

Termodinámica

Módulo I

Introducción

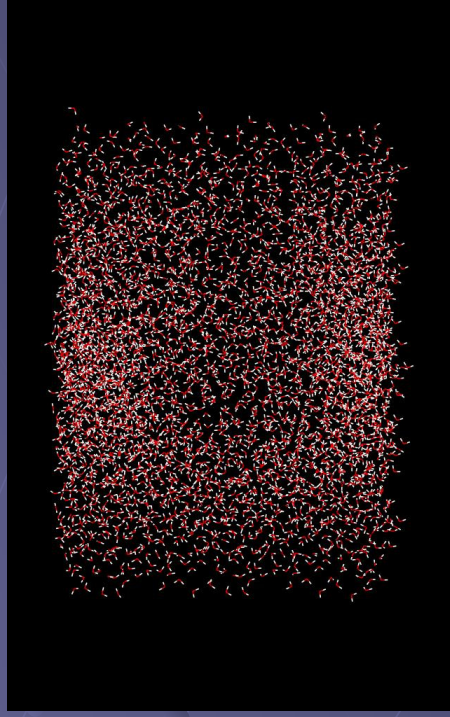
● *“A theory is more impressive the greater is the simplicity of its premises, the more different are the things it relates, and the more extended its range of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made on me. It is the only physical theory of universal content of which I am convinced, that will never be overthrown.” A. Einstein.*

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: Clausius (1850) -Kelvin (1851).

Descripciones en termodinámica

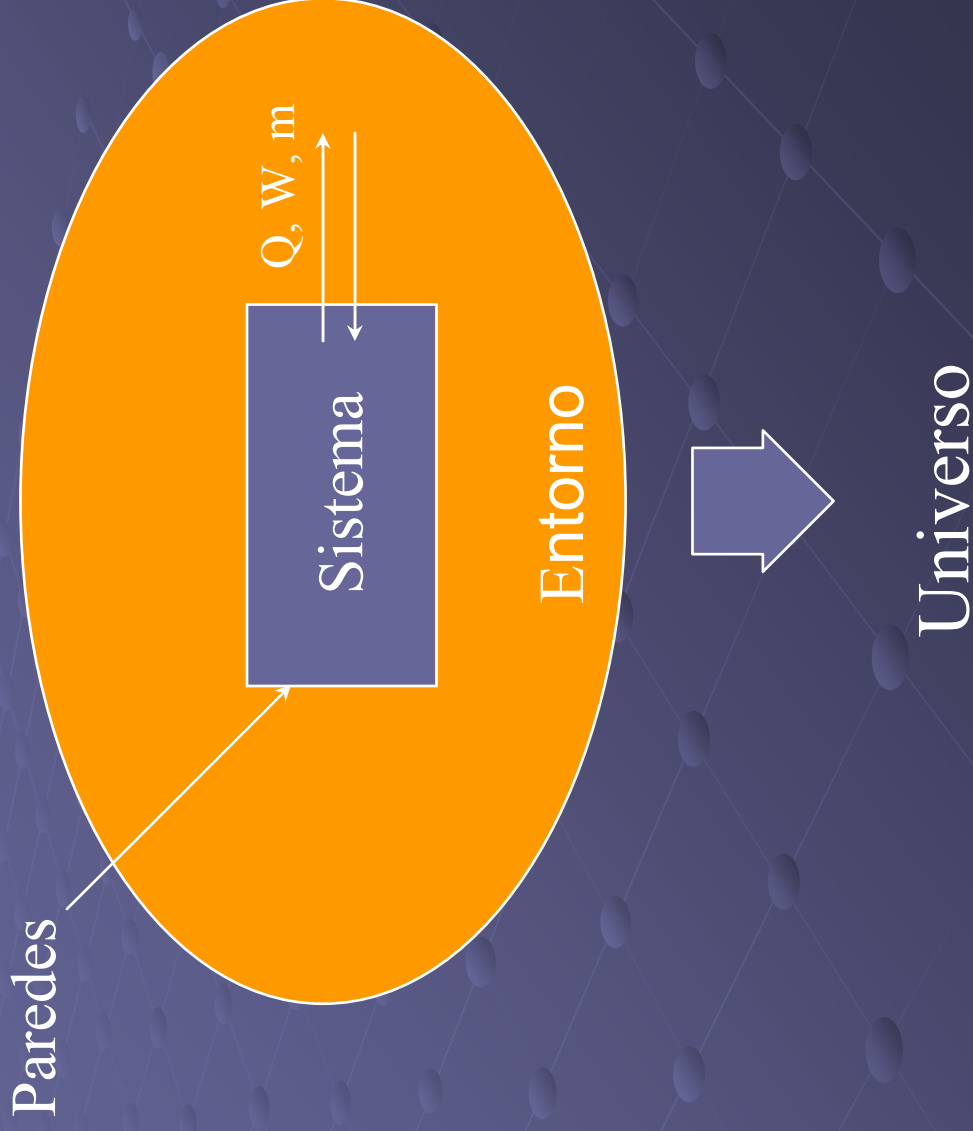
- Microscópica
 - Especifica el estado de c/u de las partículas de un sistema y sus interacciones.
- Macroscópica
 - Especifica el valor de parámetros experimentalmente accesibles tales como T, P o V.



Estadística



Sistemas termodinámicos



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: $\Delta m=0$. Sistema materialmente aislado.

Clasificación sistemas

Abierto



Permeable

Cerrado



Impermeable

Aislado



Impermeable

Adiabática

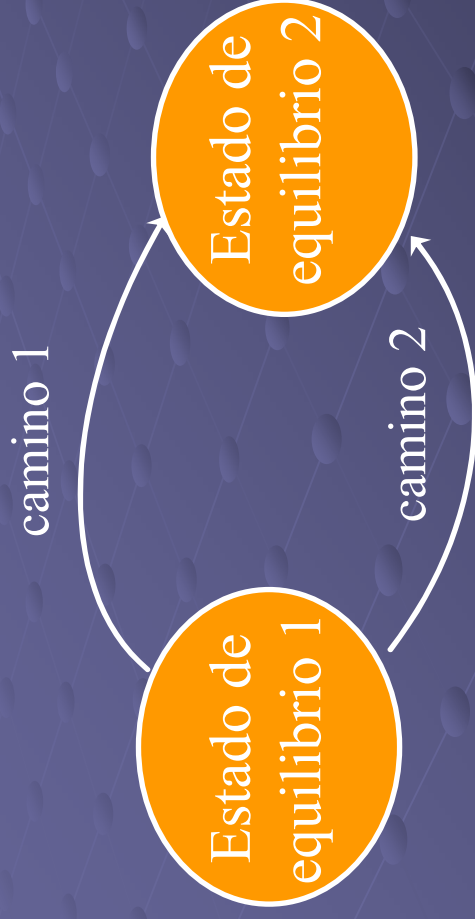
Fija

Pueden intercambiar
Calor y trabajo

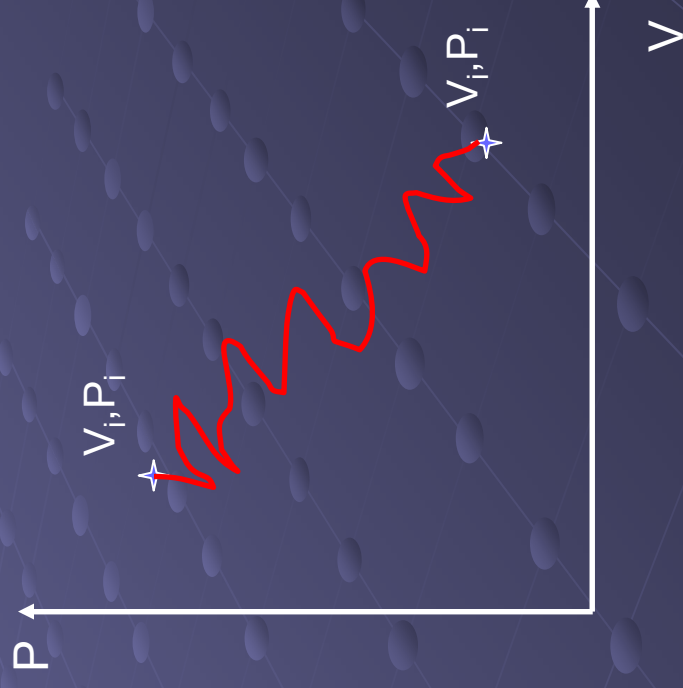
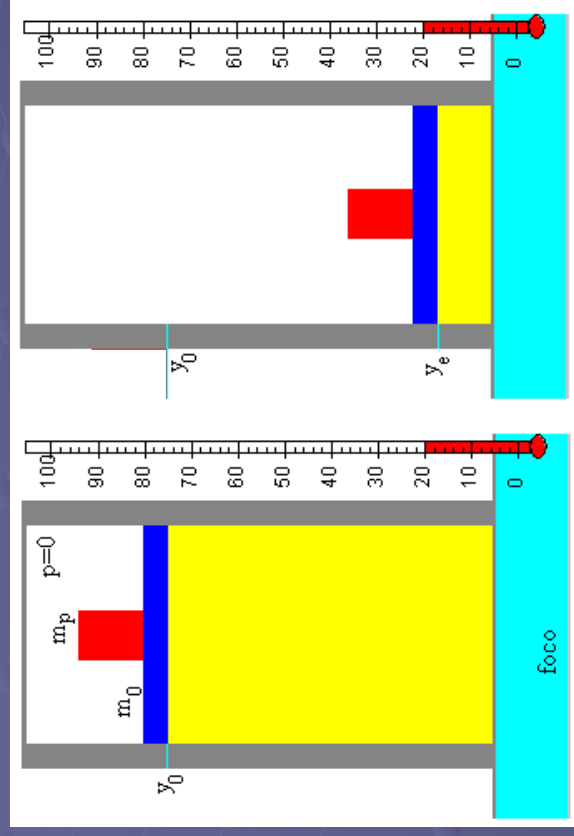
Lo que ocurre con el sistema
no se transmite al entorno

Procesos y estados

- Variables macroscópicas, caracterizan el estado de un sistema. Ej: T, P, etc.
- ¿Cuándo creemos que hay equilibrio?
- Diferenciar estado de equilibrio y estado estacionario.
- Proceso: pasaje de un estado de equilibrio a otro
- Camino: sucesión de estados que ocurren durante un proceso.



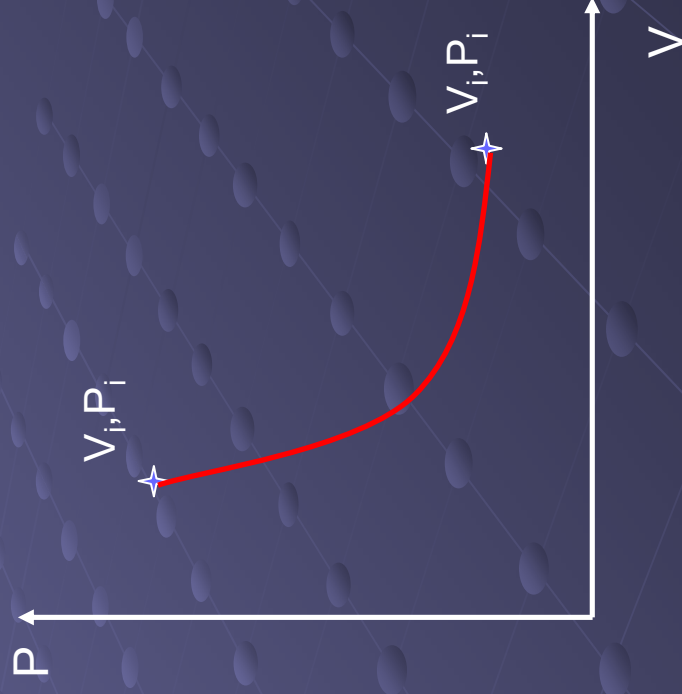
Proceso irreversible



No puedo caracterizar el estado del sistema durante la transformación.
Las variables macroscópicas no tienen valores definidos.
No se pueden representar gráficamente.

Proceso reversible

- La presión sobre el émbolo se incrementa muy lentamente.
- En cada momento la P externa difiere en dP de la interna.
- El proceso es cuasi-estático.



El sistema pasa por una sucesión de estados de equilibrio.
En todo momento las funciones de estado tienen valores definidos.

En general

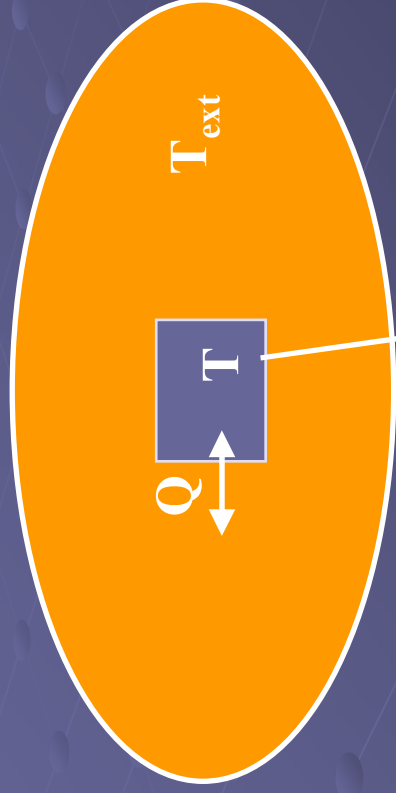
- **Procesos irreversibles:** existe desequilibrio dentro del sistema o hay desequilibrio entre sistema y entorno.
- **Procesos reversibles:** existe equilibrio interno en el sistema y el desequilibrio entre sistema y entorno es mínimo.
El sentido del proceso puede ser revertido cambiando infinitesimalmente las condiciones del entorno.
- **En la práctica:** durante los procesos reversibles las funciones de estado siguen teniendo valores definidos y siguen siendo válidas las ecuaciones de estado.

Otras clasificaciones para los procesos

- Isotérmico: $T = \text{cte}$ durante toda la transformación.
- Isobárico: $P = \text{cte}$ durante toda la transformación.
- Isocórico: $V = \text{cte}$ durante toda la transformación.
- Adiabático: $Q = 0$.
- Y hay más: isoentrópico, isoentálpico, etc.

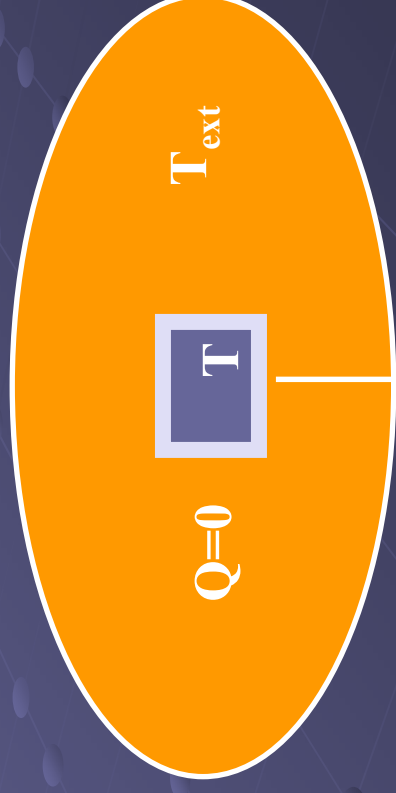
Isotérmicos vs adiabáticos

Isotérmicos



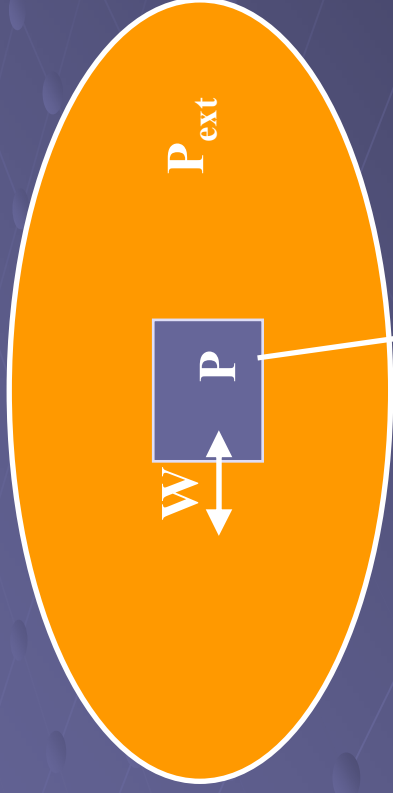
$$T = T_{\text{ext}}$$

Adiabáticos



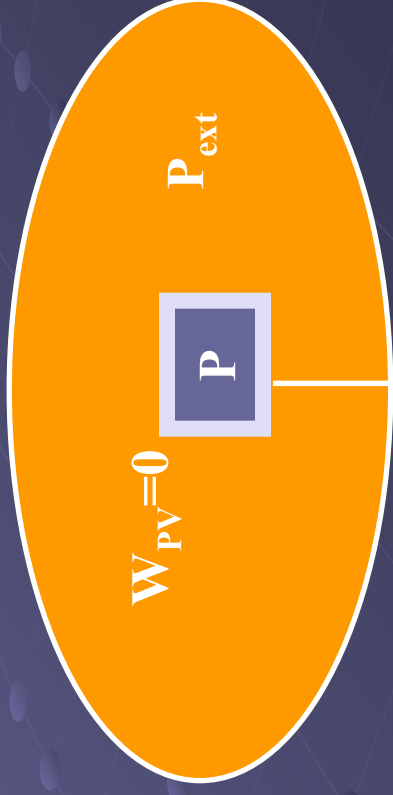
Isobáricos vs isocóricos

Isobaricos



Paredes móviles
diatérmicas o adiabáticas

Isocóricos



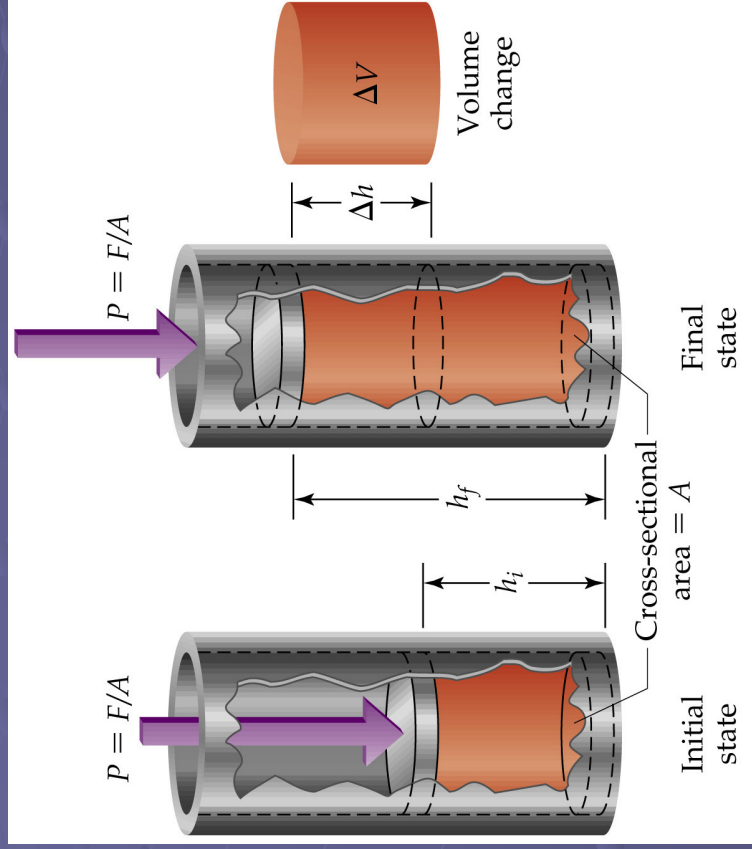
Paredes fijas
diatérmicas o adiabáticas

Trabajo

$$\delta W = \overline{\mathbf{F}} \cdot d\mathbf{r}$$

- Trabajo:
 - Expansión/compresión $\rightarrow w_{PV} \propto PdV$
 - Eléctrico $\rightarrow w_{elec} \propto dq \cdot \Delta\phi$
 - Superficial $\rightarrow w_{sup} \propto \gamma \cdot dA$
 - Otros.

Trabajo PV



$$\delta W_{PV} = \overline{\mathbf{F}} \cdot d\mathbf{r}$$

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

$$|\delta W_{PV}| = P_{\text{ext}} dV$$

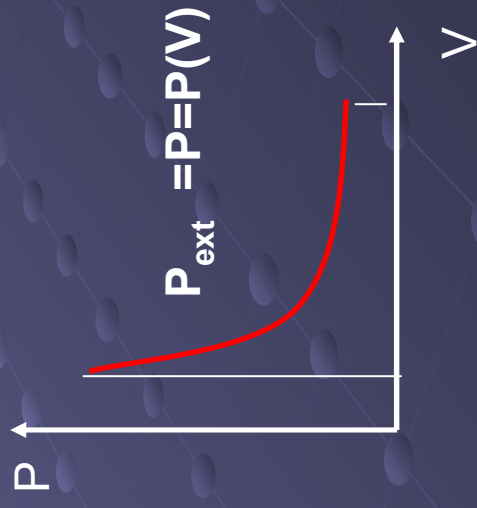
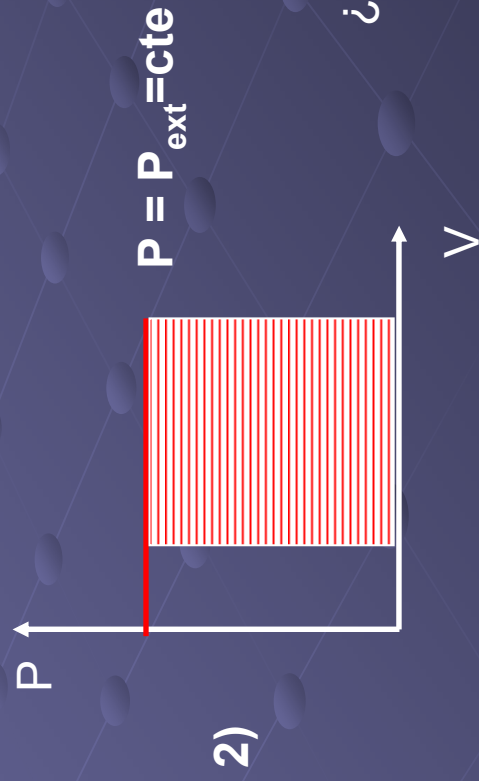
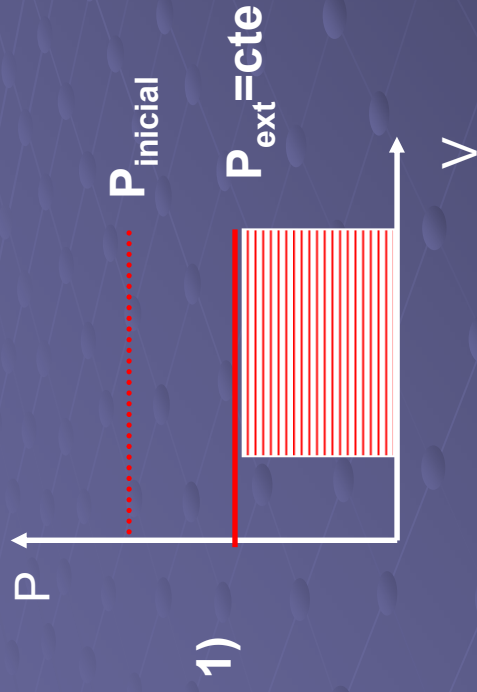
$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

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

Ojo con la integral de W

- Es una integral de línea
- Para resolverla tenemos que expresar a P_{ext} como función de V
 - 1) P_{ext} diferente de $P = \text{cte}$
 - 2) $P_{\text{ext}} = P = \text{cte}$
 - 3) $P_{\text{ext}} = P = \text{variable}$ (ej: expansión, compresión isotérmica)

Representación gráfica



¿Cómo realizo c/u de estos procesos?

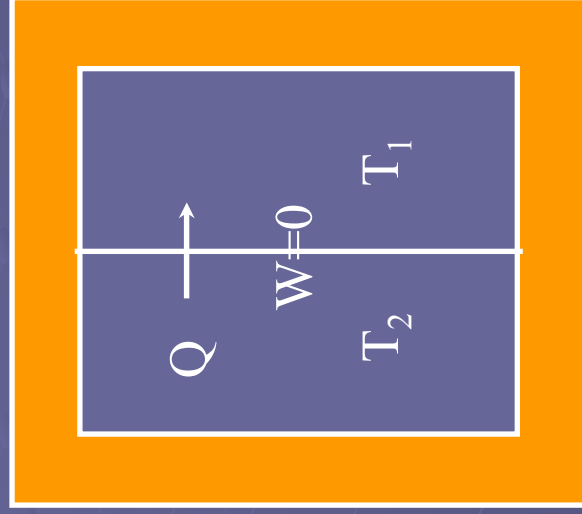
Calor

$$\delta q = C dT$$

$$\delta q_V = C_V dT$$

$$\delta q_P = C_P dT$$

$$C_\alpha = \frac{\delta q_\alpha}{dT}$$

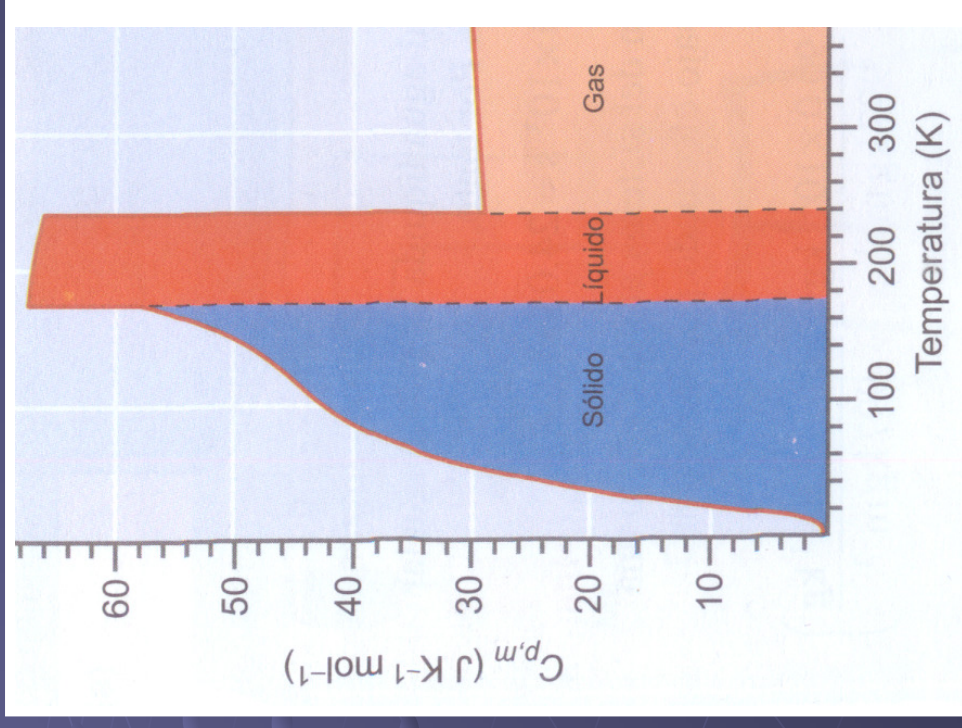
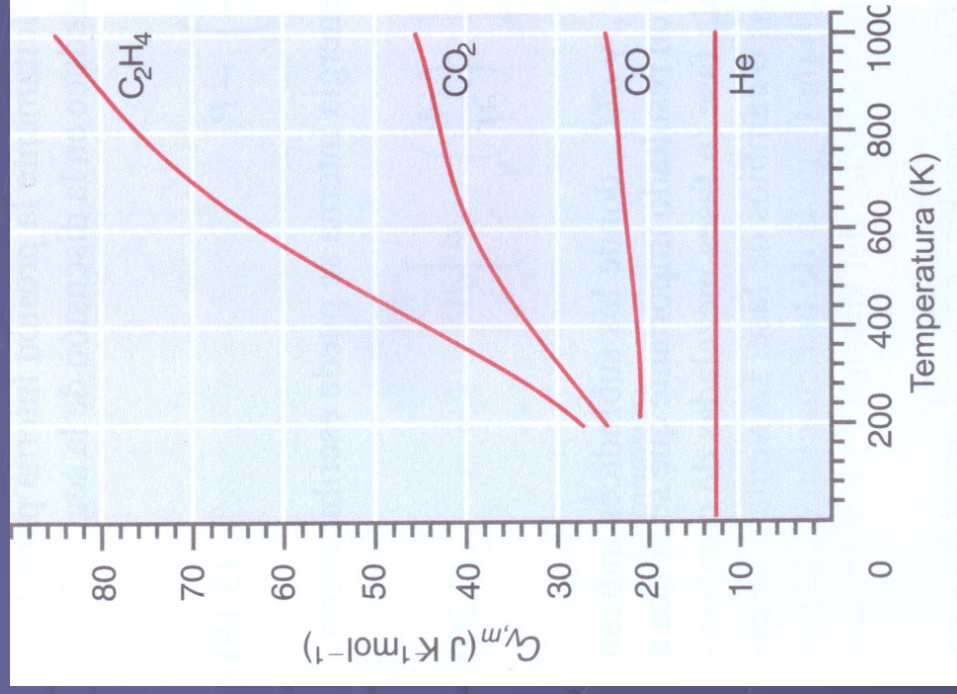


$$T_2 > T_1$$

Capacidad calorífica I

- Es extensiva.
 - Se definen las correspondientes propiedades intensivas dividiendo por m o por n .
- Depende de cómo se entregue calor.
 - No es igual a P constante que a V constante.
- No está definida para procesos isotérmicos.
 - Por ej cambios de fase, exp/comp isotérmica.
- Depende de la sustancia.
- Depende del estado de agregación.
- En general depende de T .

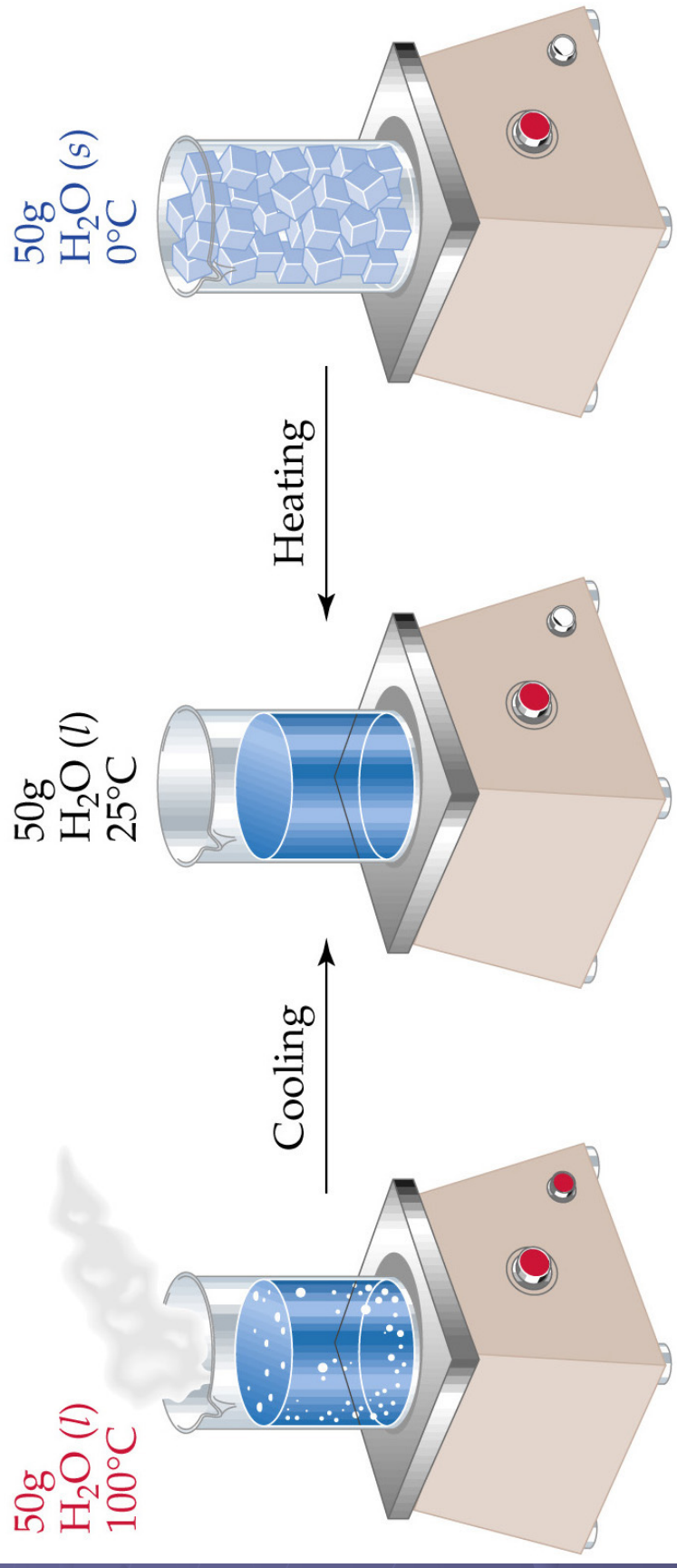
Capacidad calorífica II



Convención de signos

$Q > 0$ El sistema absorbe calor del entorno	$W > 0$ El entorno hace trabajo sobre el sistema El sistema “absorbe” trabajo
$Q < 0$ El sistema entrega calor al entorno	$W < 0$ El sistema hace trabajo sobre el entorno. El sistema “entrega” trabajo.

Funciones de estado I



Funciones de estado

- El estado del sistema se caracteriza por los valores de ciertas variables (func de estado).
 - Propiedades extensivas
 - Proporcionales a la cantidad de materia.
Ej: m, n, V .
 - Propiedades intensivas
 - Independientes de la cantidad de materia.
Ej: $\rho, T, [X]$.
- ¿Cuántas funciones de estado existen?
- ¿Cuántas deben especificarse para indicar el estado del sistema?

Cambios en las funciones de estado

- Estado inicial: T_i, V_i, P_i, ρ_i , etc.

- Estado final: T_f, V_f, P_f, ρ_f , etc.

- Cambios al ir desde el estado inicial al final:

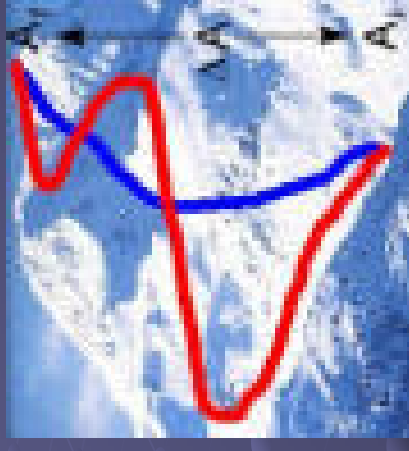
$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta V = V_f - V_i$$

$$\Delta P = P_f - P_i$$

$$\Delta \rho = \rho_f - \rho_i$$

etc.



- El cambio de altura no depende del camino: A es una “función de estado” .

- La distancia recorrida depende del camino. D no es una “función de estado”

Primer principio

Existe una función de estado, E , tal que

$$\Delta E = Q + W$$

Q_1, W_1

$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

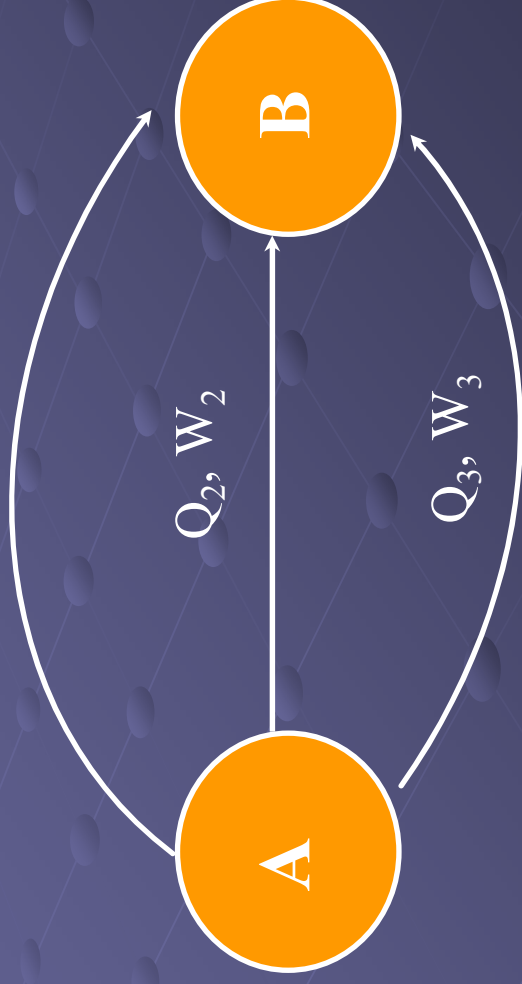
$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

$$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$$

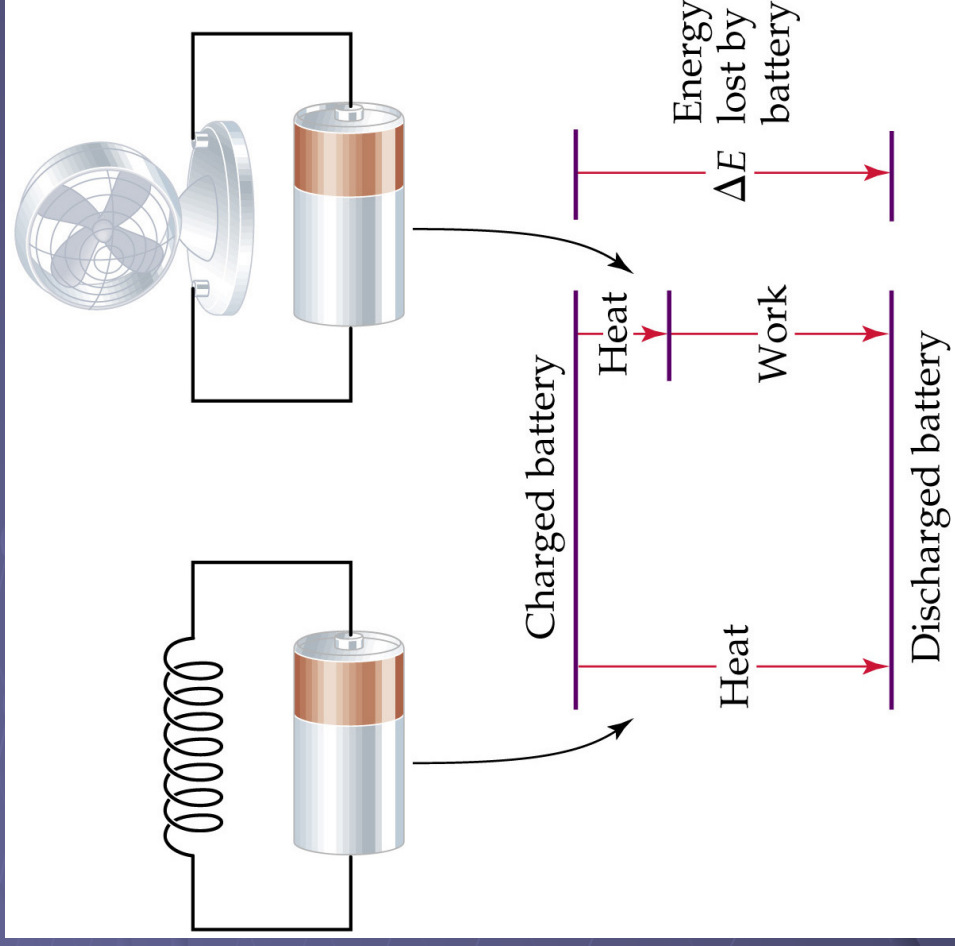
$$Q_1 + W_1 = Q_i + W_i$$

Porque ...

$$Q_i + W_i = E_B - E_A = \Delta E$$

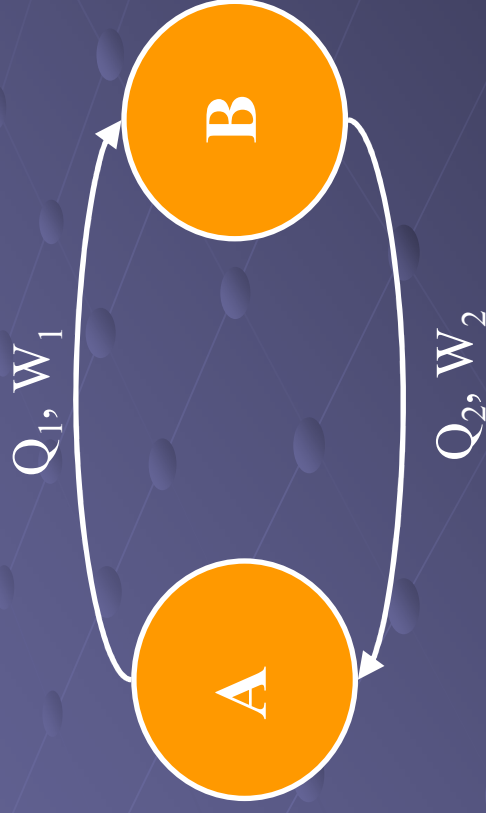


W y Q son formas de transferir E



Proceso cíclico

- Es un proceso que empieza y termina en el mismo estado del sistema



- $Q_1 + W_1 + Q_2 + W_2$
- $= Q_{\text{total}} + W_{\text{total}}$
- $= \Delta E$
- $= 0$ porque E es función de estado...
- y el sistema empieza y termina en el mismo estado.

Transformación a V constante

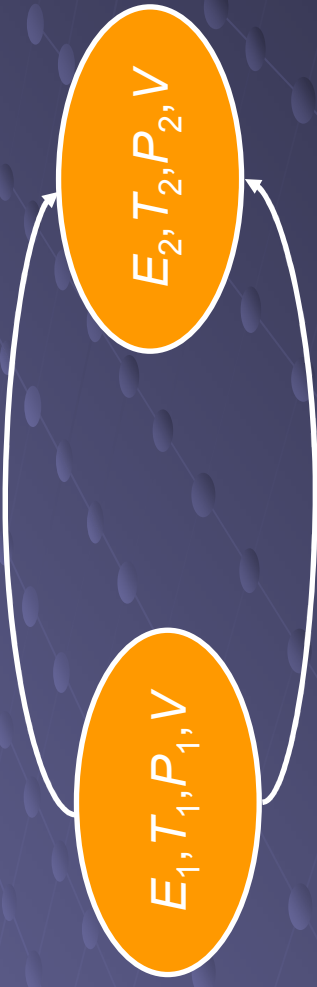
$$\Delta E = Q_V + W$$

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

En ausencia de W^*

$$\Delta E = Q_V$$

$V = \text{cte}$ Q_1, W_1



$V \neq \text{cte}$ Q_2, W_2

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = Q_1$$

ΔE no es igual a Q_2

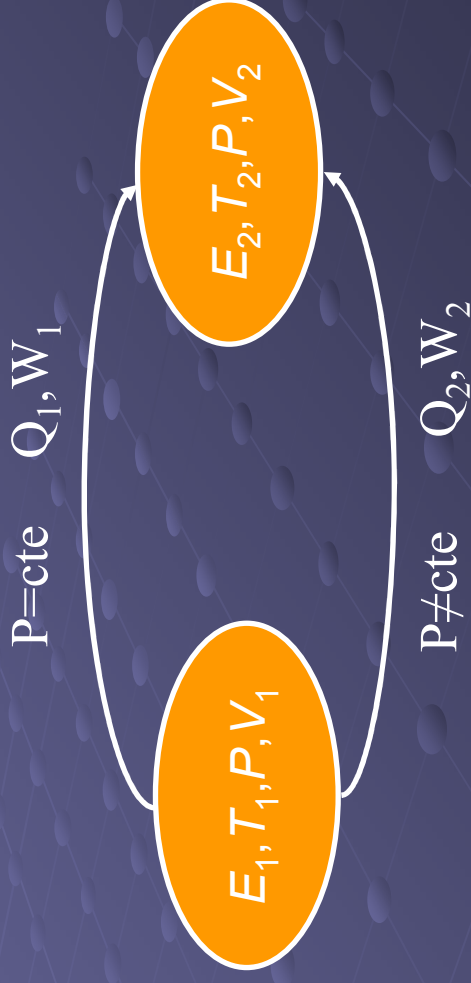
Transformación a P constante

$$Q_P = \Delta E - W$$

$$W_{PV} = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV = -\int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV \\ = -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$Q_P = E_2 + P_2V_2 - (E_1 + P_1V_1) \\ Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

En ausencia de W^*



$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = Q_1$$

ΔH no es igual a Q_2

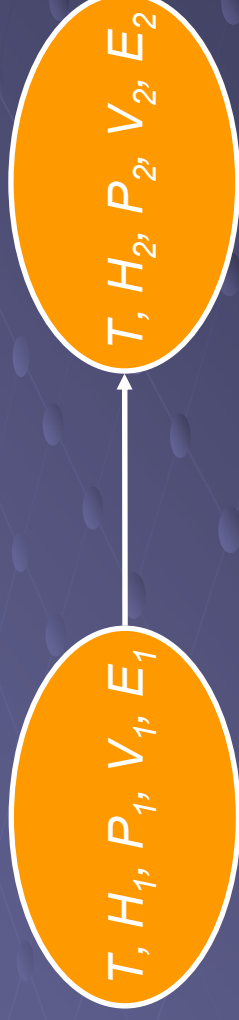
Gas ideal

- Ecuación de estado
 $PV=nRT$.
- *Las partículas del gas no interactúan entre sí.*
- *Las partículas sólo tienen energía de movimiento*
 $E=\Sigma 1/2mv^2$.
- *A mayor temperatura mayor energía de movimiento promedio.*

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

Entalpía de un gas ideal

- Imaginamos un cambio de estado arbitrario entre dos estados de igual temperatura

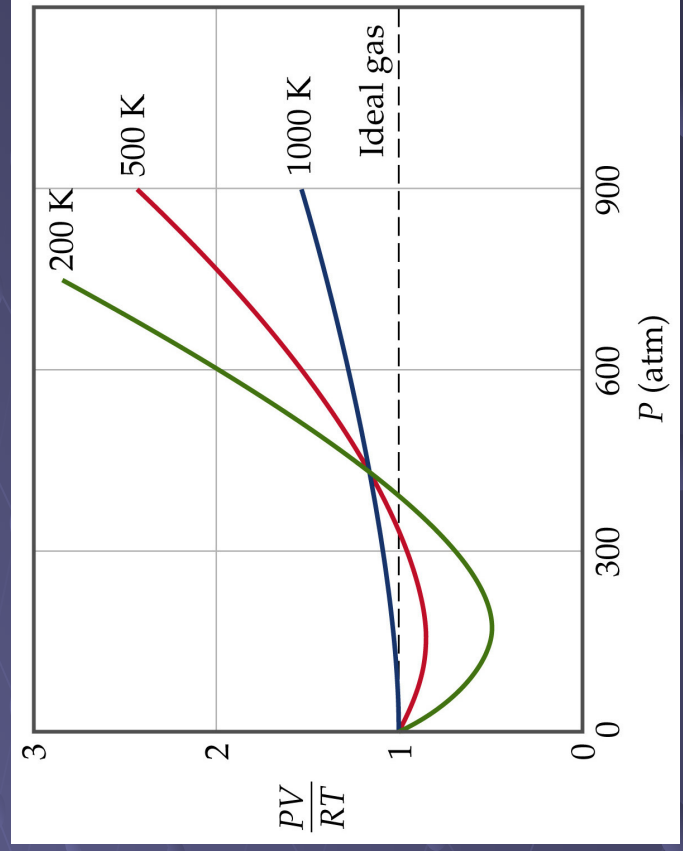
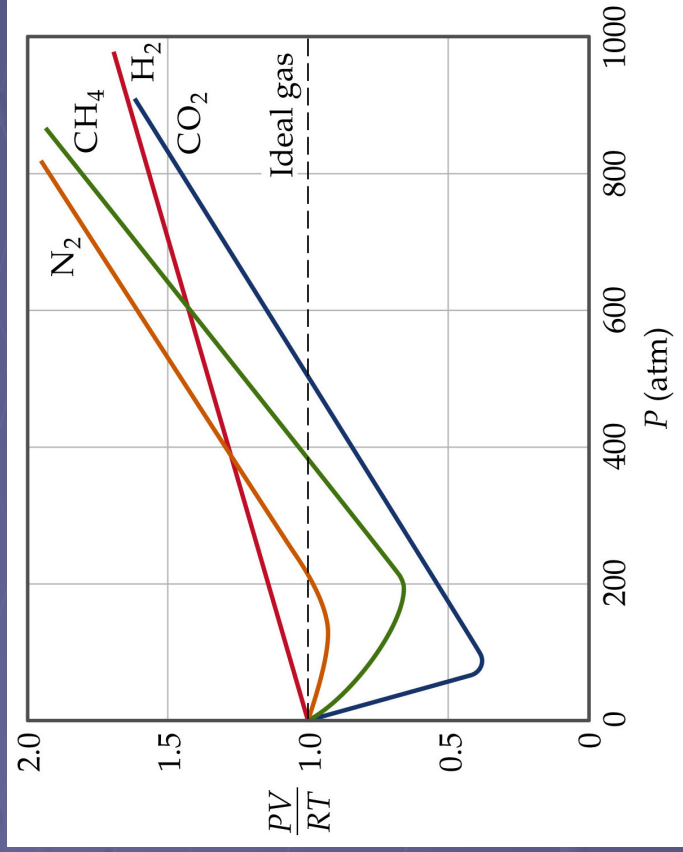


$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = \Delta E + nR\Delta T$$

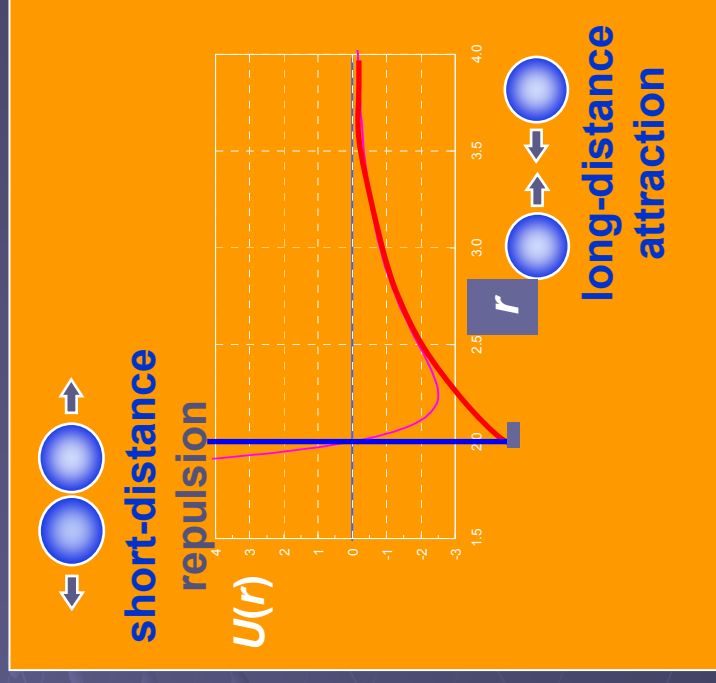
$$\Delta H = 0 \Rightarrow H = H(T)$$

Gases reales



Gas de Van der Waals

- Las fuerzas atractivas hacen que las colisiones con las paredes ocurran a velocidades menores.
- Las fuerzas repulsivas hacen que no todo el volumen del recipiente esté disponible.



$$P = \frac{RT}{(V - Nb)} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

Gas de van der Waals II

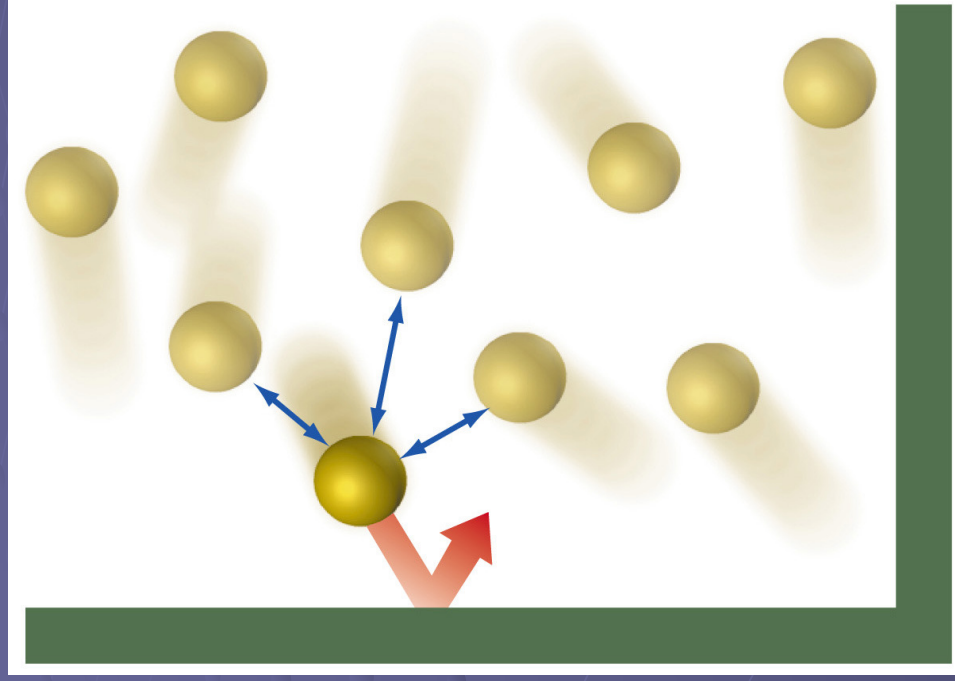
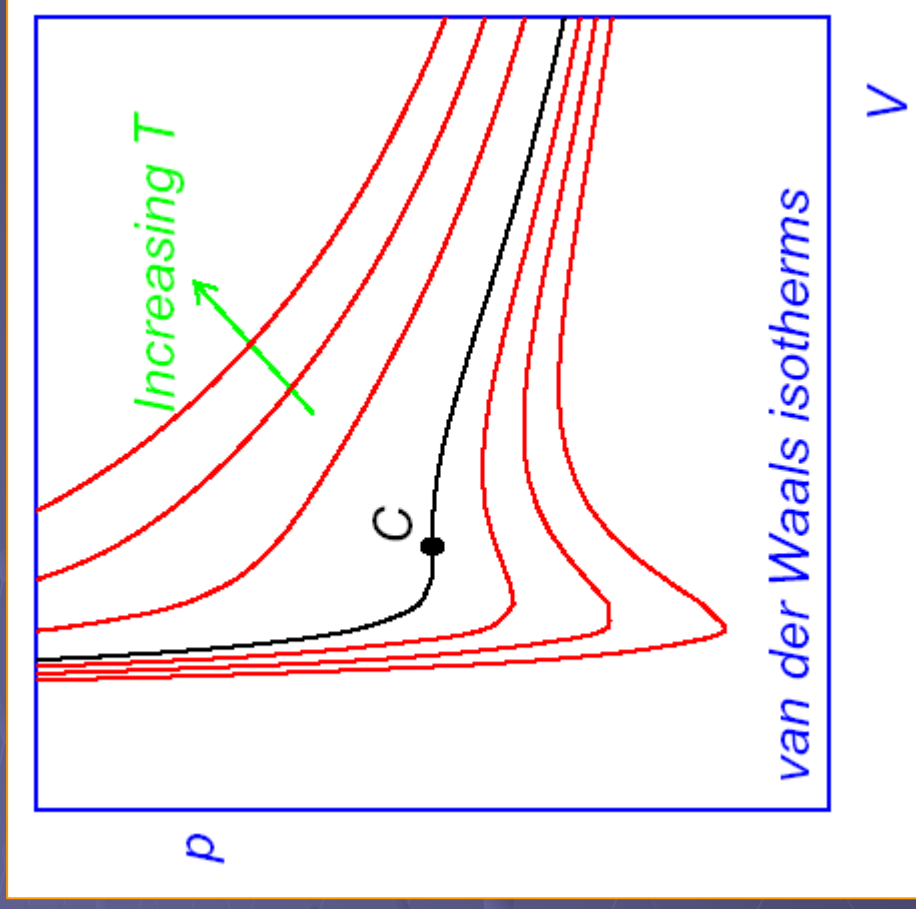


TABLE 10.3 van der Waals Constants for Gas Molecules

Substance	a ($L^2\text{-atm/mol}^2$)	b (L/mol)
He	0.0341	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0510
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
H ₂ O	5.46	0.0305
CH ₄	2.25	0.0428
CO ₂	3.59	0.0427
CCl ₄	20.4	0.1383

Isoterma's de van der waals



Capacidad calorífica II

¿ C_P y C_V son funciones de estado?

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

Si $V = \text{cte}$

$$dE = \delta q_V = C_V dT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

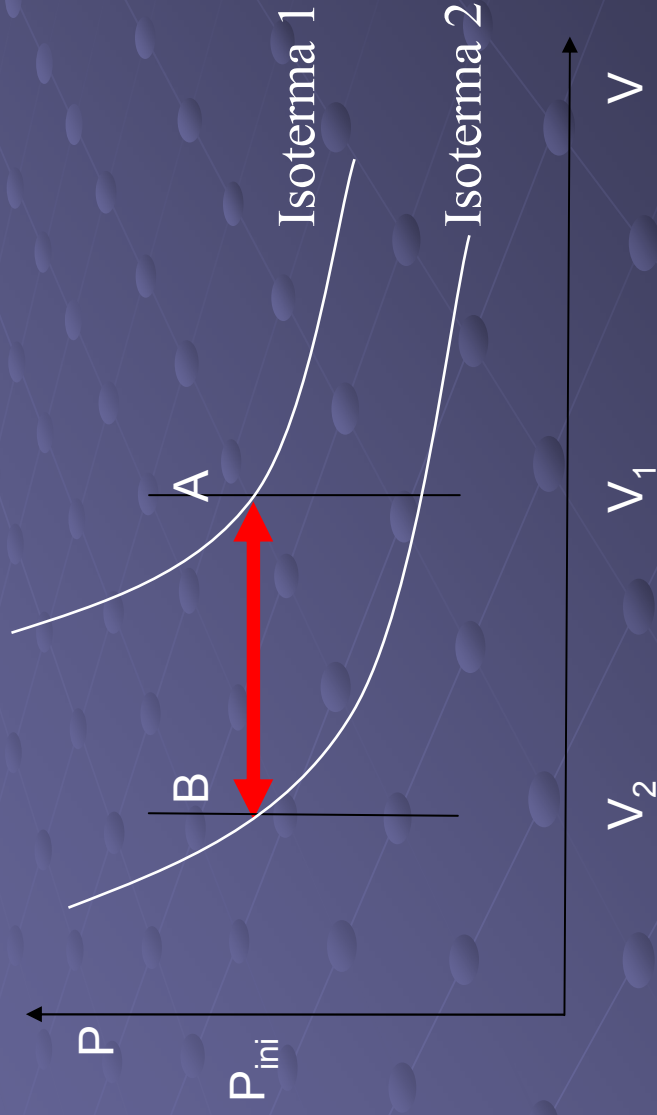
Si $P = \text{cte}$

$$dH = \delta q_P = C_P dT$$

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

Procesos de gases ideales

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



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

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

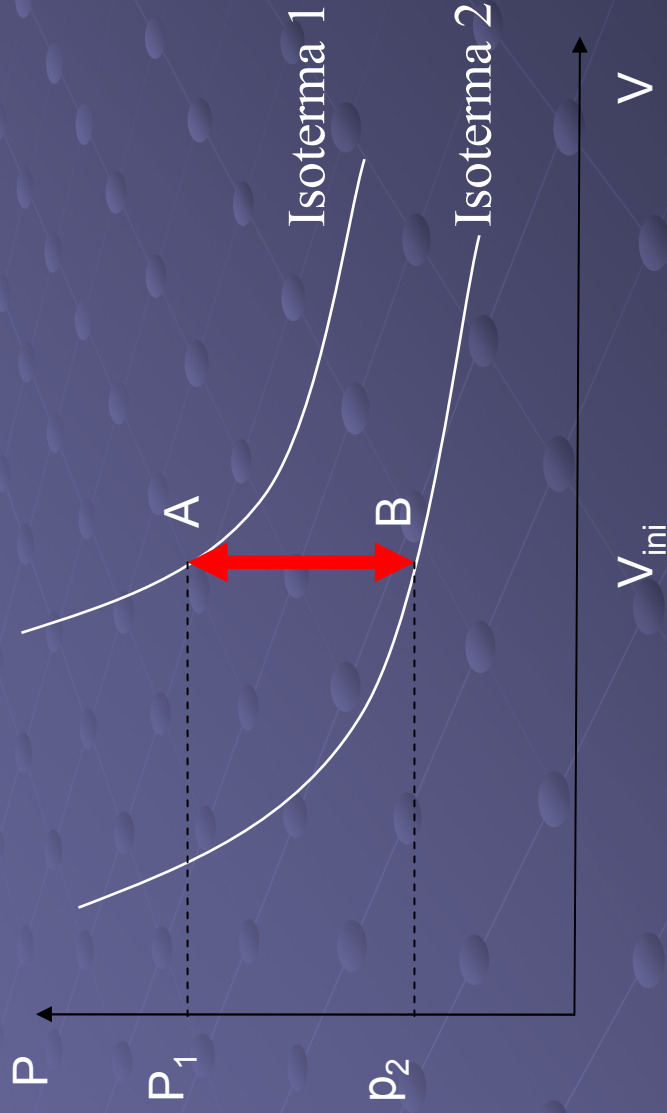
$$\Delta E = C_V(T_2 - T_1)$$

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

¿T aumenta o disminuye?

Procesos en gases ideales II

- Cambio de presión a $V = \text{cte}$



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

$$W = 0$$

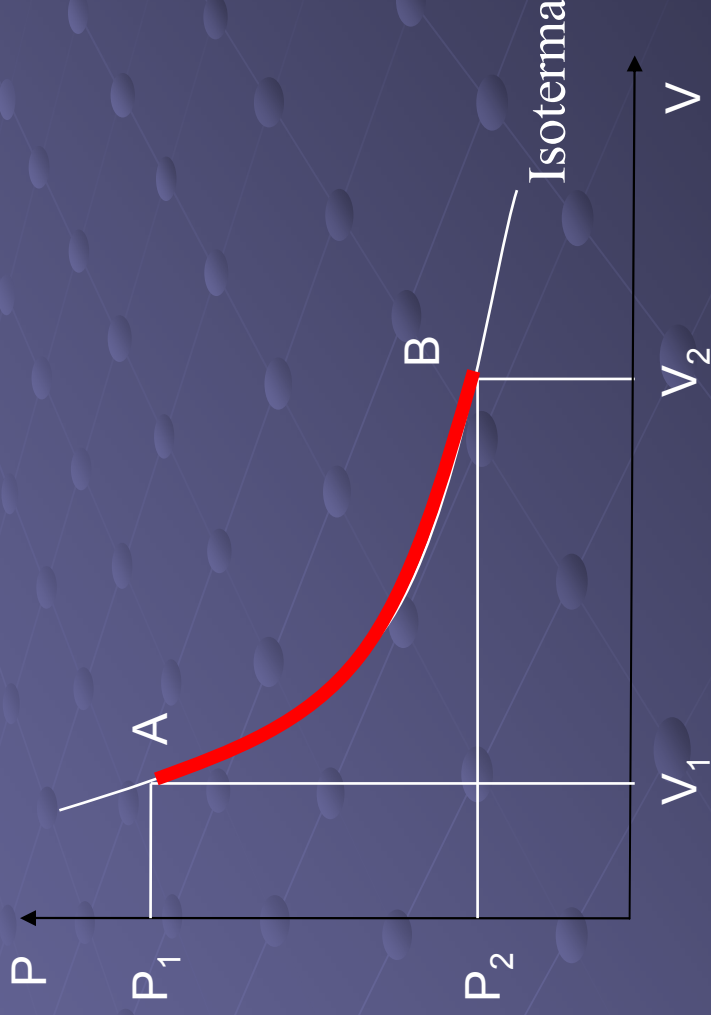
$$\Delta E = C_V (T_2 - T_1)$$

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

Comparar con los valores anteriores.

Procesos en gases ideales III

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



$$\Delta E = 0$$

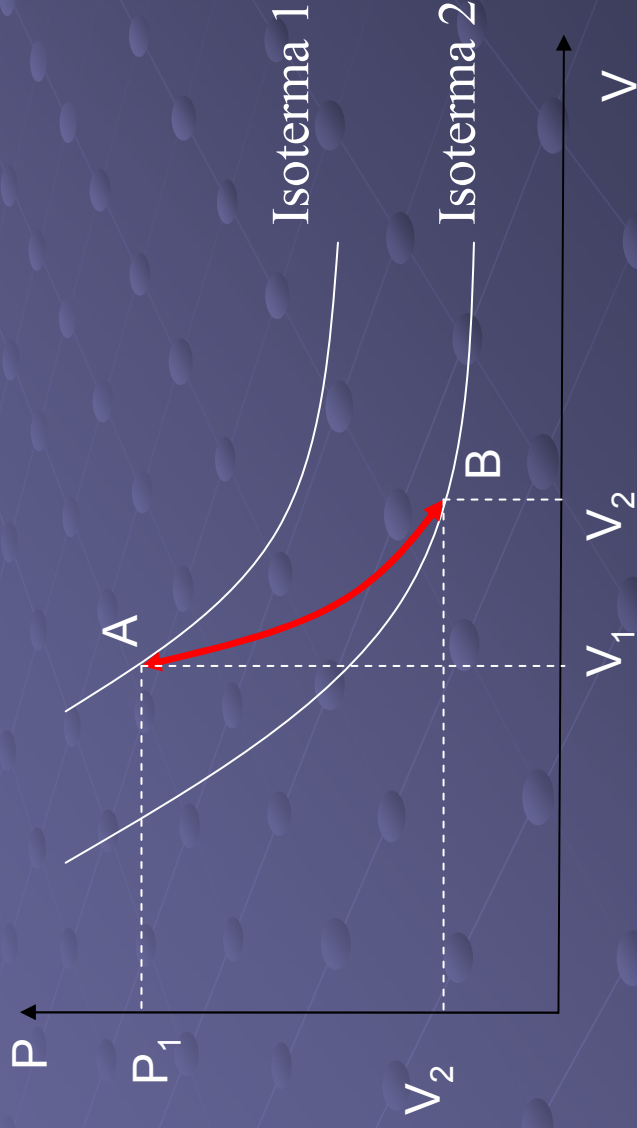
$$\Delta H = 0$$

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

$$q = -W$$

Procesos en gases ideales IV

● Compresión-expansión adiabática



$$q = 0$$

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

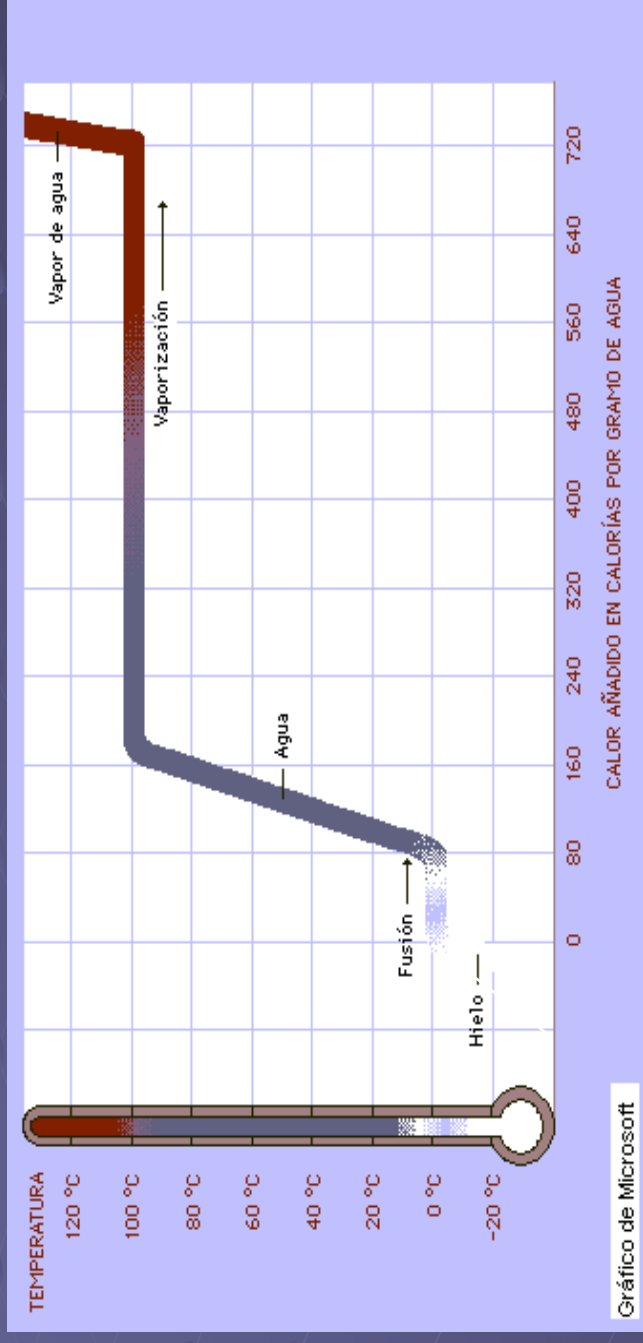
$$W = \Delta E$$

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

¿T aumenta o disminuye?

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=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.

Definiciones

Surroundings

System



$$\Delta H > 0$$

Endothermic

Surroundings

System

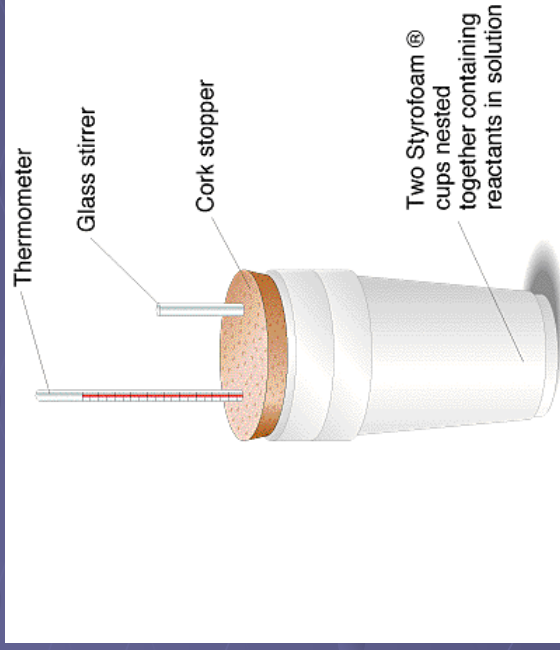


$$\Delta H < 0$$

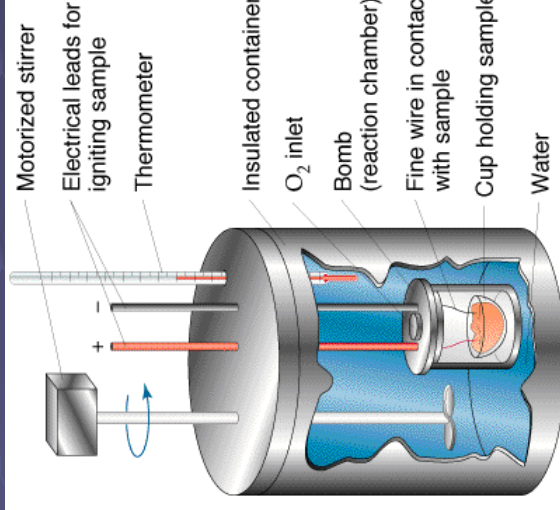
Exothermic

¿Cómo se mide el calor de una reacción?

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



Calorímetro simple



Bomba calorimétrica

¿Cómo de determina experimentalmente el ΔH de una reacción?

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

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

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

Sí

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

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

Si T=cte

No

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

¿Intervienen gases?



Entalpía de reacción

Consideramos una reacción genérica



Se define la entalpía de reacción, ΔH_r , como

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

Si conociéramos las entalpías de A , B , C y D podríamos calcular la entalpía de reacción (relacionada con el calor de reacción). Pero no se conoce las entalpías absolutas 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

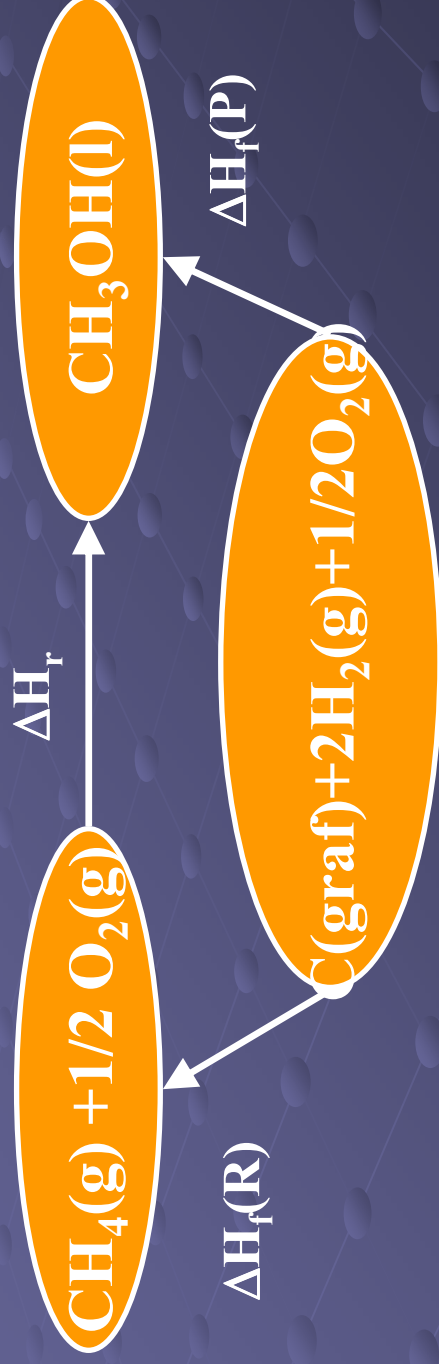
TABLE 5.3 Standard Enthalpies of Formation, ΔH_f° , at 298 K

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

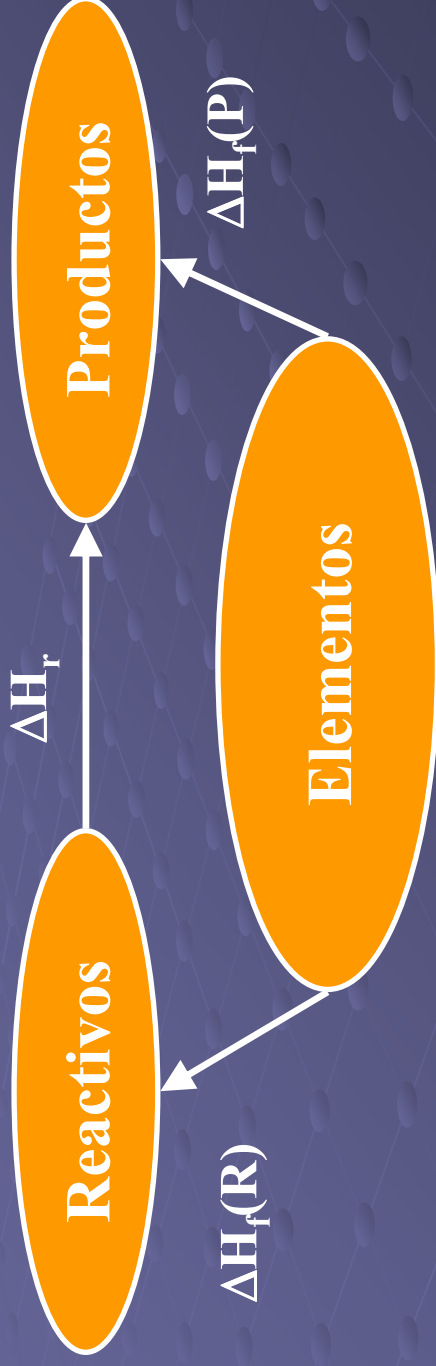
- Representación esquemática dos procesos diferentes que empiezan y terminan en el mismo estado.
- Los ciclos termodinámicos se usan para calcular variaciones de funciones de estado desconocidas a partir de variaciones conocidas o fáciles de determinar.
- Los ciclos se fundamentan en el hecho de que 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 $H_{\text{elementos}}^{\circ} = 0$

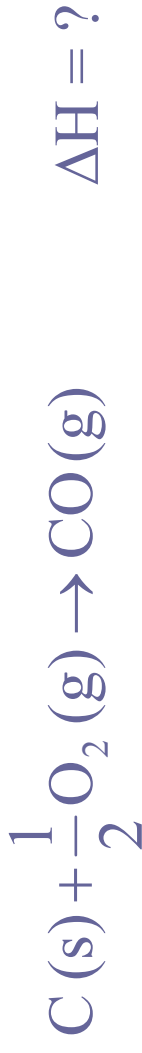
Entalpía de combustión

- 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.

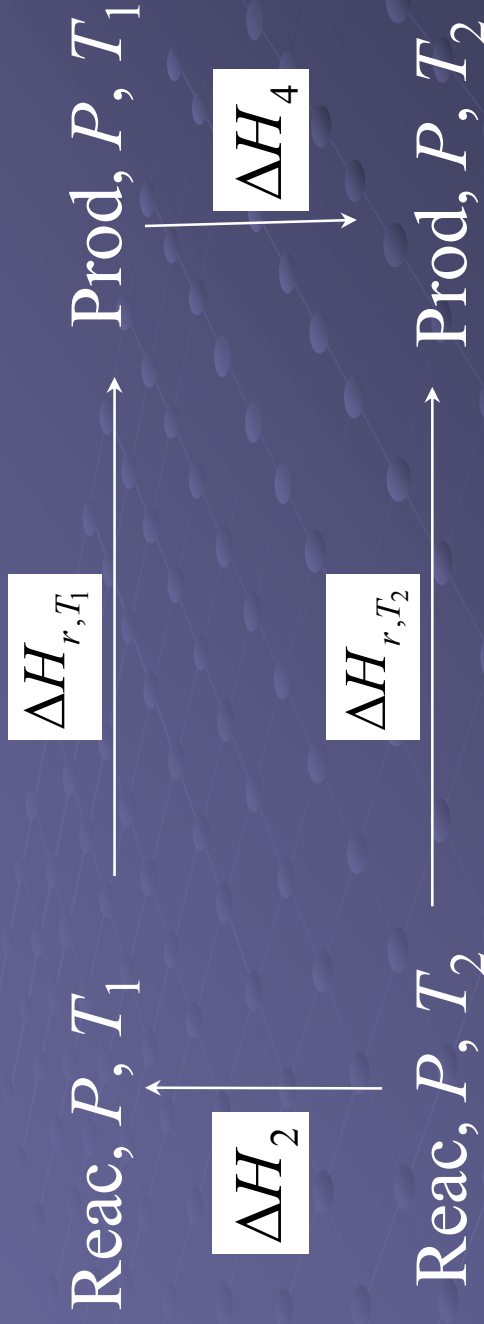
Fuel	Ecuación	ΔH° (kJ/mol)	ΔH° (KJ/g)
hydrogen	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-286	-142
methanol	$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-726	-23
Octano	$2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$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



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

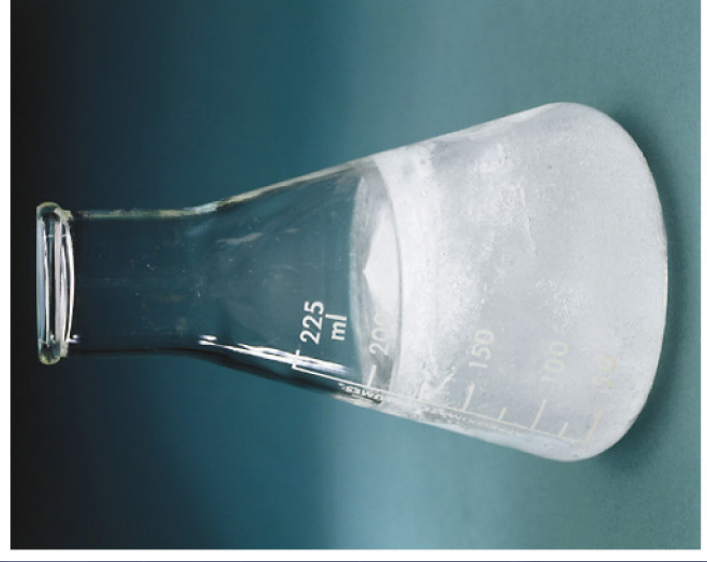
$$\Delta H_2 = - \int_{T_1}^{T_2} C_{P, \text{reac}} dT$$

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

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

¿Qué pasa si hay cambios de fase?
Ojo: C_p es extensiva.

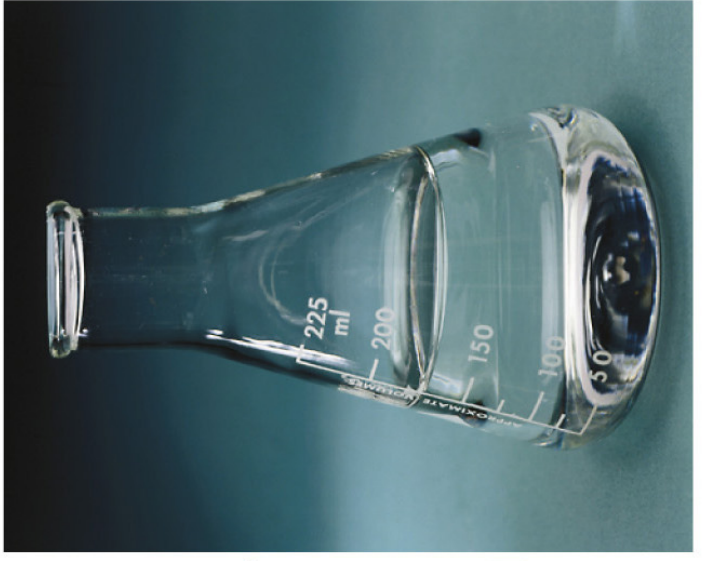
Los procesos tienen un sentido espontáneo



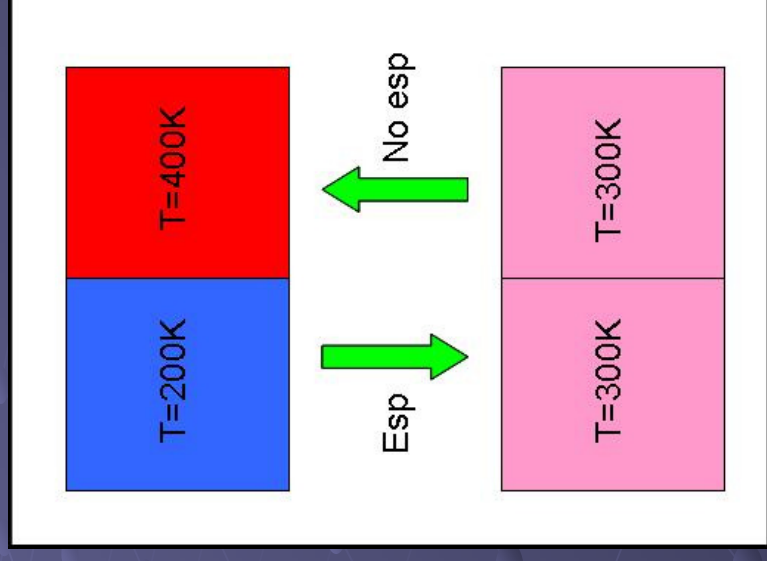
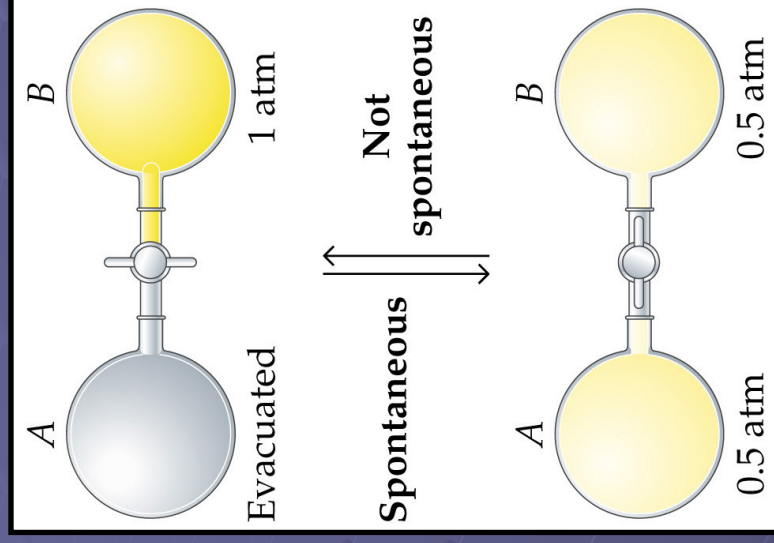
Spontaneous for $T > 0^{\circ}\text{C}$



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



Los procesos tienen un sentido espontáneo II



¿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”. Clausius.

Segunda Ley II

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

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad y \quad \Delta S_{univ} \geq 0$$

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

Utilidad de la entropía

- Los cambios de entropía del universo sirven para indicar qué procesos pueden ocurrir y cuáles no.
- Los procesos que disminuyen la entropía del universo jamás se observan.
- Los procesos que aumentan la entropía del universo ocurren (aunque el 2º principio no dice cuánto tardan en realizarse).

Cálculos de ΔS

- De acuerdo con el 2º principio: $dS = \delta q_{\text{rev}}/T$ 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 $dS = \delta q_{\text{rev}}/T$

Ejemplos I

Proceso cíclico

$\Delta S = 0$ porque S 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, desde A hasta B

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

Proceso reversible de un gas ideal

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



$$\delta q_{\text{rev}} = n\bar{c}_V dT + pdV$$

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

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

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

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)

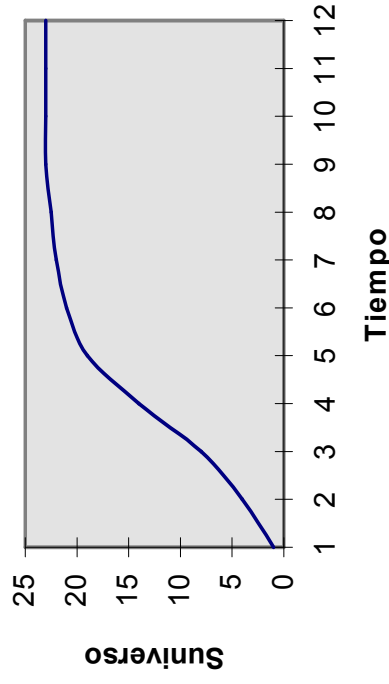
$$\Delta S = \frac{Q_{P,rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Entropía y equilibrio

• S_{univ} es máxima en el equilibrio.

• $dS_{univ} = 0$ en el equilibrio.

Entropía del universo a lo largo de un proceso



Combinando el 1er y 2do principio

Primer principio

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

Segundo principio

$$TdS \geq \delta q$$

Desigualdad de
Clausius

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

Si $P=P_{ext}$
Si $\delta w^*=0$

$$dE \leq TdS - PdV$$

Energía libre de Gibbs

- Consideramos un sistema a T y P constante

$$dE \leq TdS - PdV$$

como T y P son ctes.

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

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

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

$$dG \leq 0$$

con

$$G = E + PV - TS$$

Eq. térmico y mecánico con entorno de T y P constantes.
Sólo hay trabajo PV .

Resumiendo

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

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

$$dS_{univ} > 0$$

Proceso irreversible

$$dG < 0$$

$$dS_{univ} = 0$$

Proceso reversible
o equilibrio

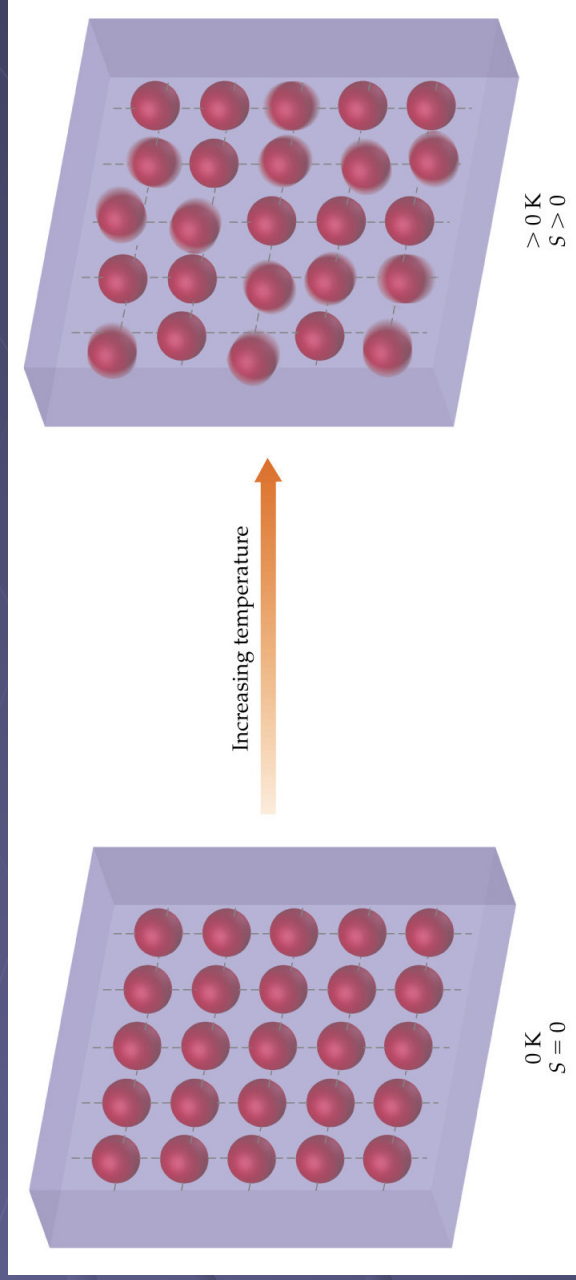
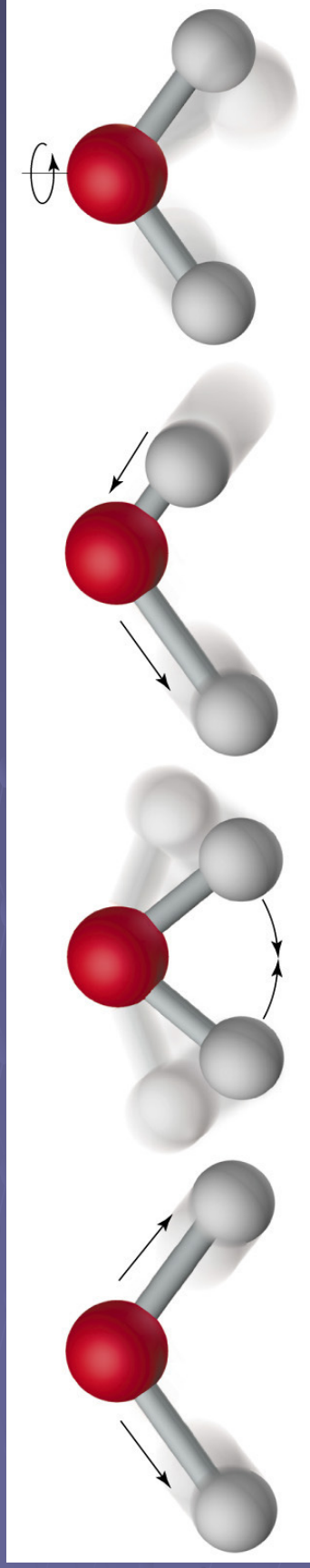
$$dG = 0$$

T y P
cte
W*=0

¿Qué es la energía interna?

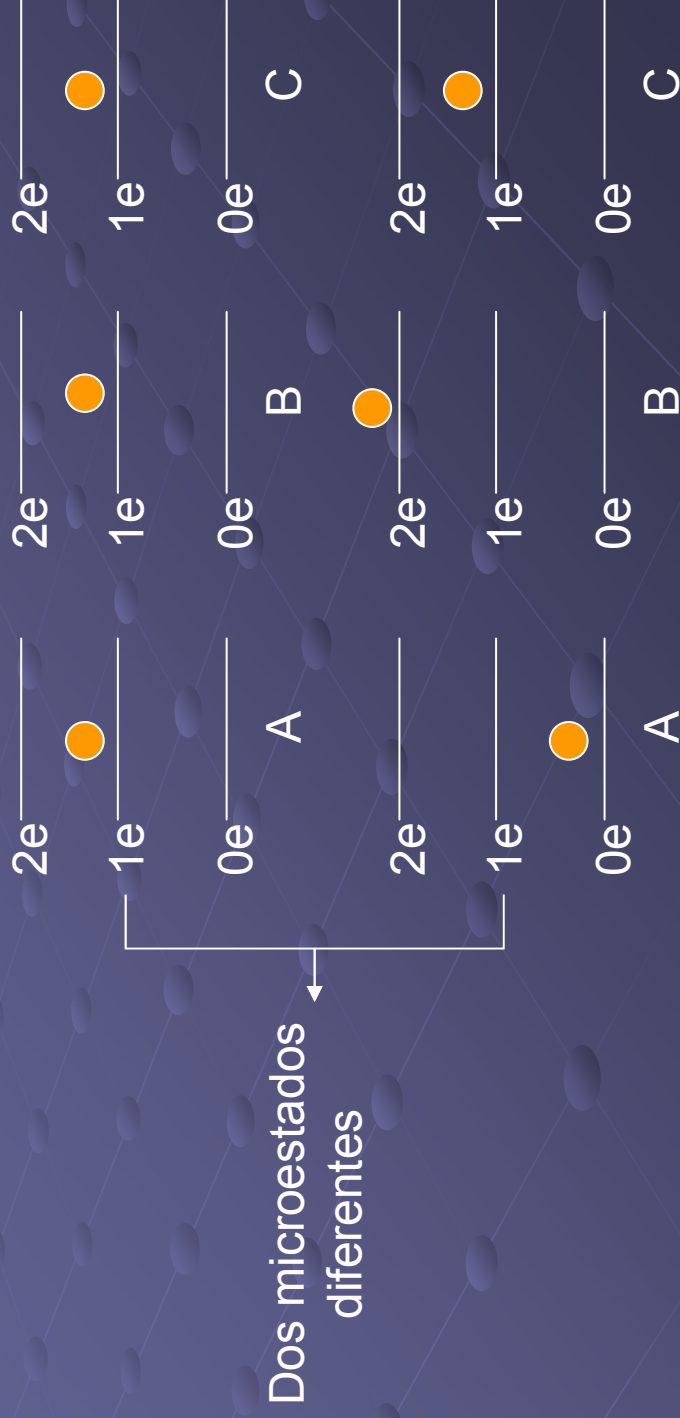
- Las partículas que componen un sistema tienen energía:
 - Translacional
 - Rotacional
 - Vibracional
- Las partículas que componen un sistema interactúan entre sí → tienen energía potencial.
- La temperatura de un sistema depende de la energía cinética promedio de sus partículas.

¿Qué es la energía interna? II



¿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

- La entropía es mayor cuanto mayor es el número de microestados 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 .

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

Constante de Boltzman.

Tercera ley de la Termodinámica

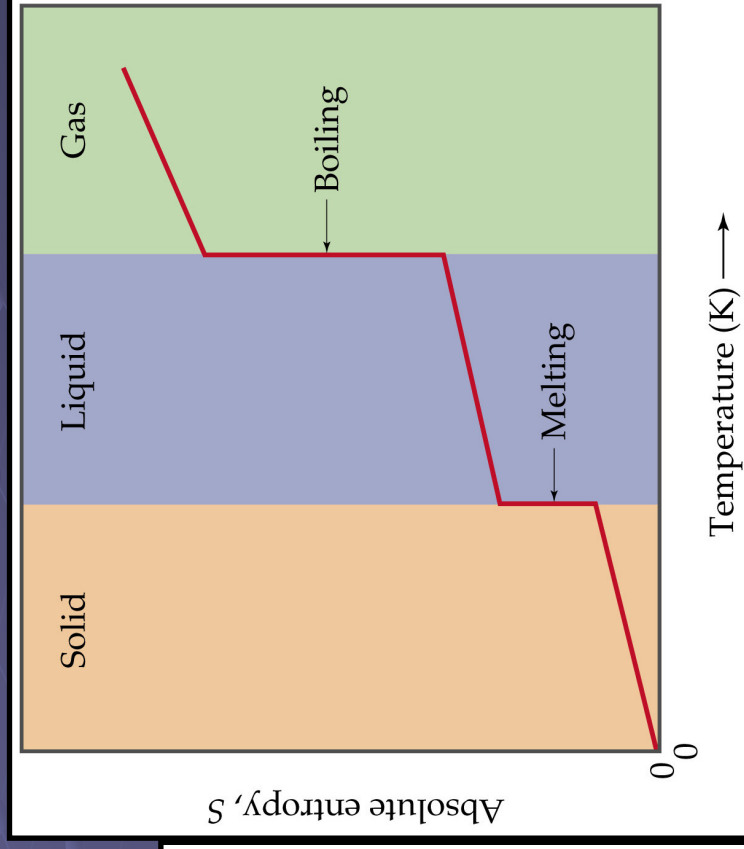
- **Ley de Nerst (1905):** a medida que T tiende a cero, el cambio de entropía de una reacción química tiende a cero.
- **Plank (1913):** en el cero absoluto, la entropía de cualquier sustancia pura que forma un cristal perfecto es cero. → permite calcular las entropías absolutas.

Determinación calorimétrica de S

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$



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



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

Entropías de reacción

Consideramos una reacción genérica



Se define la entropía de reacción, ΔS_r , como

$$\Delta S_r = S_{\text{prod}} - S_{\text{reac}}$$
$$\Delta S_r = cS_c + dS_d - (aS_A + bS_B)$$

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° , J/mol-K	Substance	S° , J/mol-K
Gases			
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 Sommerfeld