$$\delta w_{PV} = \bar{\mathbf{F}} \cdot d\bar{\mathbf{r}}$$

$$|\delta w_{PV}| = P_{ext} A \cdot dx$$

$$|\delta w_{PV}| = P_{ext} dV$$

$$\delta w = -P_{ext} dV$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Equilibrio térmico

2 cuerpos están en **CONTACTO TÉRMICO RECÍPROCO** si no están **adiabáticamente aislados**

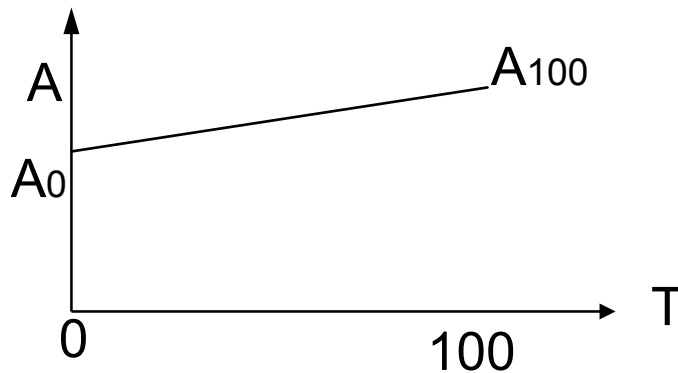
Un sistema está en **EQUILIBRIO TERMICO** cuando 2 o + porciones del mismo están en contacto térmico recíproco.

- independiente de cómo se realice el contacto.
- No depende de la naturaleza de la pared diatermica
 - Es transitivo
- El estado de un sistema varía en forma continua con su estado térmico (*)
- A cada estado térmico le asignaremos un número real $\theta > 0$, llamado **TEMPERATURA**

Temperatura

Función **continua, uniforme y monótona** de θ que cumpla (*).

Para construir una **escala térmica** se usan propiedades que se modifiquen con el estado térmico, por ejemplo, el tacto.



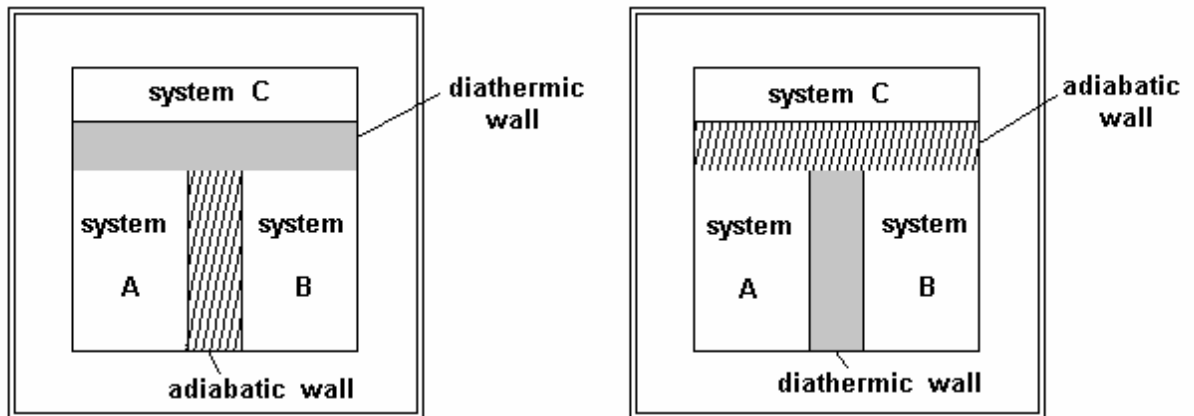
Se basan en la estabilidad de la T en los cambios de fase

Se construyen sobre la base de 2 pts fijos, ej, pto de ebullicion y fusión del H₂O.

Se elige una propiedad A que cdo. está en contacto con hielo fundente tiene un valor A₀, cdo está en contacto con H₂O en ebullicion vale A₁₀₀.

$$(A_{100}-A_0)/ 100 = \text{grado}$$

Ley cero de la termodinámica



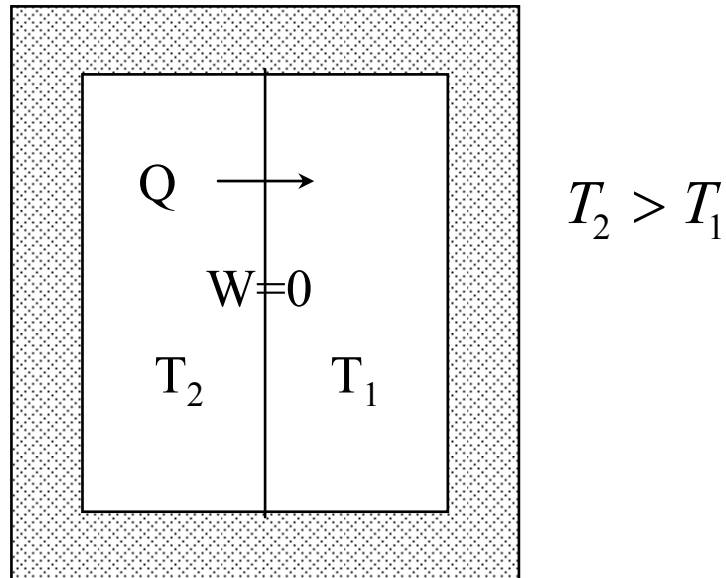
A y B separados por **pared adiabática** y ambos en contacto con C por **pared diatérmica**.

Todo el sistema aislado.

Se observa que cuando A y B alcanzan el **equilibrio térmico** con C, si se cambia la pared adiabática por una diatérmica, no se observan cambios en A y B \Rightarrow ambos están en equilibrio térmico entre sí.

Si A y B están en equilibrio térmico con un tercer cuerpo, A y B están en equilibrio térmico entre sí.

Calor



$$\delta q = C dT$$

$$\delta q_p = C_p dT$$

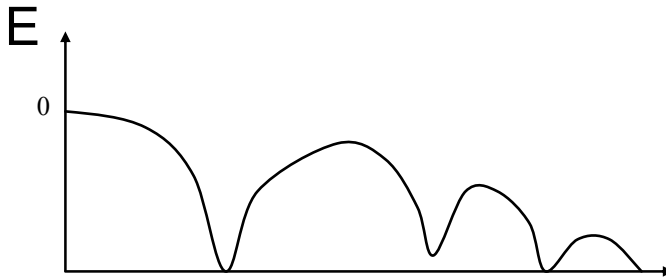
$$\delta q_V = C_V dT$$

Q = transf. de energía debido a ΔT
 W = transf. de energía debido a la acción de una F
macroscópica en Δx .

Q es transferencia de energía debido a la acción de fuerzas
(por colisión) a nivel molecular.

$\Rightarrow Q$ es W realizado a nivel molecular

Primer principio



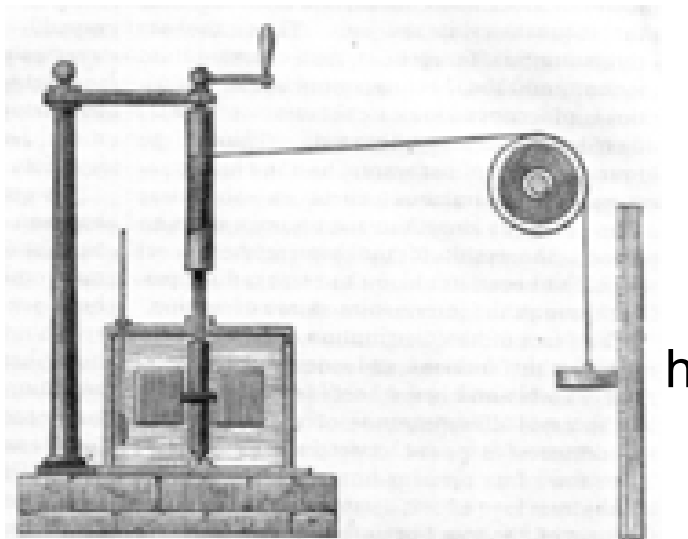
En un proceso puede desaparecer energía mecánica produciendo Q

Joule

Q y W son proporcionales entre sí, $J=4.184$ Joule/cal

En un ciclo $Q=W$

⇒ En cualquier transformación cíclica, la E no se crea ni se destruye sino que se transforma



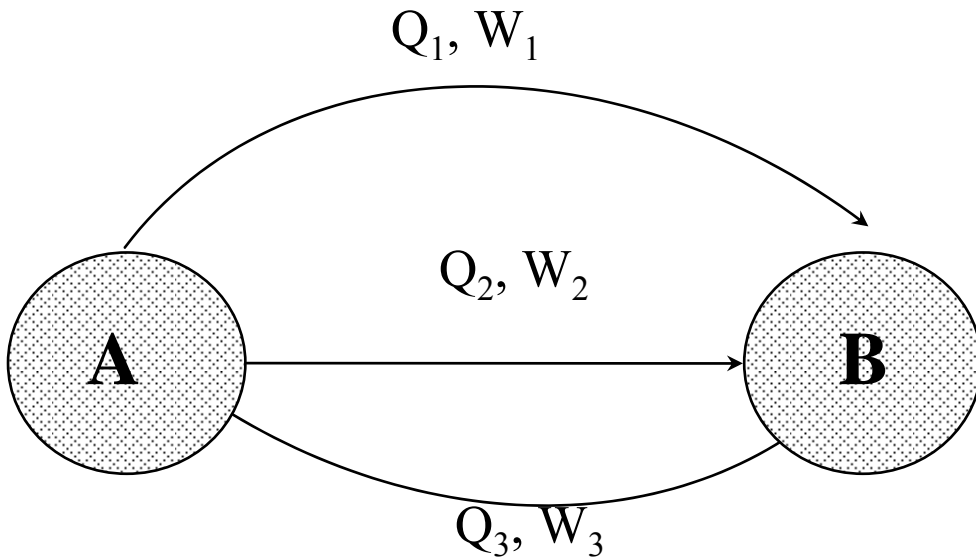
$E_{\text{pot}} \rightarrow Q$

Si se mide el aumento de θ y $v = \text{cte}$

$$E_{\text{pot}} = h P \propto E \theta$$

La relación $hP / E \theta$ es proporcional al equivalente entre los 2 tipos de E

Primer principio



$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

Q y W dependen de la trayectoria seguida

$$\exists E / \Delta E = Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = Q_3 + W_3$$

$$\Delta E = Q + W$$

$$E_{\text{tot}} = \cancel{K} + \cancel{V} + E_{\text{int}}$$

ΔE es solo función de los estados inicial y final

$\Rightarrow E$ es una **función de estado**, no depende de la historia previa ni posterior del sistema

Funciones de estado

Como E es función de estado

$$\int_{\text{ciclo}} dE = 0$$

Las funciones de estado se llaman **POTENCIALES**

$$\Delta E = \int_1^2 dE = \int_1^2 \frac{\partial E}{\partial x_1} \cdot dx_1 + \int_1^2 \frac{\partial E}{\partial x_2} \cdot dx_2 + \dots = E_2 - E_1$$

y admiten diferenciales exactos

$$dE = \frac{\partial E}{\partial x_1} \cdot dx_1 + \frac{\partial E}{\partial x_2} \cdot dx_2 + \dots$$

Satisfacen el teorema de Schwartz

$$\frac{d^2 E}{dydx} = \frac{d^2 E}{dxdy}$$

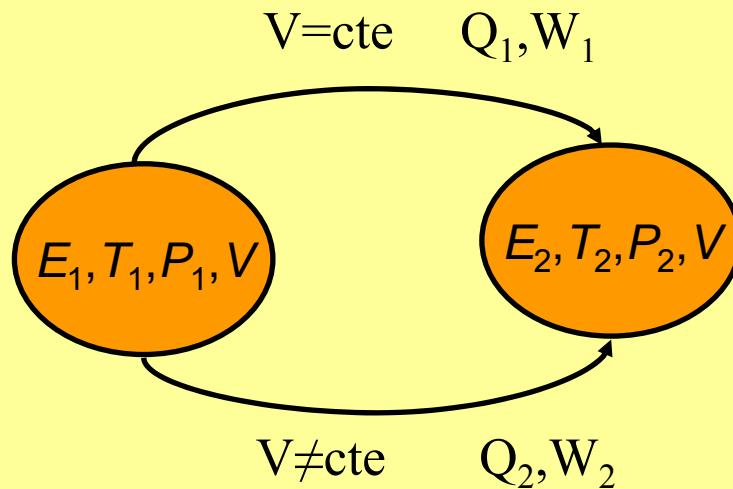
El valor de las derivadas parciales describe el “esfuerzo” para cambiar el potencial al cambiar la coordenada generalizada.
= **fuerza generalizada**.

Q y W no son func. de estado. Los cambios infinitesimales se escriben

$$\delta Q \text{ y } \delta W$$

Aplicaciones del 1er ppio

Transformación a $V=cte$.



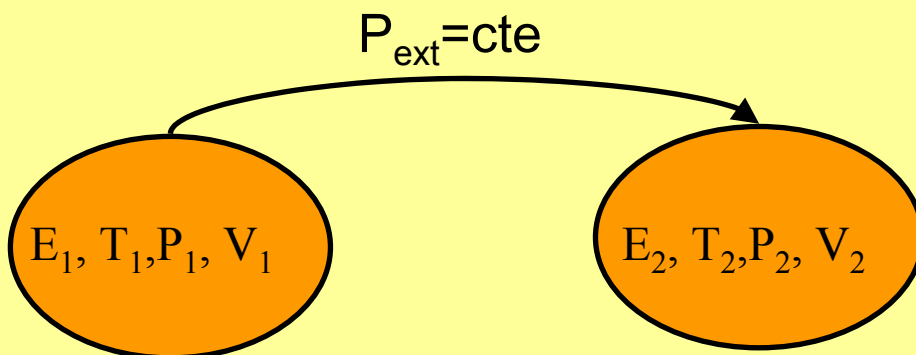
$$\Delta E = Q_V + W$$

$$W_{PV} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV = 0$$

$$\Delta E = Q_V$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q_1 \neq Q_2$$

Transformación a $P_{\text{ext}} = \text{cte.}$

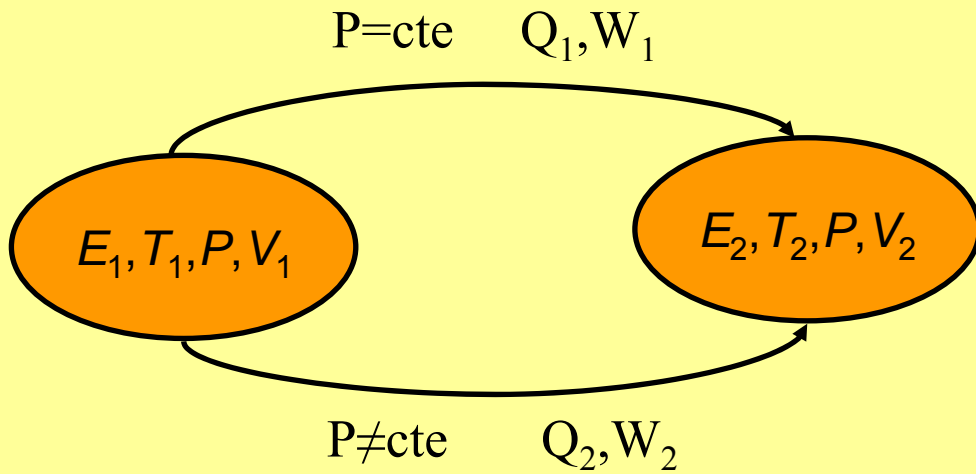


$$P_1 \neq P_2$$

$$Q = \Delta E + P_{\text{ext}} \Delta V$$

$$W = P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

Transformación a $P = P_1 = P_2 = P_{\text{ext}} = \text{cte.}$



$$Q_P = \Delta E - W$$

$$W_{PV} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV$$
$$= - (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q_P = E_2 + P_2 V_2 - (E_1 + P_1 V_1)$$
$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_1 \neq Q_2$$

O sea, no siempre los Q absorbidos a $P_{\text{ext}} = \text{cte}$ miden un aumento de H

En fase condensada $\Delta H \approx \Delta E$

ΔE vienen de cambios en las E_c y E_p de las **moléculas** y **no del sist.** En su cjto.

$$E(T,P), E(T,V) \text{ o } E(P,V)$$

No importa que par tomemos (ya que, por ej. $V=f(T,P)$)

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) dV$$

$$E(T,V) \rightarrow (f) E(T+dT, V+dV)$$

El pasaje de (i) \rightarrow (f) es indep.de la transformación pero se suele indicar la manera en que se hace

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{Vcte} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{Tcte} dV$$

Por el 1er ppio

$$\delta q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[P_{ext} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

$$\text{Si } dV=0 \quad \delta q_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT$$

$C_v =$ **capacidad calorífica a Vcte** = q abs. por grado de T

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V$$

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

C_v depende del TAMAÑO del sist.



$C_{v,m}$ ($C_{v,gr}$) = cant. de q que se necesita entregar a 1 mol (gr) del sist. para aumentar su T en 1° [cal/mol] ([cal/gr])

Si $dT=0$

$$\delta q = P_{ext} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

El sist. absorbe q para realizar W y modificar su E (Epot)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad P \text{ interna, cohesión del gas}$$

Si $P=P_{ext}=P_{sist}=\text{cte}$

$$\delta q = C_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

$$\text{Si } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\Rightarrow \delta q_P = \left\{ C_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} dT$$

$$\text{y } \delta q_P = dH$$

Si $H=H(T,P)$

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

$$\text{Definimos } C_P = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$$

En un gas ideal

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\Rightarrow E = E(T)$$

ademas $H = E + PV = E + RT = E(T) + RT = H(T)$

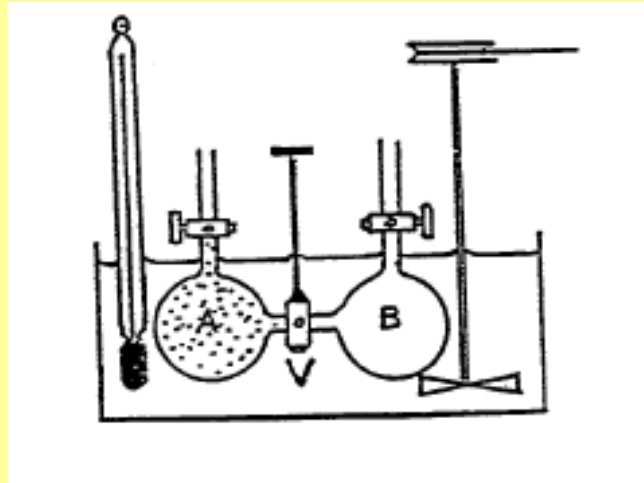
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R$$

R define el W por grado de aumento de T que experimenta el sistema

Experimento de Joule

Expansión de un gas contra el vacío



No se observa ΔT

$$\Rightarrow dE = \delta q = \delta w = 0$$

Sabiendo que $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$

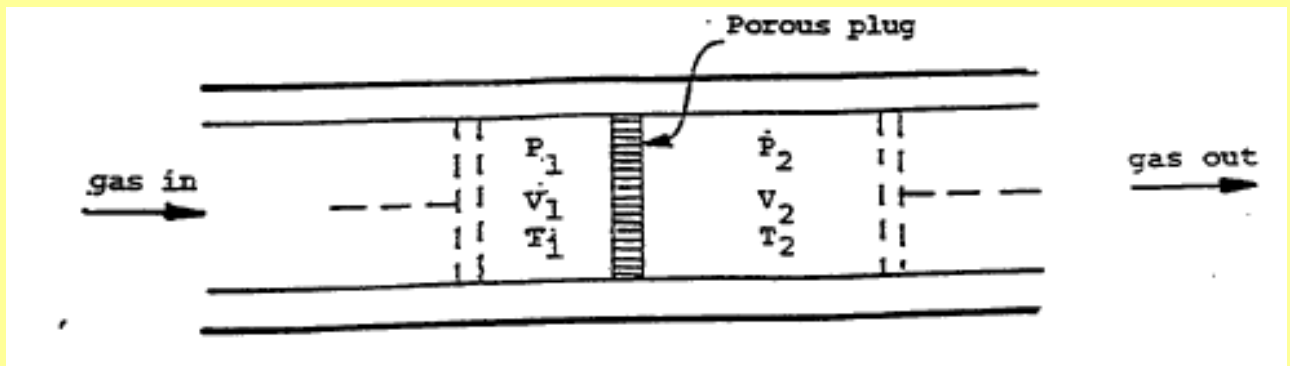
Joule observó que $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$

En realidad, trabajó con un sistema con $C_v \gg C_v, \text{aire}$ y no observó el peq. ΔT

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \neq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -C_V \mu_J$$

Experimento de Joule-Thompson

Pasaje estrangulado de gas a través de un tapón poroso, con $P_1 > P_2$ en cond. adiabáticas



$$Q=0$$

$$\Rightarrow \delta w = -dE = -(E_2 - E_1)$$

W es la suma del W utilizado para comprimir el gas de un lado y el que ese gas ejecuta durante la expansión del otro lado

$$W_{\text{izq}} = P_1(0 - V_1)$$

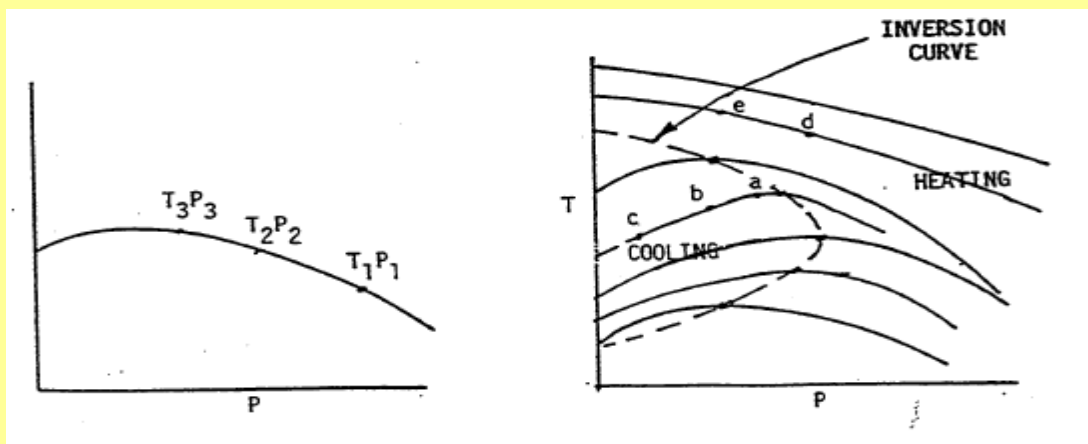
$$W_{\text{der}} = P_2(V_2 - 0)$$

$$W_{\text{tot}} = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0) = P_2V_2 - P_1V_1 = -(E_2 - E_1)$$

$$\Rightarrow H_1 = H_2$$

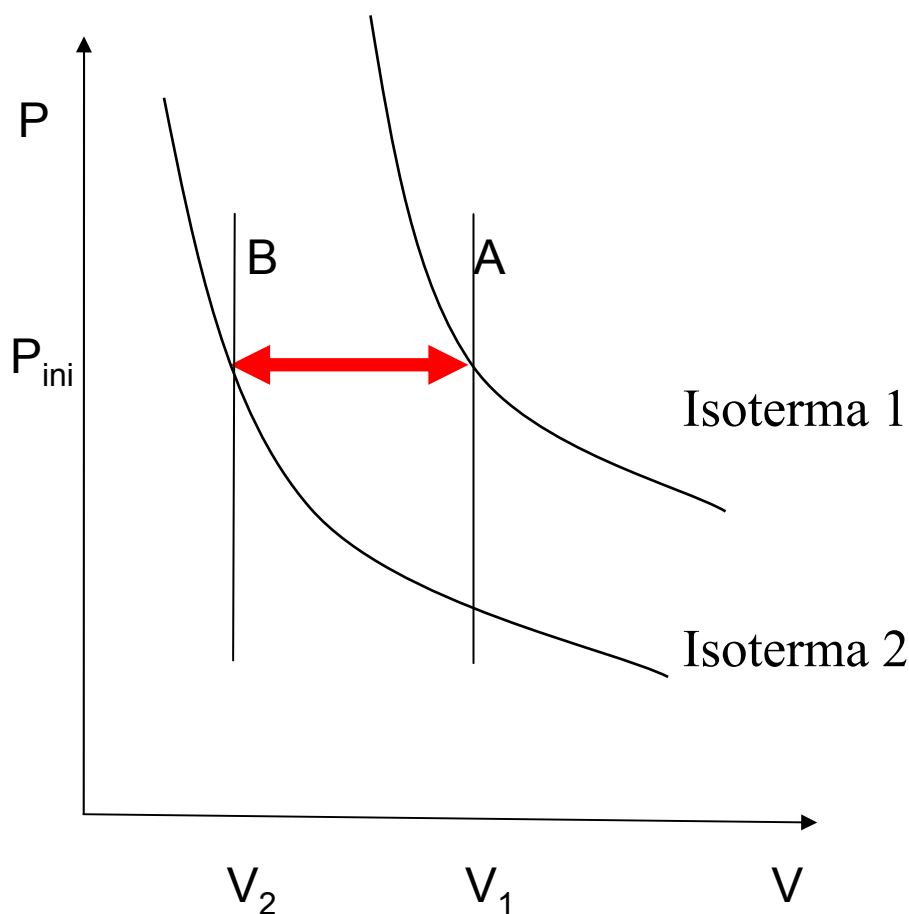
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -C_P \mu_{JT}$$

Se construyen curvas isoentálpicas T vs P



Procesos de gases ideales

Compresión-expansión reversible a $P=\text{cte}$



$$q_P = C_P(T_2 - T_1)$$

$$w = -R(T_2 - T_1)$$

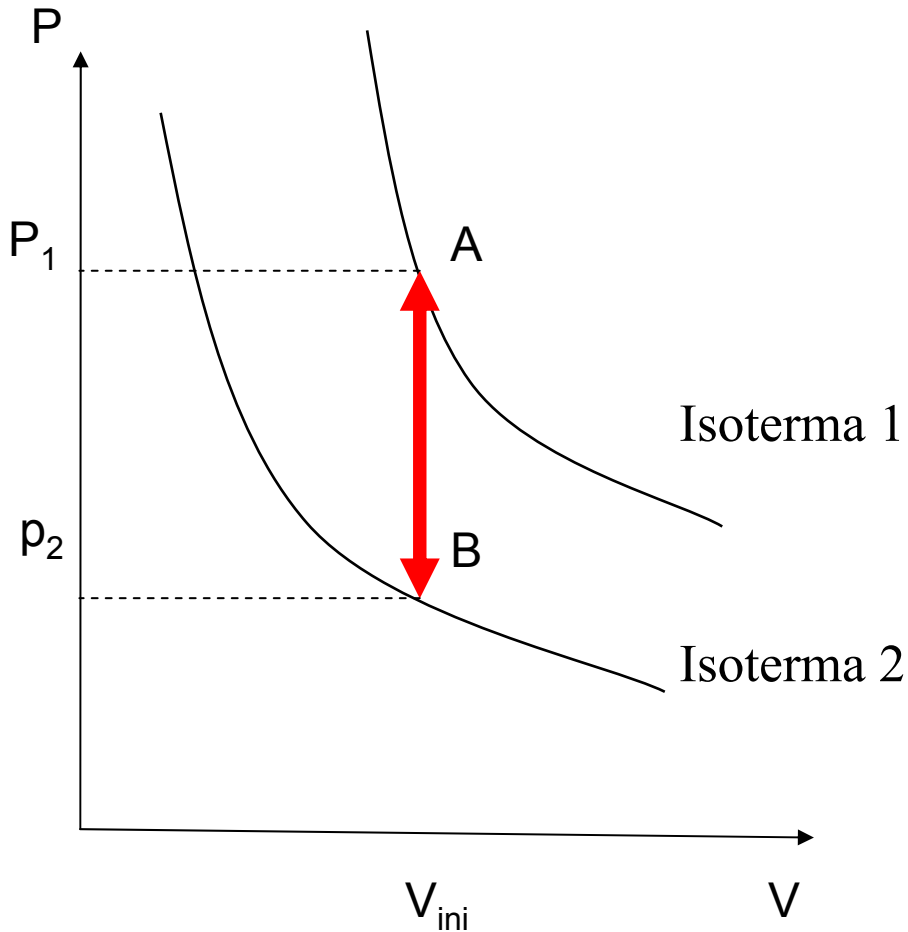
$$\Delta E = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1)$$

¿ T aumenta o disminuye?

Procesos de gases ideales II

Cambio de presión a $V = \text{cte}$



$$q_V = C_V (T_2 - T_1)$$

$$w = 0$$

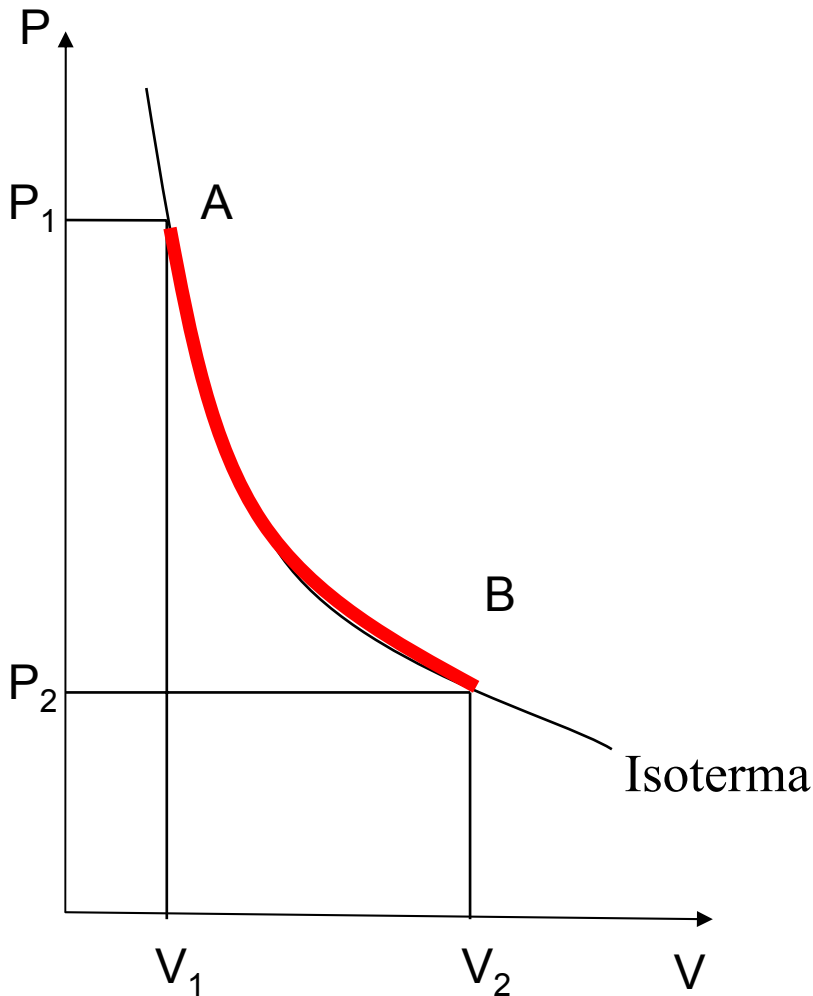
$$\Delta E = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

Comparar con los valores anteriores.

Procesos en gases ideales III

Compresión-expansión reversible a $T = \text{cte}$



$$q = -w$$

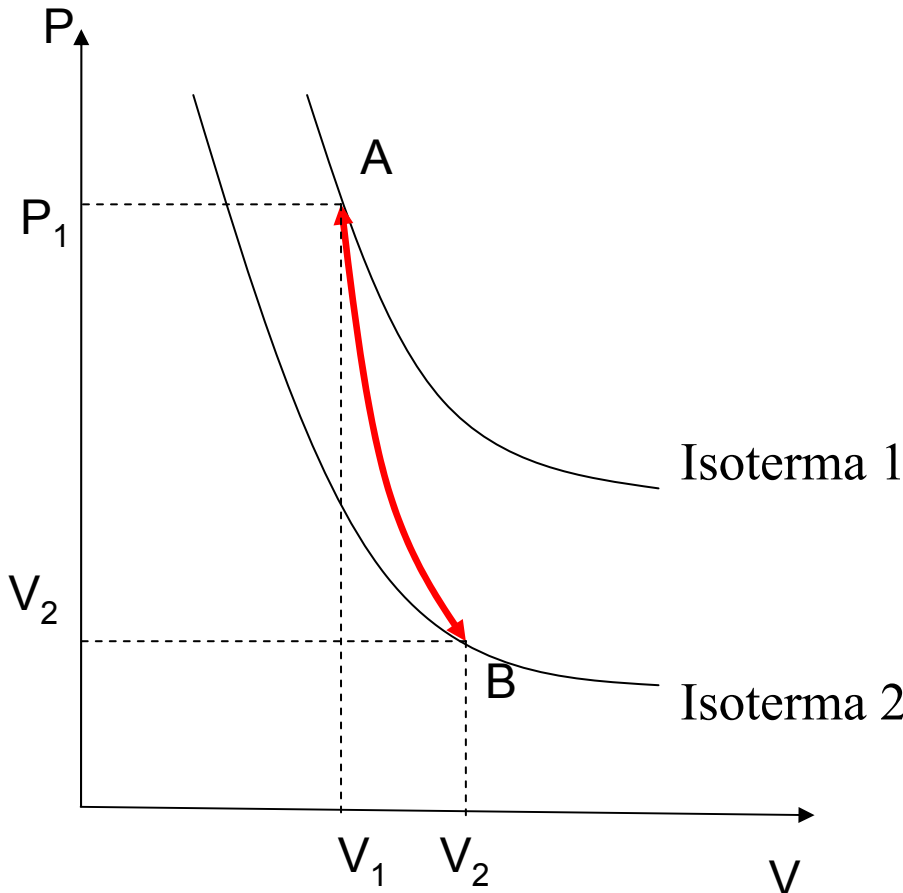
$$w = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

Procesos en gases ideales IV

Compresión-expansión adiabática reversible



$$q = 0$$

$$w = \Delta E$$

$$\Delta E = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1)$$

¿T aumenta o disminuye?

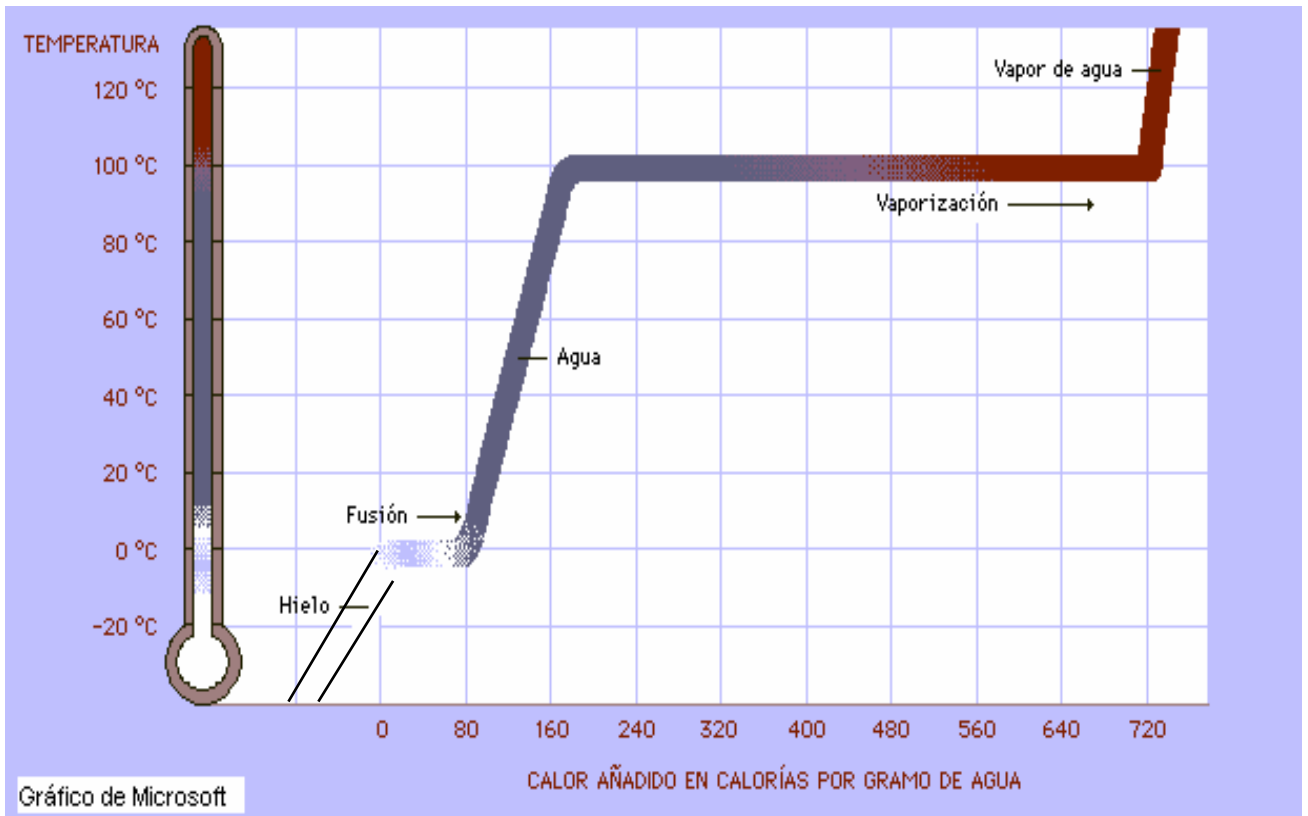
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$$

Cambios de fase reversibles

La temperatura y la presión se mantienen constantes.

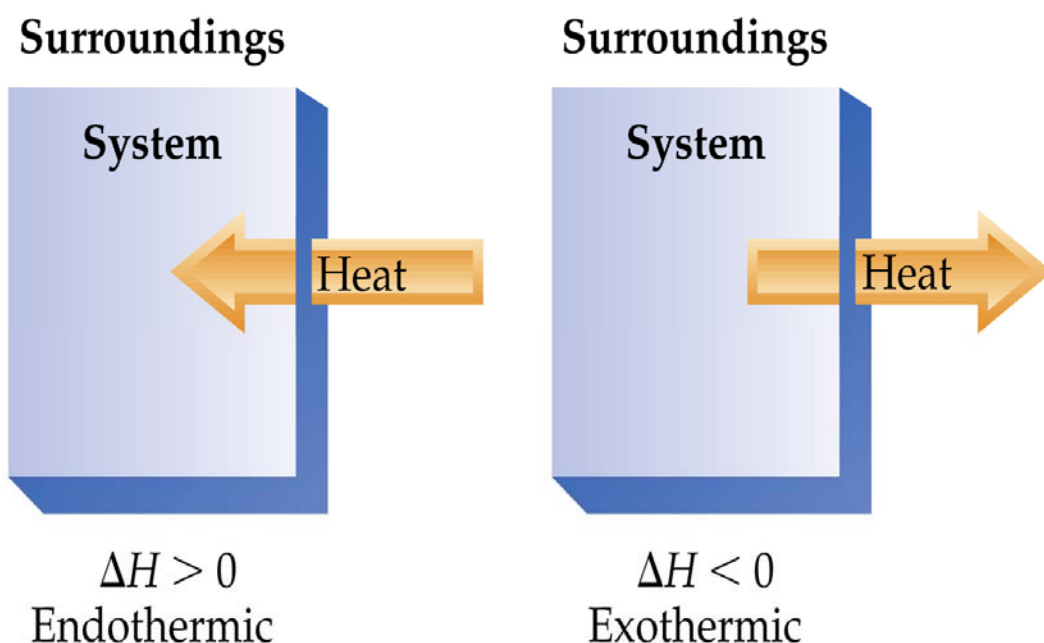


$$\Delta H_{ebu} = 6 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H_{vap} = 40.65 \text{ Kj/mol}$$

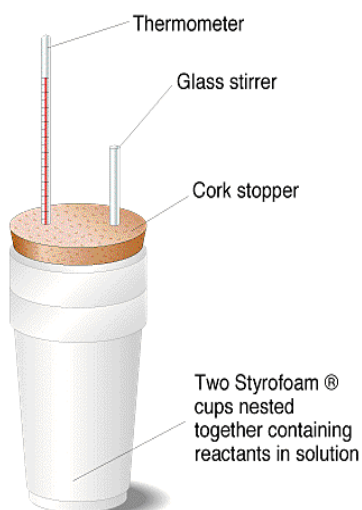
Termoquímica

- Los reactivos y productos de una reacción química tienen distinta entalpía y energía interna.
- Por lo tanto las reacciones químicas van acompañadas de cambios de energía interna y de entalpía.
- A $T = \text{constante}$ estos cambios se manifiestan como calor absorbido o cedido por el sistema.
- La termoquímica estudia el calor puesto en juego en las reacciones químicas.

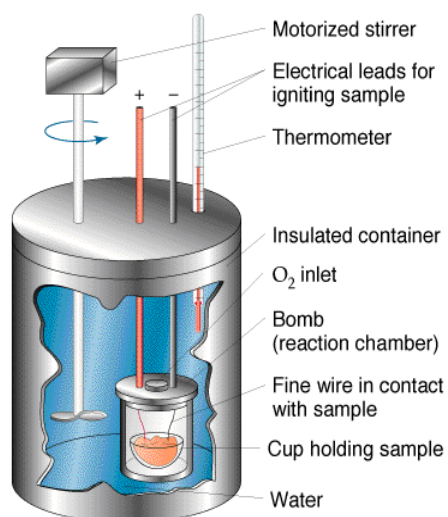


¿Cómo se mide el calor de una reacción?

Se utiliza un calorímetro que puede ser a $V=cte$ o $P=cte$



Calorímetro simple



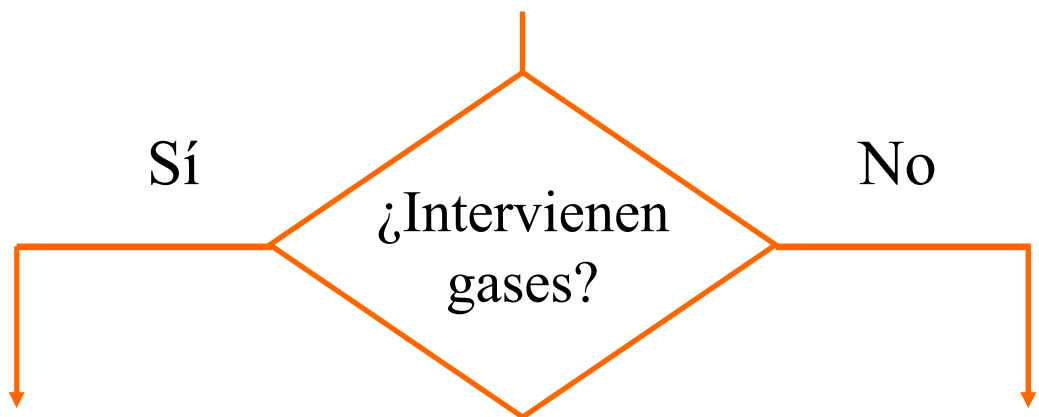
Bomba calorimétrica

¿Cómo se determina experimentalmente el ΔH de una reacción?

$$Q_v = \Delta U = U_{\text{prod}} - U_{\text{reac}}$$

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$



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

$$\Delta H \approx \Delta U$$

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

Si $T = \text{cte}$



Entalpía de reacción

Consideramos una reacción genérica



Se define la entalpía de reacción, ΔH_r , como

$$\Delta H_r = H_{prod} - H_{reac}$$
$$\Delta H_r = aH_A + bH_B - (cH_C + dH_D)$$

Pero no se conoce las entalpía absoluta de ninguna sustancia.

Entalpías estándar

- Estado estándar de una sustancia:
 - forma más estable de la sustancia pura a la presión estándar (1 bar).
 - depende de la temperatura.
 - Ej: agua a 25°C líquido, a 150°C gaseoso.
- Entalpía de formación de una sustancia (ΔH_f°):
 - entalpía de reacción para la formación de un mol de la sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en sus estados estándar.

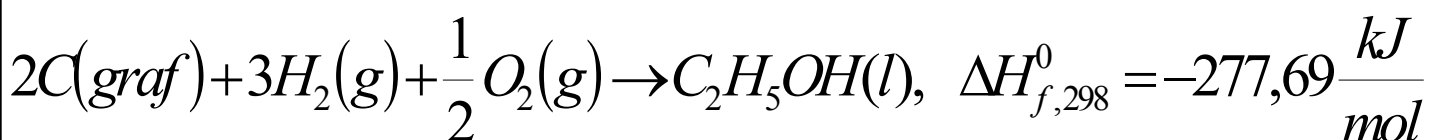


Tabla de entalpías de formación

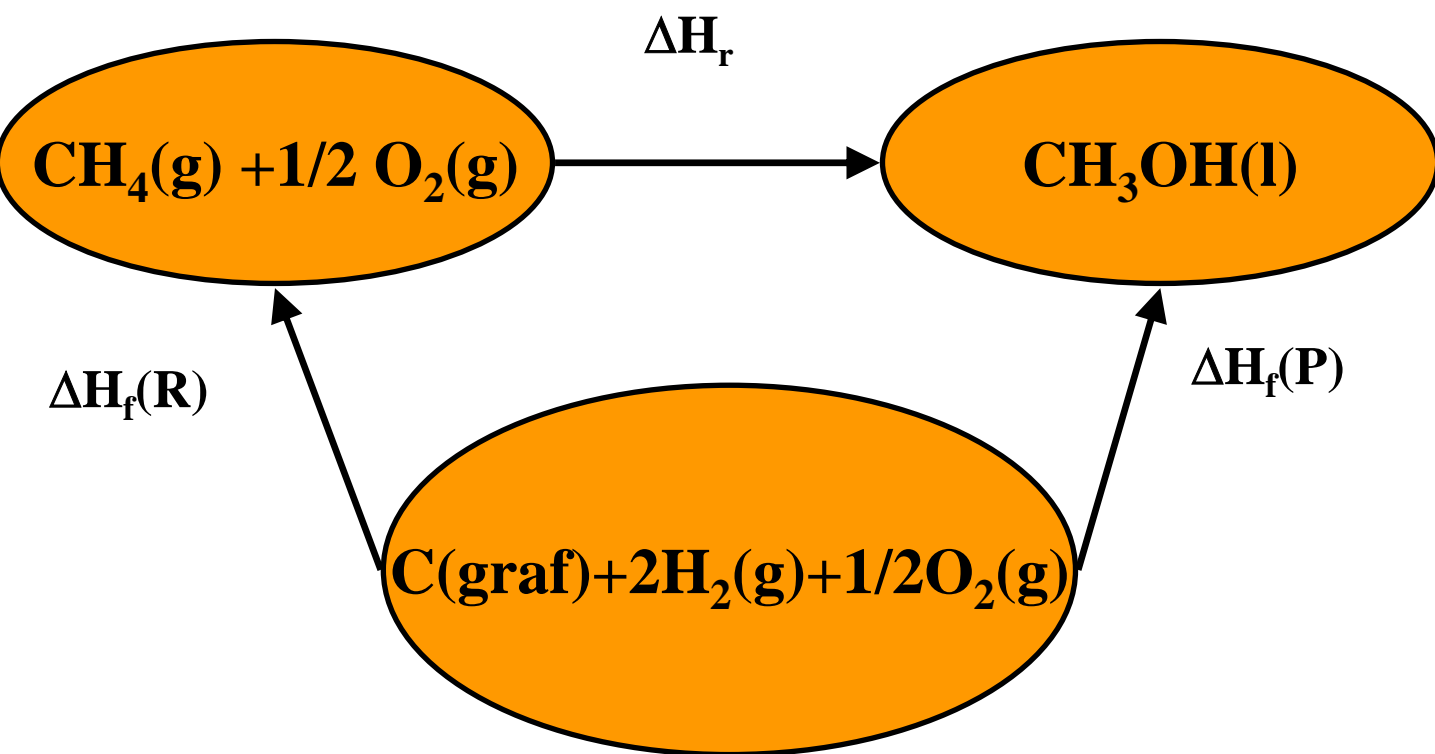
TABLE 5.3 Standard Enthalpies of Formation, ΔH_f° , at 298 K

Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetylene	$C_2H_2(g)$	226.7	Hydrogen chloride	$HCl(g)$	-92.30
Ammonia	$NH_3(g)$	-46.19	Hydrogen fluoride	$HF(g)$	-268.6
Benzene	$C_6H_6(l)$	49.0	Hydrogen iodide	$HI(g)$	25.9
Calcium carbonate	$CaCO_3(s)$	-1207.1	Methane	$CH_4(g)$	-74.8
Calcium oxide	$CaO(s)$	-635.5	Methanol	$CH_3OH(l)$	-238.6
Carbon dioxide	$CO_2(g)$	-393.5	Propane	$C_3H_8(g)$	-103.85
Carbon monoxide	$CO(g)$	-110.5	Silver chloride	$AgCl(s)$	-127.0
Diamond	$C(s)$	1.88	Sodium bicarbonate	$NaHCO_3(s)$	-947.7
Ethane	$C_2H_6(g)$	-84.68	Sodium carbonate	$Na_2CO_3(s)$	-1130.9
Ethanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Sodium chloride	$NaCl(s)$	-410.9
Ethylene	$C_2H_4(g)$	52.30	Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273	Water	$H_2O(l)$	-285.8
Hydrogen bromide	$HBr(g)$	-36.23	Water vapor	$H_2O(g)$	-241.8

Ciclos termodinámicos

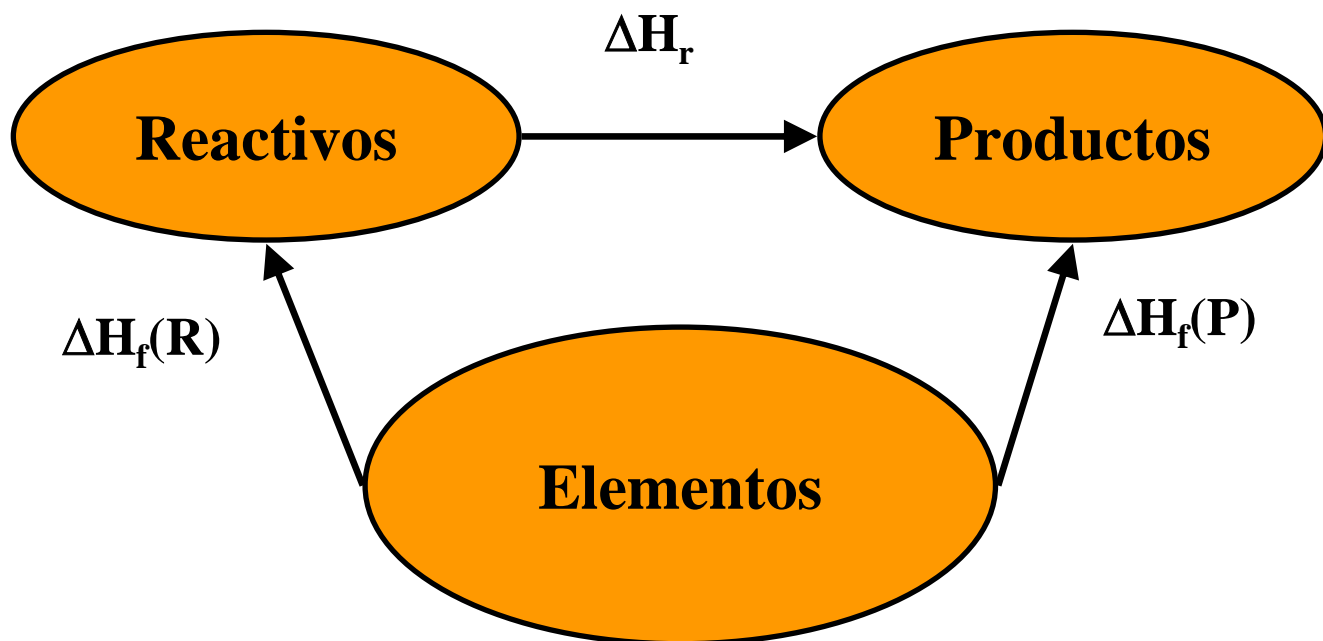
- Representación esquemática dos procesos diferentes que empiezan y terminan en el mismo estado.
- Los ciclos termodinámicos se usan para calcular variaciones de funciones de estado desconocidas a partir de variaciones conocidas o fáciles de determinar.
- Los ciclos se fundamentan en el hecho de que las variaciones de las funciones de estado no dependen del camino.

¿Cómo usamos los ciclos para calcular ΔH_r a partir de datos tabulados?



$$\Delta H_{f,\text{CH}_4} + \Delta H_r = \Delta H_{f,\text{CH}_3\text{OH}}$$

En general



$$\Delta H_r = \Delta H_{f, \text{productos}} - \Delta H_{f, \text{reactivos}}$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_{f, \text{productos}}^{\circ} - \Delta H_{f, \text{reactivos}}^{\circ}$$

Notar: $\Delta H_{f, \text{elementos}}^{\circ} = 0$, no significa $H_{\text{elementos}}^{\circ} = 0$

Entalpía de combustión

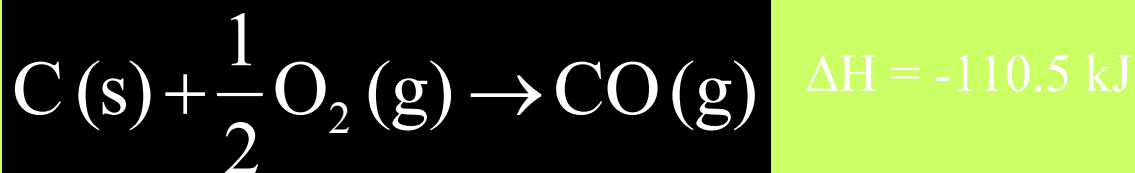
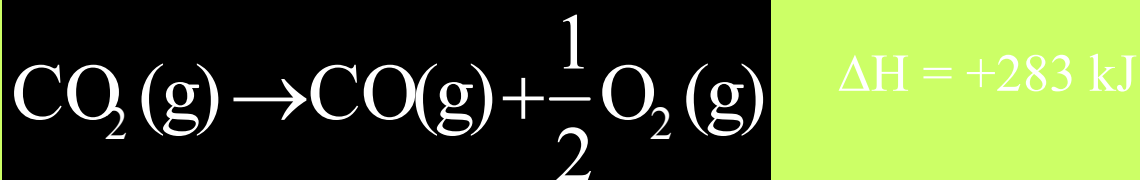
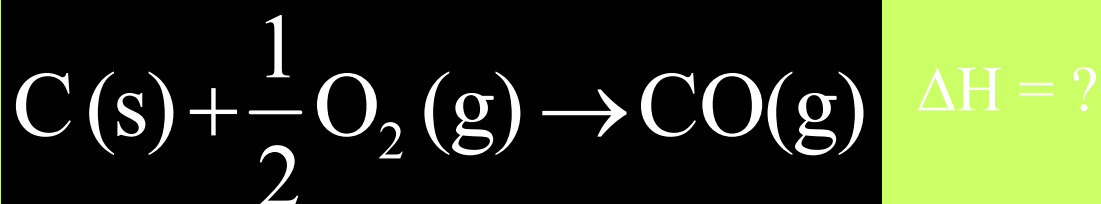
Entalpía de la reacción oxidación entre 1 mol de sustancia y oxígeno molecular para formar los productos en el máximo estado de oxidación

- Son más fáciles de determinar que las entalpías de formación.
- Mediante ciclos se pueden usar para determinar entalpías de formación.
- Importantes para la industria, economía, etc.

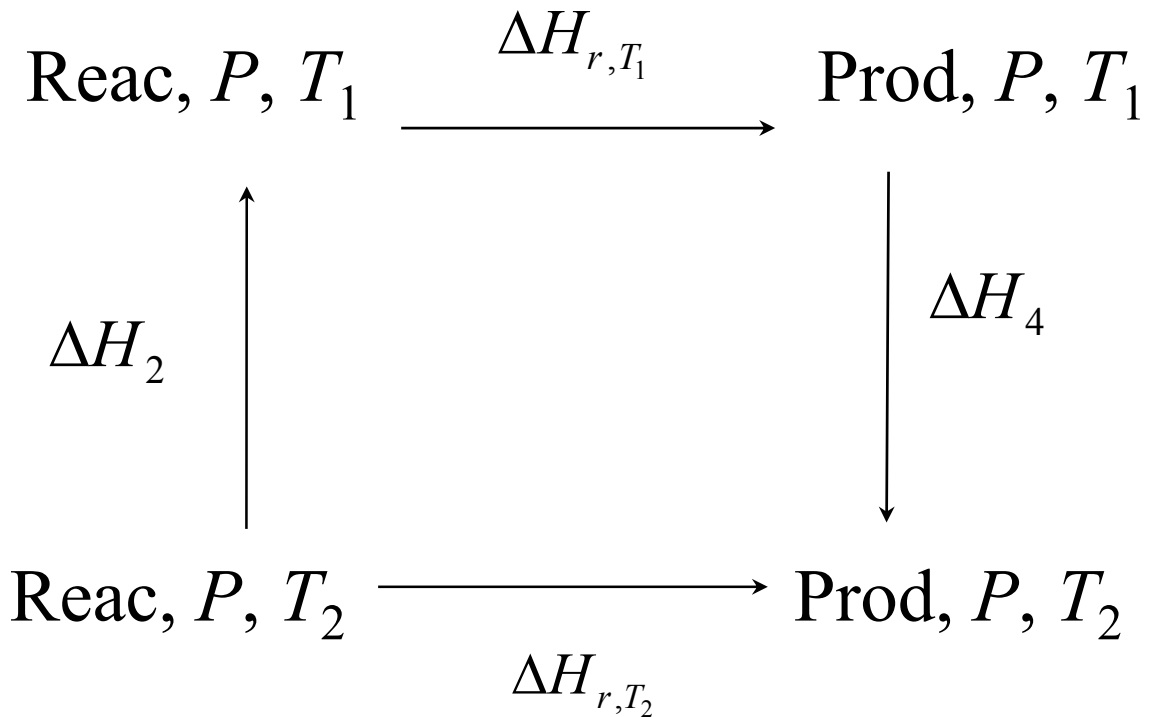
Fuel	Ecuación	ΔH° (kJ/mol)	ΔH° (KJ/g)
hydrogen	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-286	-142
methanol	$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-726	-23
Octano	$2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	-5471	-48

Ley de Hess

El calor intercambiado cuando una reacción química se lleva a cabo a T y P constantes es el mismo tanto si la reacción ocurre en una etapa o en varias etapas.



Ley de Kirchoff



$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_2 + \Delta H_{r,T_1} + \Delta H_4$$

$$\Delta H_2 = - \int_{T_1}^{T_2} C_{P,react} dT$$

$$\Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,prod} dT$$

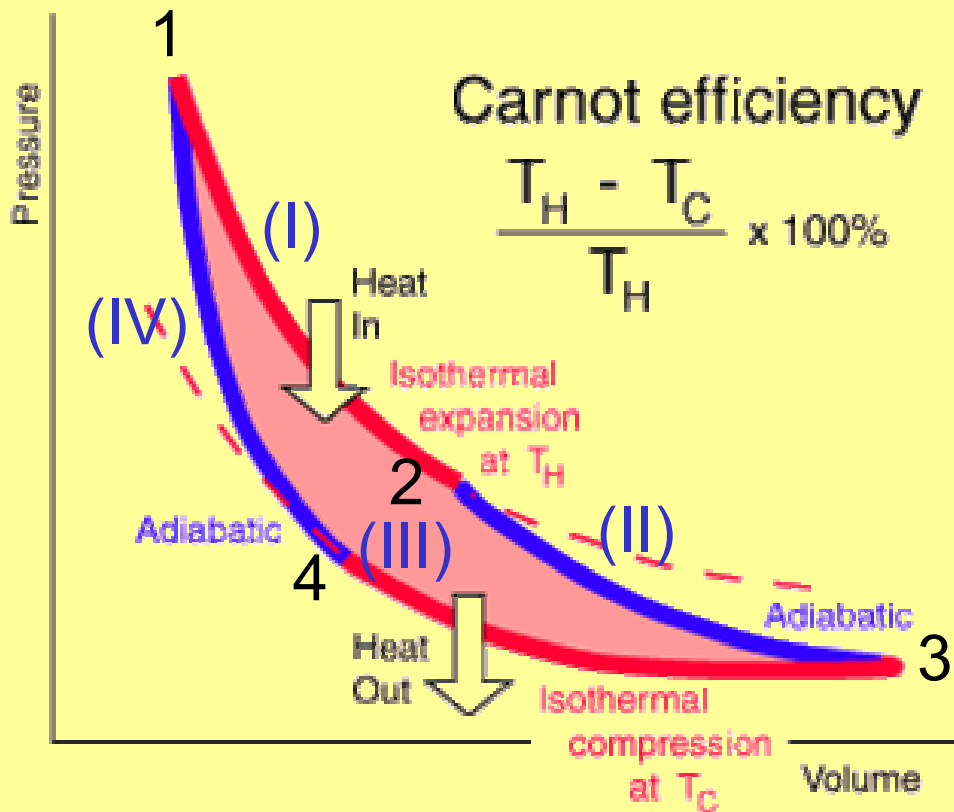
$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_{r,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_{P,prod} - C_{P,react}) dT$$

¿Qué pasa si hay cambios de fase?

Ojo: C_p es extensiva.

Ciclo de Carnot

Gas ideal se coloca en un baño a $T = \text{cte}$. Se disminuye la P_{ext} para que el sistema evolucione en eq. térmico y mecánico (I). Luego se aísla y expande **adiabáticamente** (II). Se retira la envoltura adiabática y se coloca en un baño y se comprime a $T = \text{cte}$ (III). Luego se lleva a las cond. (i) adiabáticamente (IV).



Ciclo de Carnot

$$(I) \quad 1 \rightarrow 2 \quad \Delta T=0, \quad \Delta E_I=0, \quad \Delta H_I=0$$

$$Q_I = W_I = RT \ln V_2/V_1 > 0$$

$$(II) \quad 2 \rightarrow 3 \quad Q_{II}=0, \quad \Delta E_{II}=C_V \Delta T = W_{II}$$

$$\Delta H_{II}=C_P \Delta T$$

$$(III) \quad 3 \rightarrow 4 \quad \Delta T=0, \quad \Delta E_{III}=0, \quad \Delta H_{III}=0$$

$$Q_{III} = W_{III} = RT \ln V_4/V_3 < 0$$

$$(IV) \quad 4 \rightarrow 1 \quad Q_{IV}=0, \quad \Delta E_{IV}=C_V \Delta T = -\Delta E_{II}$$

$$W_{IV} = -W_{II}, \quad \Delta H_{IV} = C_P \Delta T = -\Delta H_{II}$$

En el ciclo total

$$W = W_I + W_{III} = Q_I + Q_{III} = Q$$

$$W = RT_1 \ln V_2/V_1 + RT_2 \ln V_4/V_3$$

Ciclo de Carnot

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

dividiendo ambas ec.

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\Rightarrow W = RT_1 \ln V_2/V_1 - RT_2 \ln V_2/V_1$$

$$W = (RT_1 \ln V_2/V_1)(1 - T_2/T_1)$$

siendo $Q_I = RT \ln V_2/V_1$

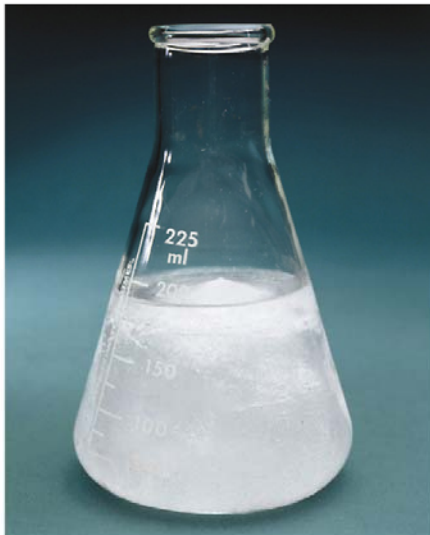
$$W = Q_I (1 - T_2/T_1)$$

El ciclo será más rendidor cto más W efectue con menor Q

Definimos la **EFICIENCIA** como

$$\eta = \frac{W}{Q_I} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_I + Q_{II}}{Q_I}$$

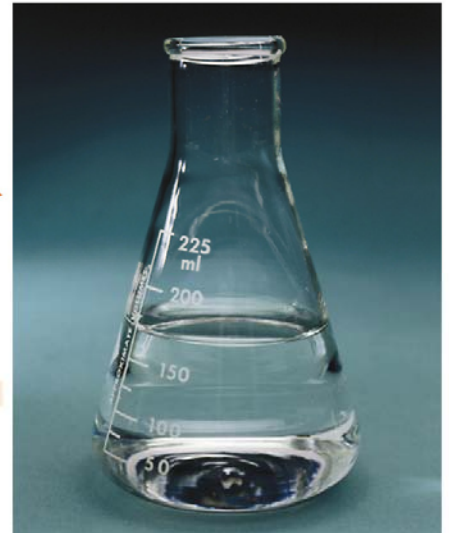
Procesos espontáneos



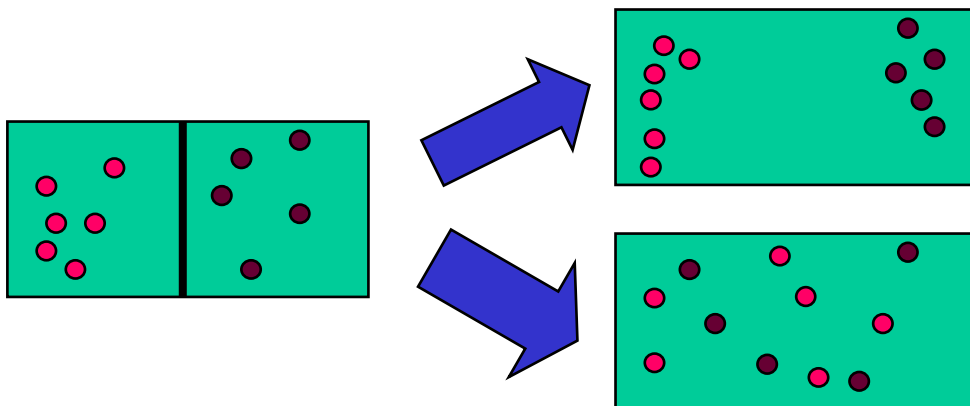
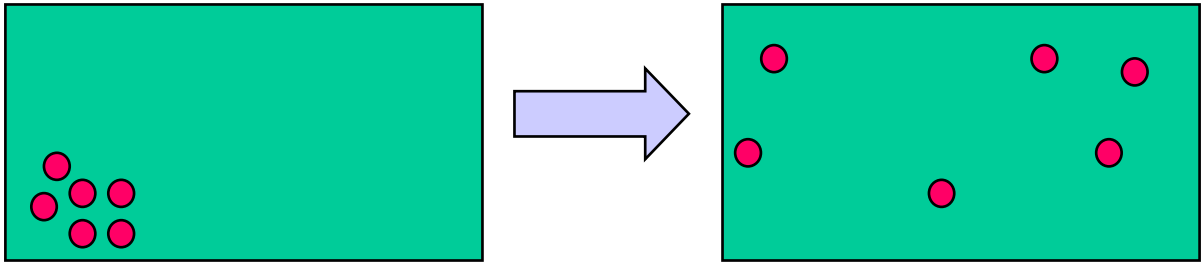
Spontaneous for $T > 0^\circ\text{C}$



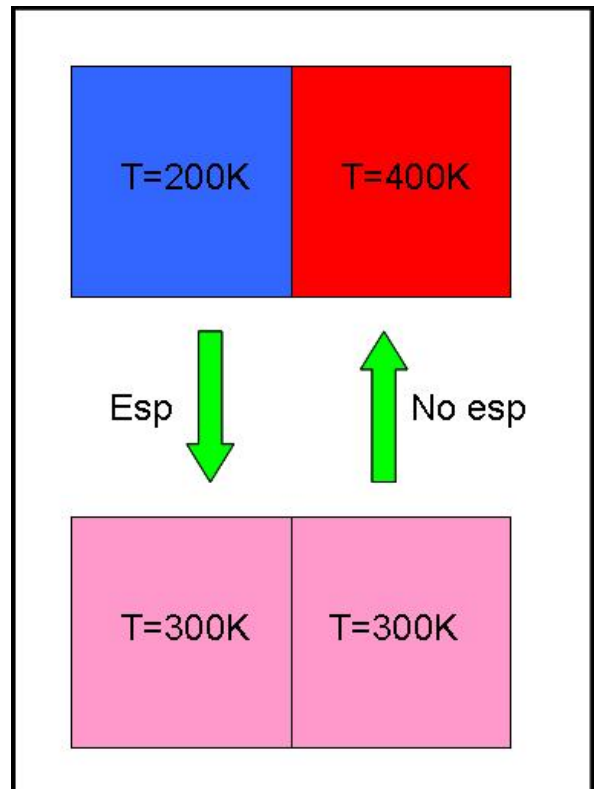
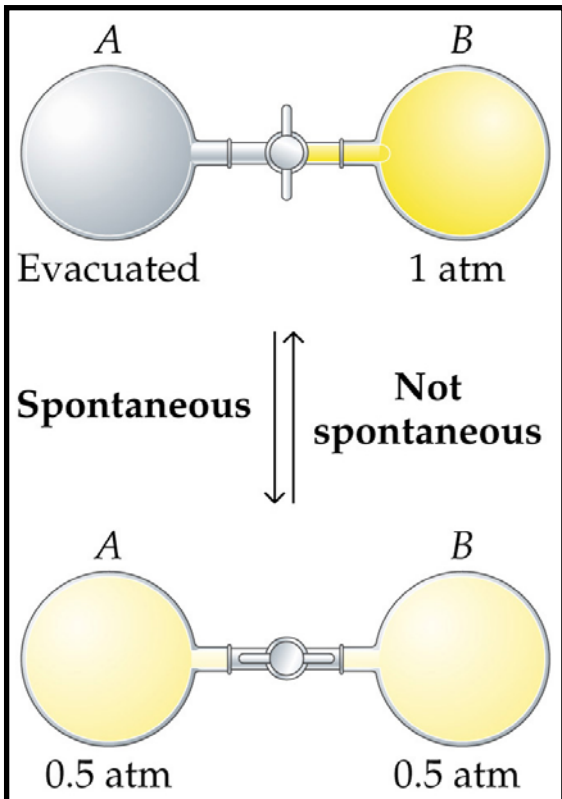
Spontaneous for $T < 0^\circ\text{C}$



Procesos espontáneos II



Procesos espontáneos III

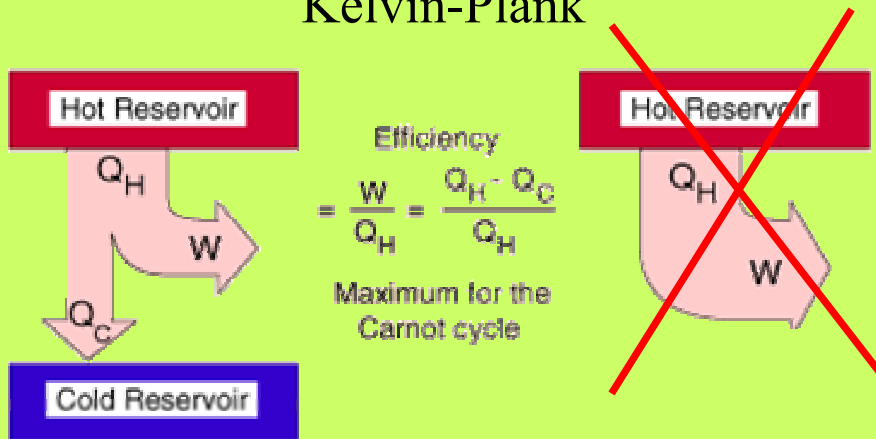


¿Los procesos no espontáneos contradicen la 1ra ley?

Segunda Ley

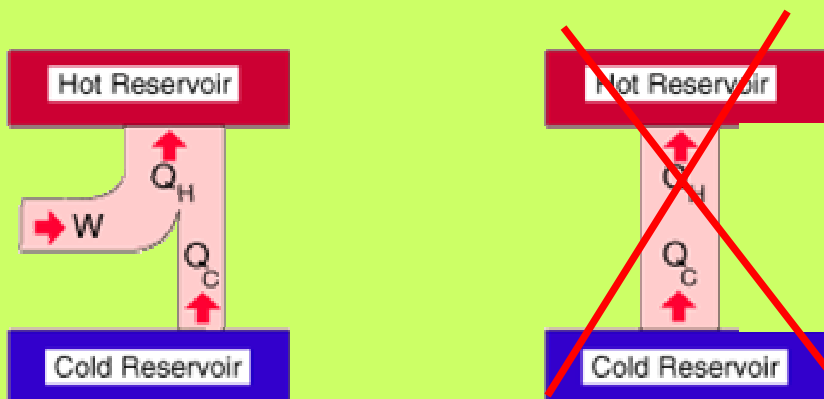
“Es imposible construir una máquina térmica que, funcionando de manera reversible, convierta una cierta cantidad de calor recibida del entorno en una cantidad equivalente de trabajo realizado sobre el entorno”.

Kelvin-Planck



“Es imposible que un sistema, que funciona de manera cíclica, tenga como único efecto tomar una cierta cantidad de calor de una fuente fría y transferir una cantidad equivalente de calor hacia una fuente caliente”.

Claussius



Segunda Ley II

- Los postulados de la segunda ley nos hablan de la imposibilidad de realizar ciertos procesos (\rightarrow procesos no espontáneos).
- Luego vinieron algunas generalizaciones: “Sooner or later ... everything turns to shit”. Woody Allen
- Existe una función de estado tal que:

$$\exists S / dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \longrightarrow \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} > 0 \text{ procesos irreversibles}$$

$$\Delta S_{univ} = 0 \text{ procesos reversibles}$$

Notar: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$

Propiedades de la entropía

- La entropía no se conserva, salvo en los procesos reversibles. Esta propiedad no familiar o falta de propiedad le dá cierto misterio.
- “La energía no puede ser creada ni destruída” (1° ppio).
“La entropía no puede ser destruída, pero puede ser creada” (2° ppio).

Vaso de H₂O
fría



Vaso de H₂O
caliente

Q entregado = Q recibido

S aumenta > **S disminuye**

De dónde viene esta S adicional?

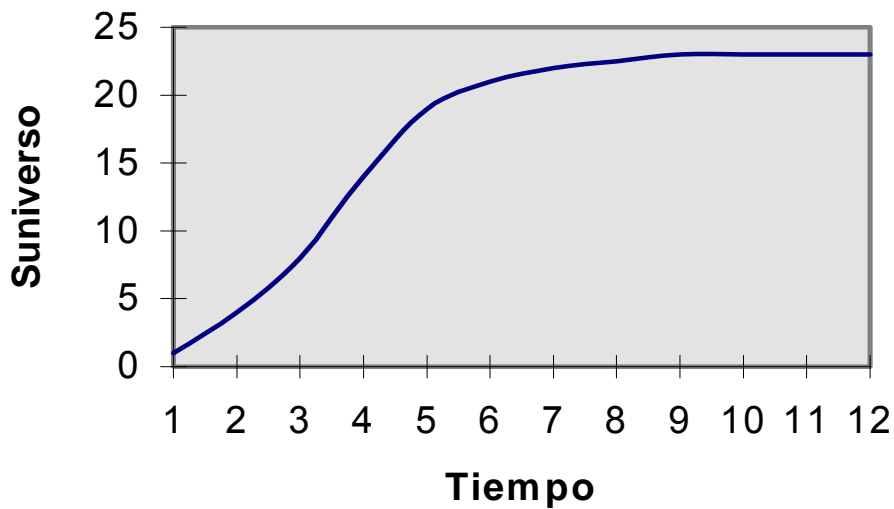
Rta: ha sido creada durante la mezcla.

Una vez creada, la entropía no puede ser destruída.

El Universo debe cargar con este aumento de S.

Entropía y equilibrio

Entropía del universo a lo largo de un proceso



- S_{univ} es máxima en el equilibrio.
- $dS_{univ} = 0$ en el equilibrio.

Cálculos de ΔS

De acuerdo con el 2° principio: $dS = dq_{rev}/T$ por lo tanto:

- Para un proceso reversible podemos usar el calor puesto en juego en el proceso para calcular dS .
- Para un proceso irreversible NO podemos usar el calor puesto en juego para calcular dS .
- Alternativa: idear un proceso reversible que una los mismos estados y usar $dS = dq_{rev}/T$

Ejemplos I

Proceso cíclico

$$\Delta S = 0 \text{ porque } S \text{ es función de estado}$$

Proceso adiabático reversible

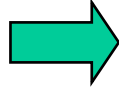
$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T}, \quad \delta q_{rev} = 0 \quad \therefore \quad \Delta S = 0$$

Proceso isotérmico reversible

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Proceso reversible de un gas ideal

$$\delta q_{rev} = dE - \delta w_{rev}$$



$$\delta q_{rev} = n\bar{c}_V dT + p dV$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \bar{c}_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \bar{c}_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = n \bar{c}_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Proceso irreversible de un gas ideal (entre los mismos estados)

$$\Delta S = n \bar{c}_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Calentamiento a presión constante

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}$$

Cambio de fase reversible (ocurre a T y P constante)

$$\Delta S = \frac{Q_{P,rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Desigualdad de Clausius

$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

$$\Delta S + \Delta S_{ent} \geq 0$$

$$\Delta S \geq -\Delta S_{ent}$$

como el entorno tiene V cte y T cte

$$\delta q_{ent} = dE_{ent} - \delta W_{ent}$$

$$dS_{ent} = \frac{\delta q_{ent,rev}}{T_{ent}} = \frac{\delta q_{ent}}{T_{ent}} = -\frac{\delta q}{T}$$

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

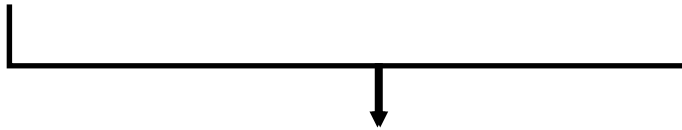
Combinando el 1^{er} y 2^{do} principio

Primer principio

$$dE = \delta q + \delta w$$

Segundo principio

$$TdS \geq \delta q$$



$$dE \leq TdS + \delta w$$

Si $P=P_{ext}$
Si $dw^*=0$

$$dE \leq TdS - PdV$$

Energía libre de Gibbs

Consideramos un sistema a T y P constante

$$dE \leq d(TS) - d(PV)$$

$$dE \leq d(TS) - d(PV)$$

porque T y P son ctes.

$$dE - d(TS) + d(PV) \leq 0$$

$$d(E - TS + PV) \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

con

$$G = E + PV - TS$$

Eq. térmico y mecánico.

Sólo hay trabajo PV .

Resumiendo

$$\exists S / dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$dS > \frac{\delta q_{irrev}}{T}$$

$$dS_{univ} > 0 \quad \text{Proceso irreversible}$$

$$dG < 0$$

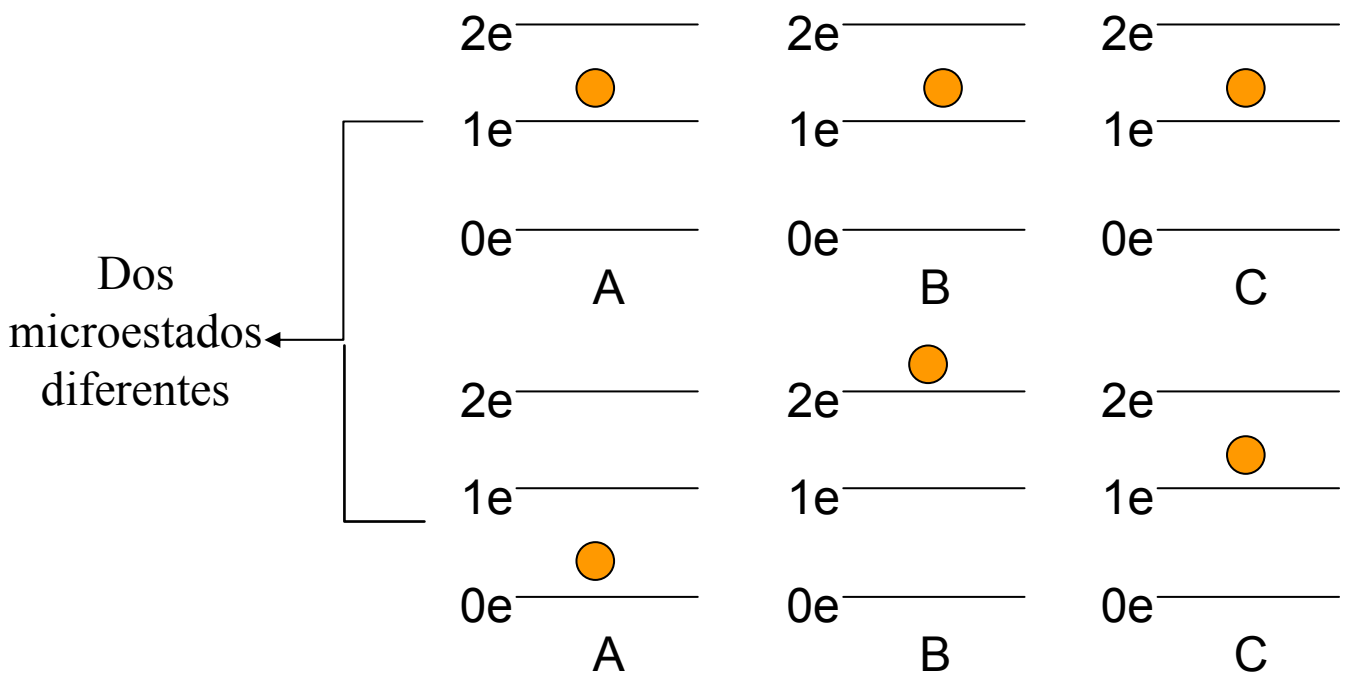
$$dS_{univ} = 0 \quad \text{Proceso reversible o equilibrio}$$

$$dG = 0$$

T y P
cte

¿Qué es la entropía?

- Diferenciar microestados de macroestados
- Ej: un sistema de 3 partículas con 3 estados
- Hay diferentes maneras de tener una energía total $3e$



¿Qué es la entropía? II

¿Cuántos microestados del sistema son compatibles con una dada energía interna E ?

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

Sistema aislado de N partículas y volumen V

$$\Omega(N, V, E)$$

Número de estados microscópicos compatibles con las variables macroscópicas N , V y E = **Multiplicidad**.

$$k = \frac{R}{N}$$

Constante de Boltzman.

Entropía y desorden molecular

1. **En los cambios de fase de una sustancia:** un mayor desorden se entiende como mayores movimientos translacionales y rotacionales, y mayores distancias intermoleculares.
2. **En el efecto de la temperatura en la distribución de las velocidades moleculares:** un mayor desorden se entiende como una mayor dispersión de la energía cinética (velocidad) de las moléculas.
3. **En la distribución de dos (o más) tipos de moléculas en un sistema:** un mayor desorden se entiende como una distribución más homogénea y al azar de los dos tipos de moléculas.
4. **En los polímeros lineales (DNA, proteínas, plásticos):** un mayor desorden se entiende como una pérdida del plegamiento tridimensional.

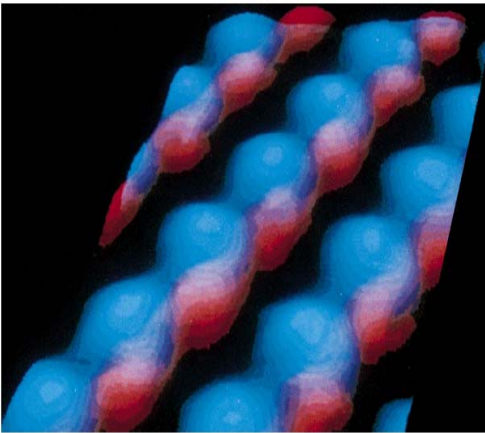
Entropía como desorden molecular

Entropías de transición de fase

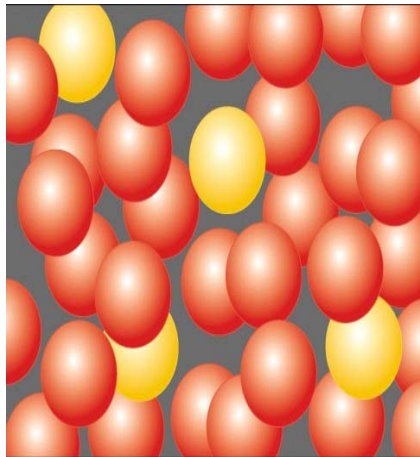
$$\Delta S = \frac{Q_{P,rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

En los estados de la materia: sólido, líquido, y gaseoso, hay un aumento, en ese orden, del desorden molecular, entendido como movimiento translacional y distancia intermolecular.

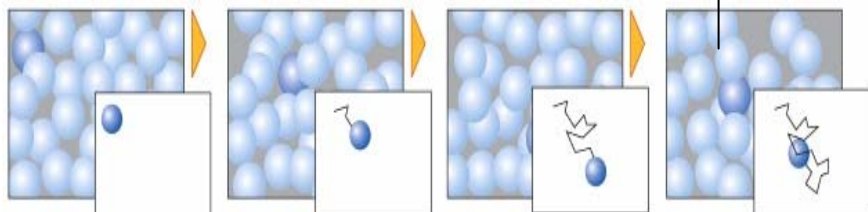
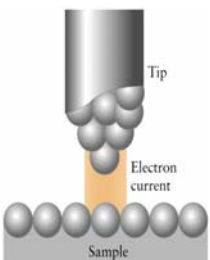
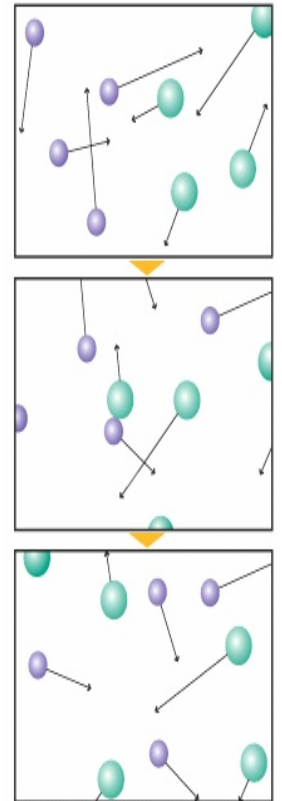
Sólido



Líquido



Gas



Entropías de vaporización estándar de líquidos (101.3 kPa)

	ΔS° (J/K.mol)	ΔH° (kJ/mol)	Punto ebullición (°C)
Benceno	+ 87.2	+ 30.8	80.1
Tetracloruro de carbono	+ 85.8	+ 30.0	76.7
Ciclohexano	+ 85.1	+ 30.1	80.7
Sulfuro de hidrógeno	+ 87.9	+ 18.7	- 60.4
Metano	+ 73.2	+ 8.2	- 161.5
Agua	+ 109.1	+ 40.7	100.0

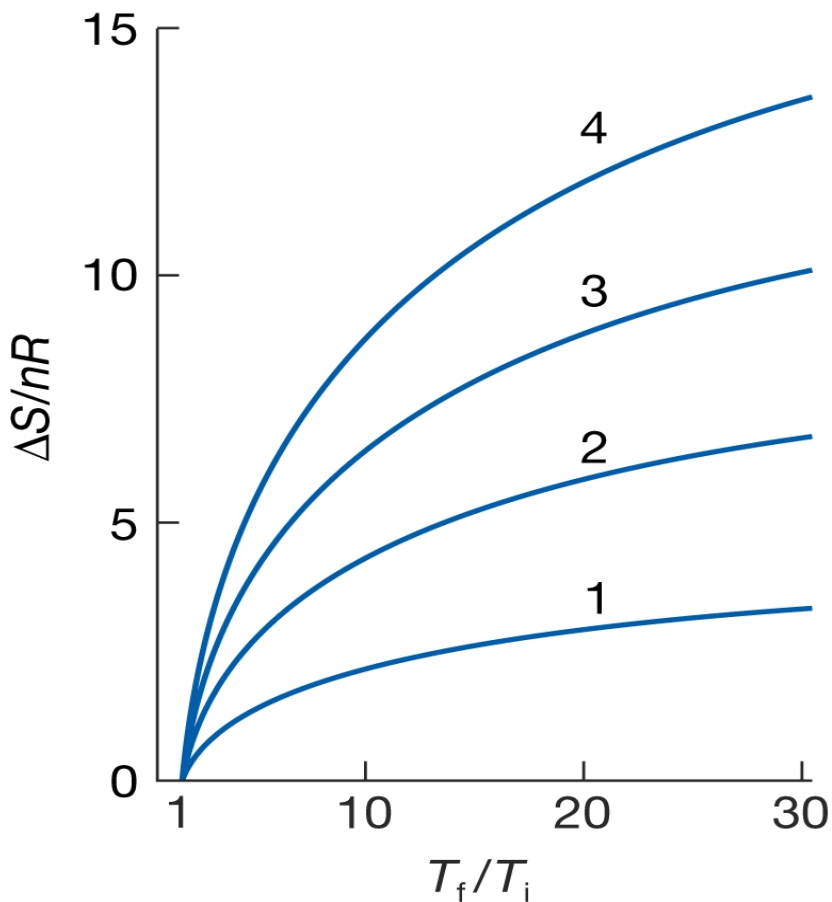
Los similares $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ de los líquidos es debido a la generación de un similar **desorden** molecular = **regla de Trouton (1884)**.

La existencia de **puentes de hidrógeno** en el agua es responsable del alto punto de ebullición y de los altos valores de ΔH° y ΔS° .

El metano tiene un $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ anormalmente bajo. Se lo interpreta como una incapacidad de la molécula para absorber energía de rotación (**molécula casi esférica**) a temperaturas bajas (-161°C).

Efecto de la temperatura sobre la entropía

1. Escala macroscópica, gas ideal



Para un mol de gas ideal

$$T_i = 273 \text{ K (0 °C)}$$

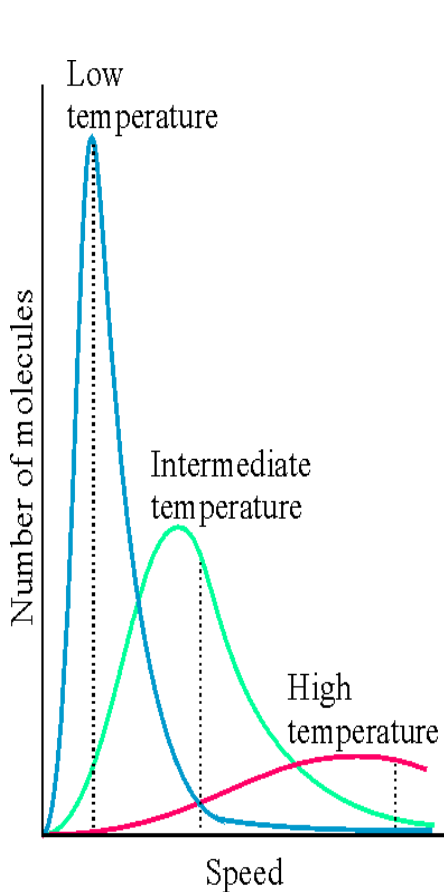
$$T_f = 819 \text{ K (546 °C)}$$

$$\Delta S = C_p \cdot \ln (T_f/T_i)$$

$$\Delta S = 2.5 \times 8.31 \times \ln (546/273) = 22.8 \text{ J/K.mol}$$

Distribución de las velocidades moleculares (Maxwell-Boltzmann).

Efecto de la temperatura sobre la dispersión de las
velocidades moleculares.

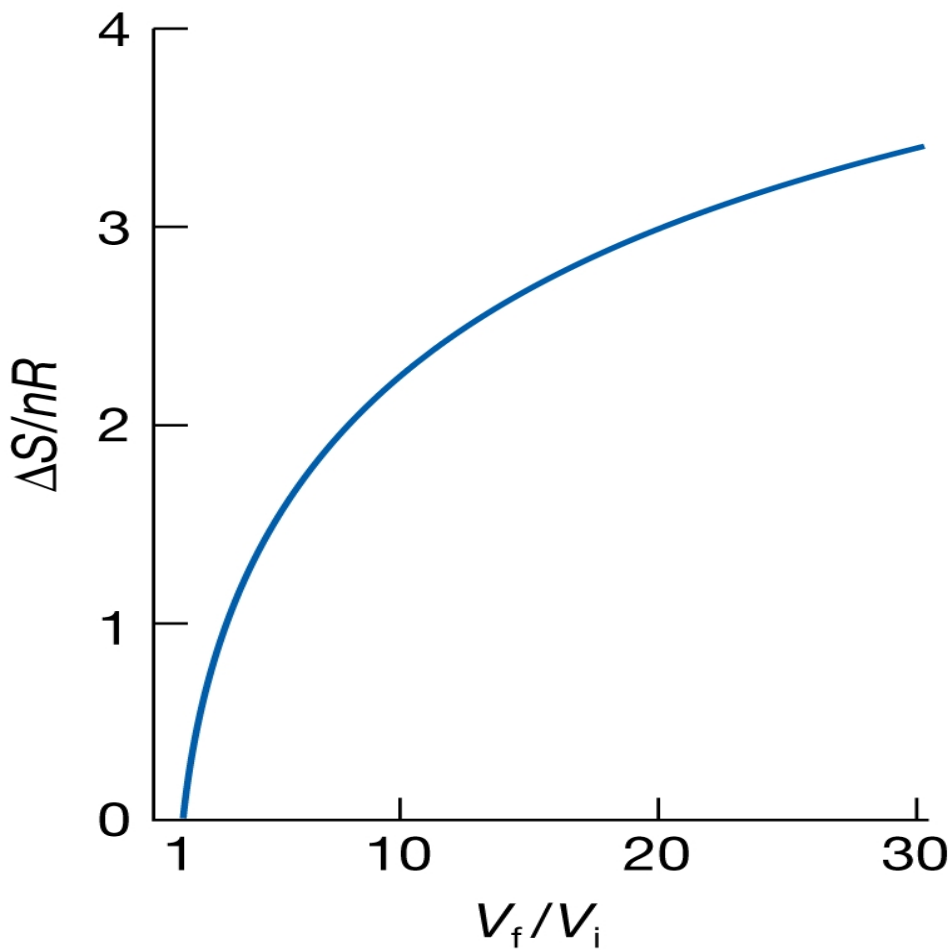


$$f(M, T, s) = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{M}{2000 \cdot \pi \cdot R \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot s^2 \cdot \exp \left(\frac{-M \cdot s^2}{2000 \cdot R \cdot T} \right)$$

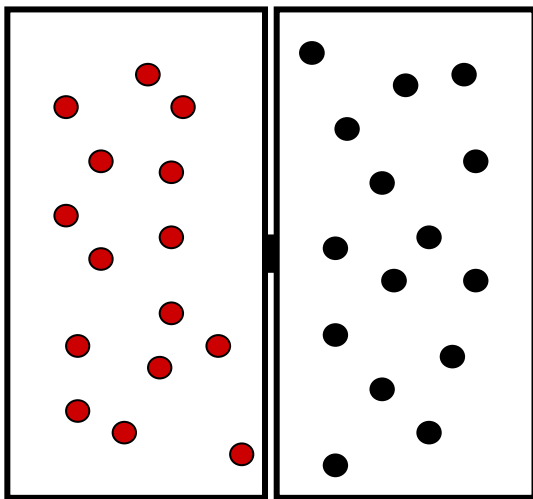
El rango de velocidades
moleculares $[v_0 : v_{\text{media}}]$, se amplía
al incrementar la temperatura
 \Rightarrow mayor dispersión de la
energía molecular

Efecto del volumen sobre la entropía para la expansión isotérmica de un gas ideal

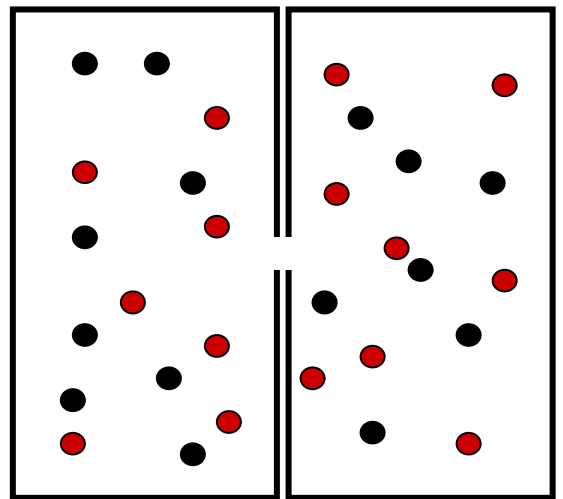
$$\Delta S = nR \ln V_2/V_1$$



La expansión de un gas es similar a la expansión (difusión, dispersión) de dos gases A (rojo, vacío) y B (negro, lleno) para ocupar un espacio común. Este aumento de la distribución desordenada y al azar que resulta de mezclar dos gases por difusión, produce un aumento calculable de entropía, llamado **entropía de mezcla**.



Estado
1



Estado
2

Entropía de mezcla

(sin considerar interacciones intermoleculares)

$$\Delta S = nR \ln V_2/V_1$$

$$\text{ó } \Delta S = nR \ln P_1/P_2$$

en el caso de la mezcla anterior, a 1 atm:

$$\Delta S = n_A R \ln P_{A1}/P_{A2} + n_B R \ln P_{B1}/P_{B2}$$

con: $P_{A1} = P_{B1} = 1 \text{ atm}$

$$P_{A2} = X_{A2} \cdot 1 \text{ atm} \quad (\text{X: fracción molar}) \text{ y}$$

$$P_{B2} = X_{B2} \cdot 1 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= n_A R \ln 1/X_{A2} + n_B R \ln 1/X_{B2} \\ &= -n_A R \ln X_{A2} - n_B R \ln X_{B2} \end{aligned}$$

donde la dilución (disminución de la fracción molar) determina el valor cuantitativo de ΔS .

\Rightarrow para n componentes como

$$\Delta S/\Sigma n = -R \Sigma X_i \ln X_i$$

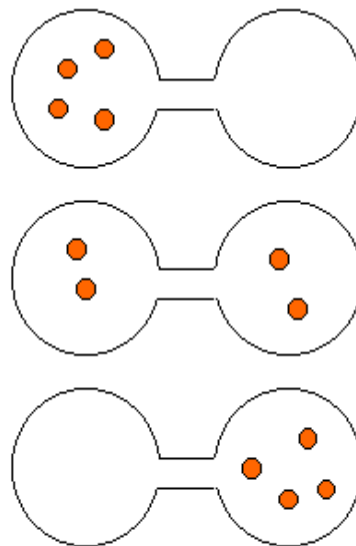
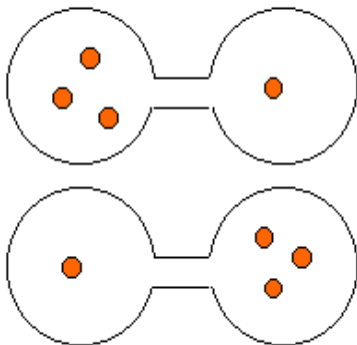
La ecuación es válida para gases reales, líquidos y sólidos con interacciones moleculares uniformes

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

4 moléculas idénticas

4 moléculas ABCD

5 macroestados



$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

4 moléculas idénticas II

Izq.

| A&B&C&D

| A&B&C

| A&B&D

| A&C&D

| B&C&D

Der.

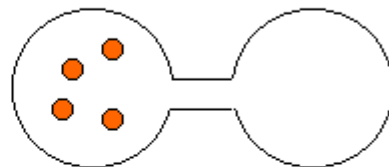
-

D

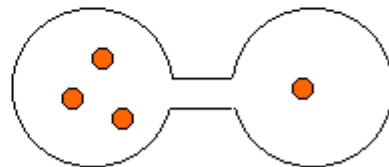
C

B

A



multiplicity: 1



multiplicity: 4

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

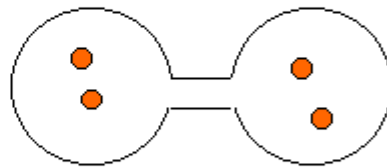
4 moléculas idénticas III

Izq.

- | A&B
- | A&C
- | A&D
- | B&C
- | B&D
- | C&D

Der.

- C&D
- B&D
- B&C
- A&D
- A&C
- A&B



multiplicity: 6

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

4 moléculas idénticas IV

Izq.	Der.	<u>multiplicity</u>	<u>probability</u>
4	0	1	1/16
3	1	4	4/16
2	2	6	6/16
1	3	4	4/16
0	4	<u>1</u>	1/16
		16	

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

10 moléculas idénticas IV

Multiplicidad para encontrar 10-...-0 moléculas a la izq. :

1-10-45-120-210-252-210-120-45-10-1

Probabilidad de encontrar 4,5 o 6 a la izq.

$$\frac{210 + 252 + 210}{1024} = 0.66$$

Para grandes N, el n° a la izq. es $\approx N/2$

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

Gas de N moléculas en recipiente con 2 mitades

N° de microestados = 2^N

2 posibilidades por molécula

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln 2^N - k \ln 1 = k \ln 2^N = Nk \ln 2$$

Si $N=N_A$ (N° de Avogadro) y $k \cdot N_A=R$

$$\Delta S = N_A k \ln 2 = R \ln 2$$

Comparar con

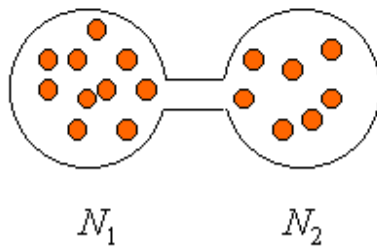
$$\Delta S = nR \ln V_2 / V_1$$

Siendo $n=1$ y $V_2=2V_1$

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

Gas de N moléculas en recipiente con 2 mitades.

Si N_1 en la mitad izq. (estado 1) y $N_2 = N - N_1$ en la mitad der. (estado 2). Cuantos microestados corresponden a esta situación?



$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

Gas de N moléculas en recipiente con 2 mitades.

Tomamos las moléculas una por una y las ponemos del lado izq.:

- La 1^{er} molécula se elige entre N
- La 2^{da} molécula entre $N-1$
- La 3^{ra} entre $N-2$
- La N_1^{th} molécula entre $N-N_1+1$

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

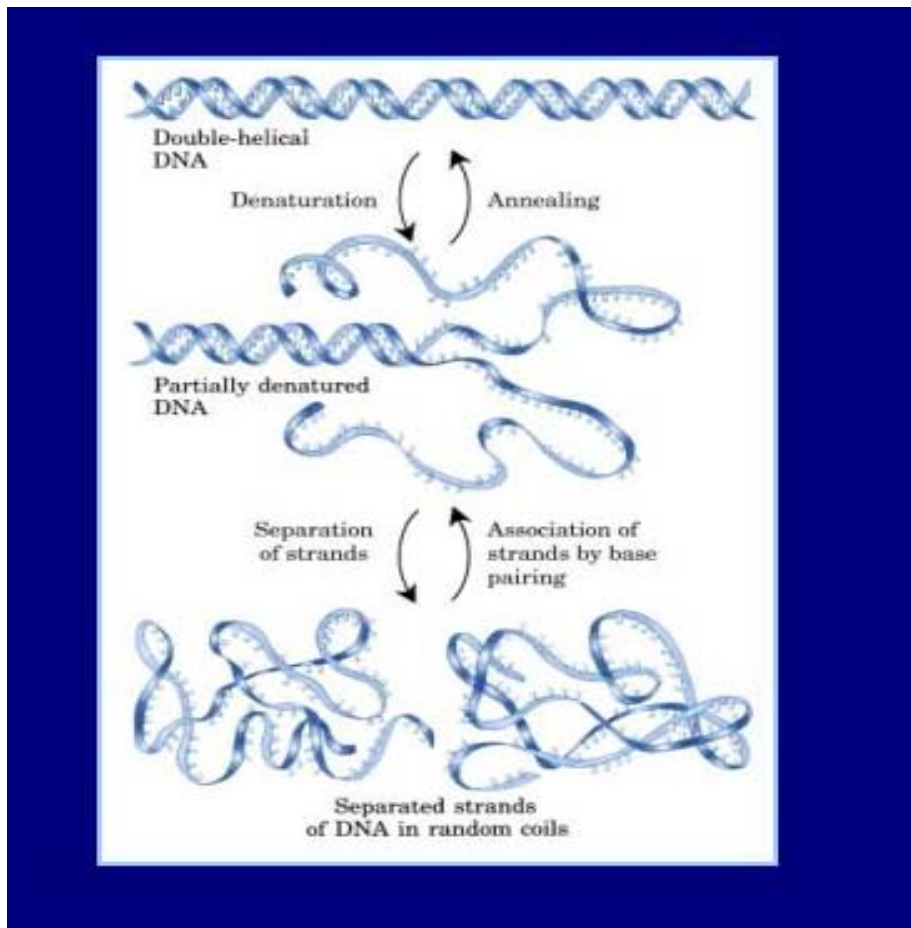
El número de formas de poner N_1 moléculas en la mitad izq.:

$$N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - N_1 + 1) = \frac{N!}{(N - N_1)!}$$

El macroestado no depende del orden en que se eligen las moléculas: hay $N_1!$ formas. La multiplicidad Ω es una “combinatoria” matemática:

$$\Omega = C \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!}$$

Los polímeros lineales pierden su plegamiento espacial por efecto de la temperatura



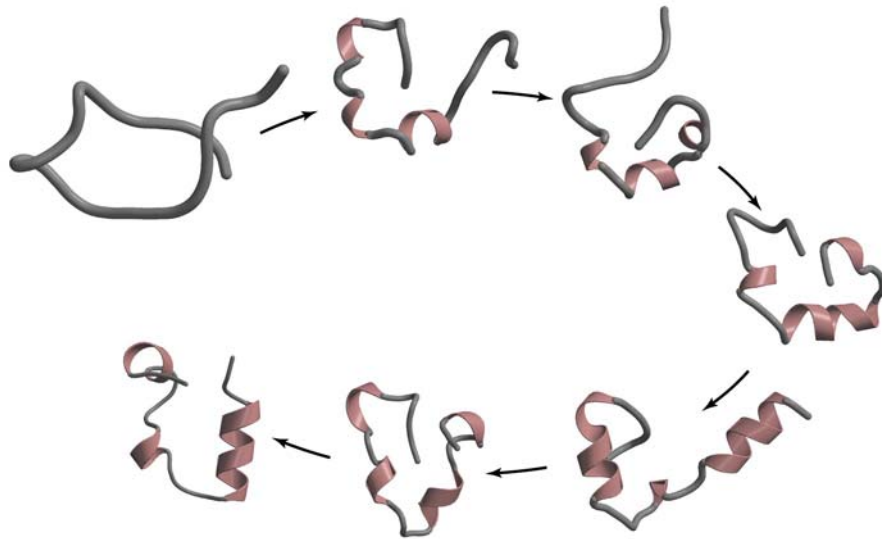
En la desnaturalización o fusión del ADN, el proceso es reversible

$$\Delta S^{\circ}_f = 88-105 \text{ J/K mol}$$

(mol = par de bases)



Los polímeros lineales pierden su plegamiento espacial por efecto de la temperatura



En el plegamiento/desplegamiento de las proteínas los cambios entrópicos son del orden de

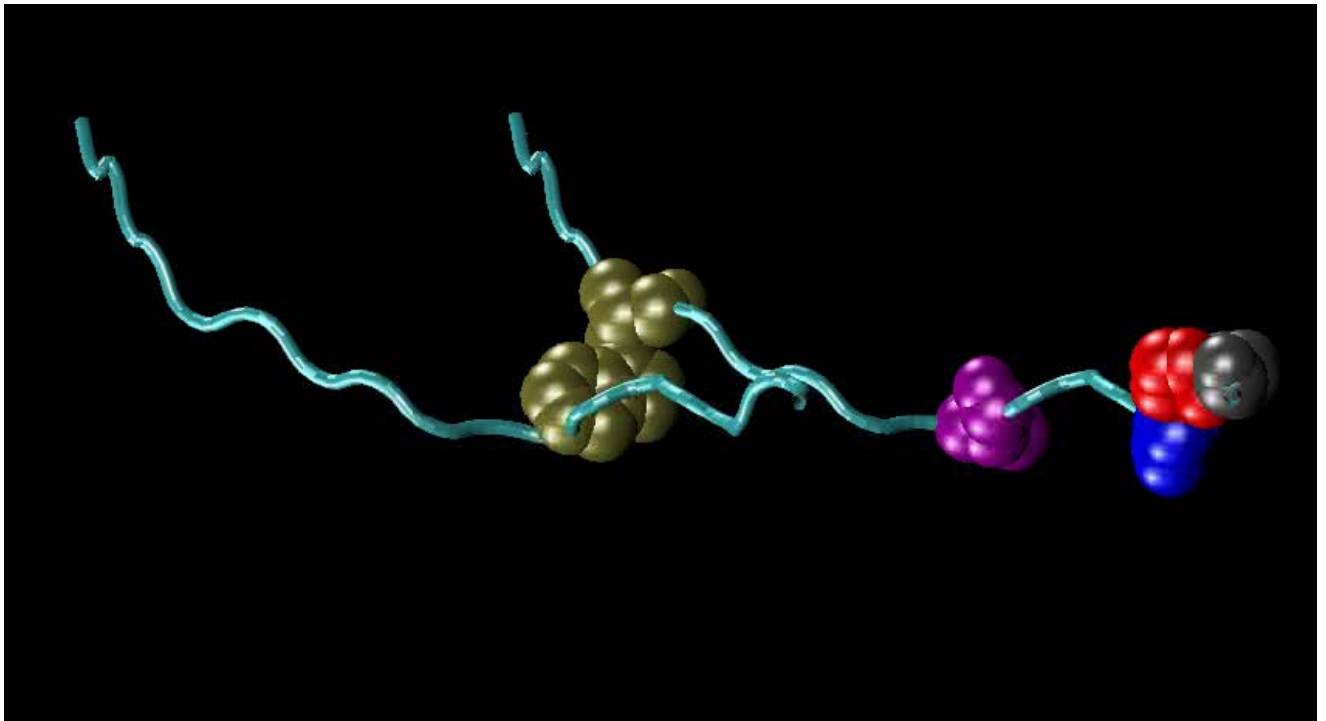
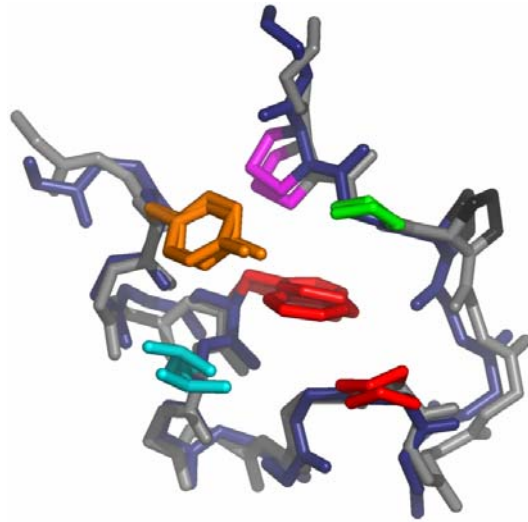
$$\Delta S^{\circ}_p = 5 \text{ J/K mol}$$

[mol = puente hidrógeno amida ($=\text{C}=\text{O}:\text{H}-\text{N}=\text{}$)]



Plegamiento de la caja del Trp

- Peptido de 20 residuos
- El residuo Trp6 queda en una caja
- Plegamiento en 4 μ s



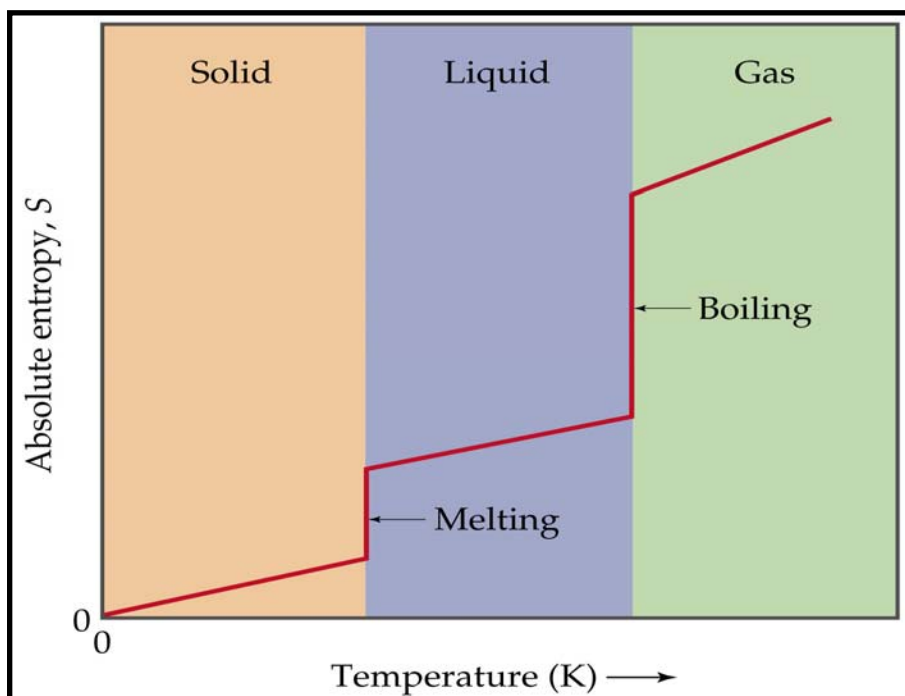
Tercera ley de la Termodinámica

- **Ley de Nernst (1905):** a medida que T tiende a cero, el cambio de entropía de una reacción química tiende a cero.
- **Planck (1913):** en el cero absoluto, la entropía de cualquier sustancia pura que forma un cristal perfecto es cero.
 - permite calcular las entropías absolutas.

Determinación calorimétrica de S

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad \rightarrow \quad \boxed{\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta q_{rev}}{T}}$$

$$S(T) - S(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_P(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_t} +$$
$$\int_{T_f}^{T_e} \frac{C_P(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_e} +$$
$$\int_{T_f}^T \frac{C_P(g)}{T} dT$$



Entropías de reacción

Consideramos una reacción genérica



Se define la entropía de reacción, ΔS_r , como

$$\Delta S_r = S_{prod} - S_{reac}$$
$$\Delta S_r = aS_A + bS_B - (cS_C + dS_D)$$

A diferencia de las entalpías, sí se pueden determinar los valores absolutos de las entropías

No hay necesidad de recurrir a las “entropías de formación”

Las tablas termodinámicas tienen los valores absolutos de entropía.

Ejemplos de entropías estándar absolutas

TABLE 19.2 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

Substance	$S^\circ, \text{J/mol-K}$	Substance	$S^\circ, \text{J/mol-K}$
Gases		Solids	
H ₂ (g)	130.7	Li(s)	29.1
N ₂ (g)	191.6	Na(s)	51.3
O ₂ (g)	205.2	K(s)	64.7
H ₂ O(g)	188.8	Fe(s)	27.3
NH ₃ (g)	192.5	FeCl ₃ (s)	142.3
CH ₃ OH(g)	237.6	NaCl(s)	72.3
C ₆ H ₆ (g)	269.2		
Liquids			
H ₂ O(l)	69.9		
CH ₃ OH(l)	126.8		
C ₆ H ₆ (l)	172.8		

Energía libre de reacción

- Se define de manera análoga al ΔH de reacción y el ΔS de reacción.
- Como no se conocen los valores absolutos de H , tampoco se conocen los valores absolutos de G .
- Se encuentran tabulados de ΔG_f° de diferentes sustancias.
- También se puede usar $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Para terminar

“Termodinámica es una materia muy divertida. La primera vez que uno la estudia siente que no entiende nada. La segunda vez siente que entiende casi todo, excepto por una o dos cuestiones aisladas. La tercera vez uno siente nuevamente que no entiende nada. Pero, para ese entonces, uno está tan acostumbrado a ella que ya no le importa”.

Arnold Sommeffeld