



Entalpía, Entropía y Energía libre de Gibbs

Energía Química



<http://ejemplosde.info/ejemplos-de-energia-quimica/>

Energía del movimiento



gerencia.over-blog.com

Energía Nuclear



ecosofiadiversidadcultural.blogspot.com

Energía Luminosa



<http://www.taringa.net/posts/imagenes/8744791/Sabias-esto.html>

Energía Eléctrica



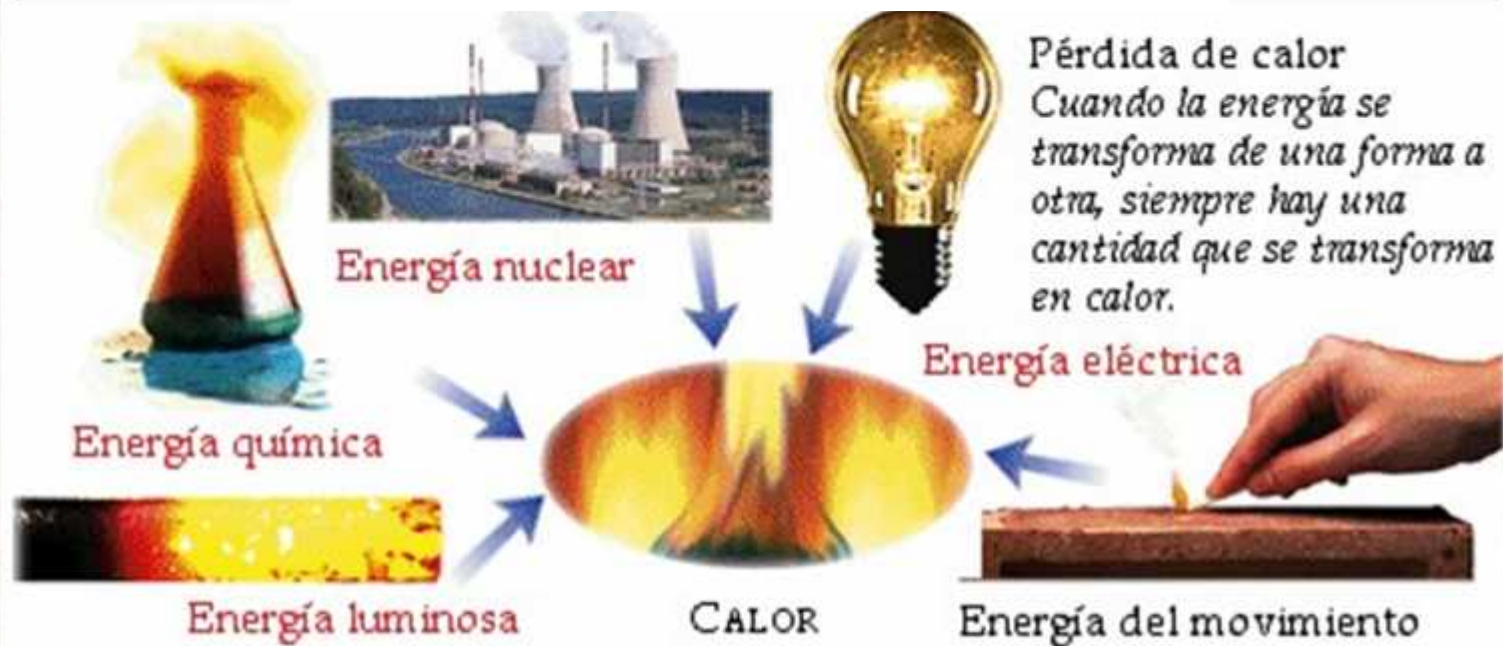
locomotor73.blogspot.com

Calor



noticiadidia.com

Termodinámica



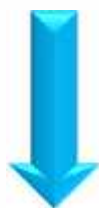
Pérdida de calor
Cuando la energía se transforma de una forma a otra, siempre hay una cantidad que se transforma en calor.

LA TERMODINÁMICA es el estudio del comportamiento de la energía calorífica y las formas en que la energía se transforma en **calor**. Nos ayuda a comprender por qué los motores no pueden ser nunca totalmente **eficientes** y por qué es imposible enfriar nada

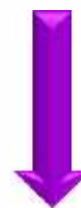
hasta el **cero absoluto**, una temperatura a la que las sustancias no tienen energía calorífica. Los principios de la termodinámica se pueden aplicar al diseño de motores, al cálculo de la energía liberada en reacciones, o a estimar la edad del Universo.

¿POR QUÉ NECESITAMOS SABER ESTO?

La Termodinámica es esencial para la química.



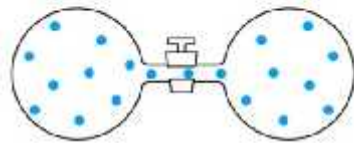
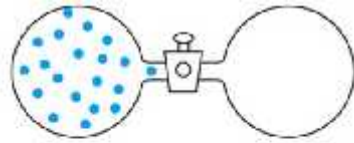
Explica por qué las reacciones tienen lugar y nos permite predecir la cantidad de calor que liberan y el trabajo que pueden realizar.



Forma parte de nuestras vidas, ya que el calor emitido por los combustibles al quemarse y los recursos energéticos aportados por los alimentos que ingerimos, están gobernados por principios termodinámicos.



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



granitodearena-purezza.blogspot.com

Para dar una explicación a esto, debemos entender algunos conceptos...



Definiciones

SISTEMA: Es la porción de universo que tomamos como objeto de estudio. Existen tres tipos de sistemas:

- SISTEMAS AISLADOS**
- SISTEMAS CERRADOS**
- SISTEMAS ABIERTOS**

ESTADO DE UN SISTEMA: es el conjunto de propiedades que permiten definirlo (ejemplo: presión, volumen, temperatura)

SISTEMA + ENTORNO= UNIVERSO



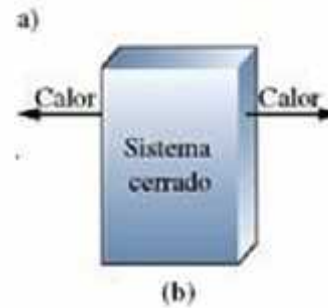
Modelos de sistemas y su interrelación



abierto



cerrado

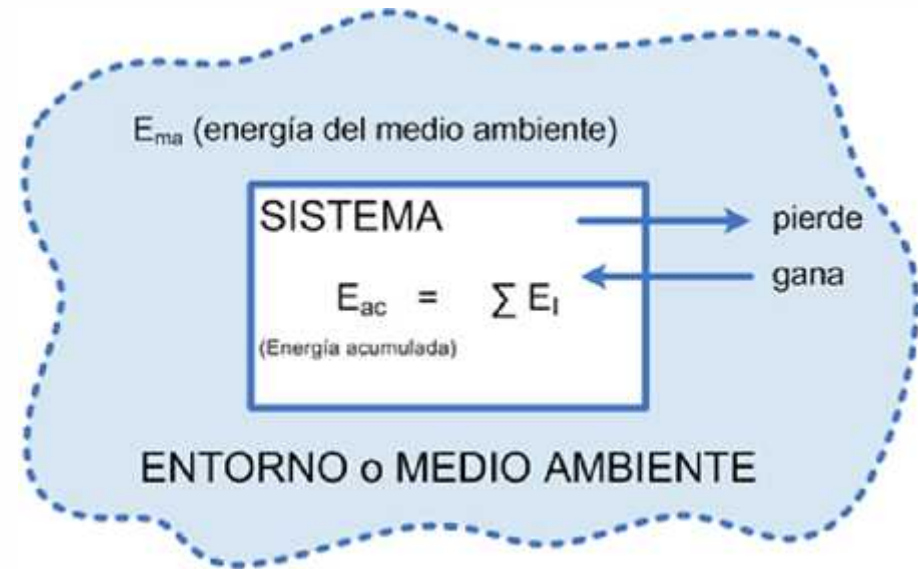


aislado



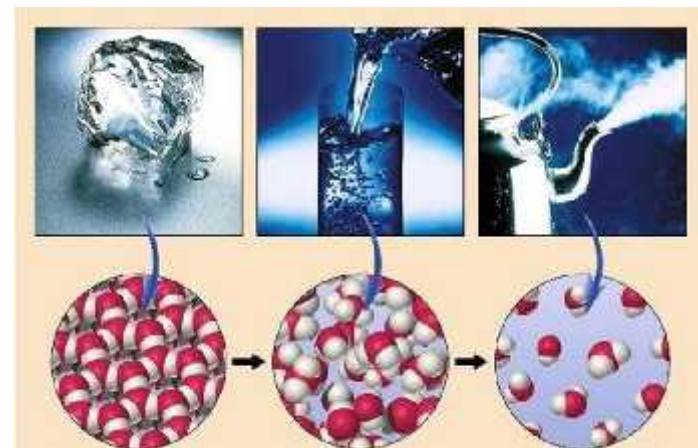
Energía total de un Sistema

La suma de todas las formas de energía de un sistema se denomina **energía total**, la cual es la suma de las energías cinética, potencial e interna.



www.textoscientificos.com

La **energía interna** representa la energía molecular de un sistema (energía de las moléculas, sus interacciones, energía de protones, etc.).

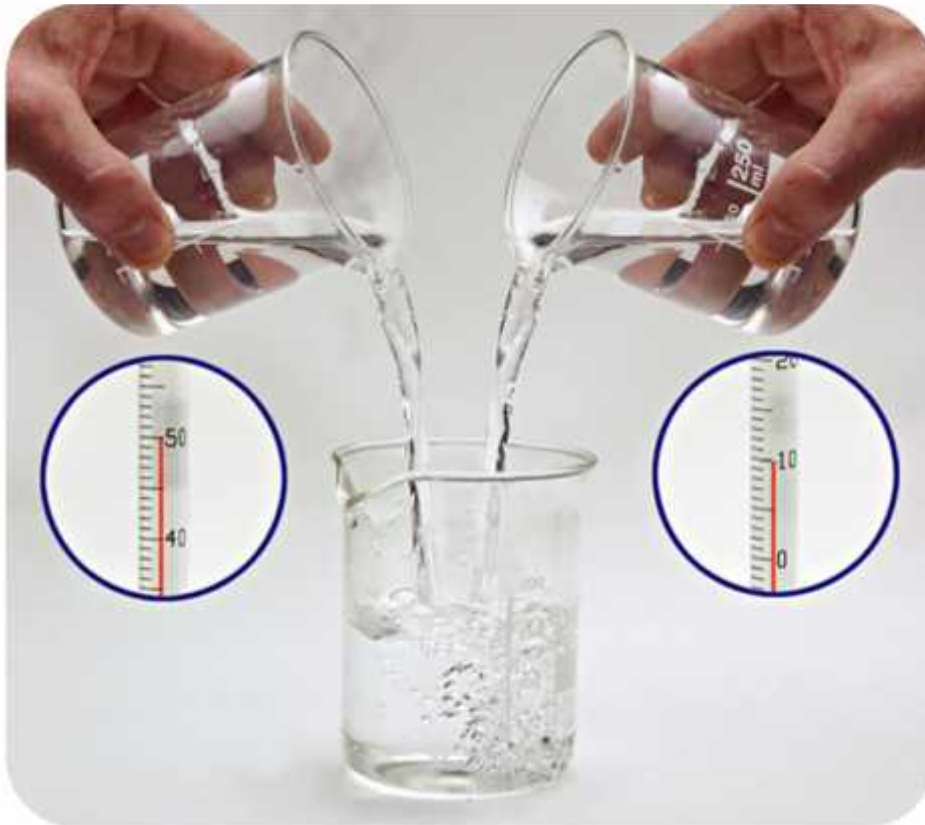


lapizarradelafisica.blogspot.com



Concepto de Equilibrio Termodinámico

Un sistema se define como termodinámicamente en equilibrio si mantiene un equilibrio térmico, mecánico, de fase y químico.



aprendiendomasfisica2.blogspot.com



shackjair.blogspot.com



Procesos termodinámicos

Es una transformación en la que un sistema intercambia energía con su entorno, pasando de un estado inicial de equilibrio a otro estado final de equilibrio.

PUEDEN SER

Procesos reversibles: a través de etapas tan cortas que las variables del sistema no varían apreciablemente entre etapas. El sistema está en constante equilibrio con el entorno y puede invertirse mediante un cambio infinitesimal.

Procesos irreversibles: el sistema cambia tan rápido que no puede restablecer el equilibrio con su entorno. Un pequeño cambio en las variables no consigue invertir el proceso.



Variables de estado

- Magnitudes que pueden variar a lo largo de un proceso (por ejemplo, en el transcurso de una reacción química) .
- Ejemplos:
 - Presión
 - Temperatura
 - Volumen
 - Concentración

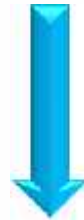
Variables extensivas: cuyo valor depende de la cantidad de materia que contiene el sistema. Ej. masa, volumen

Variables intensivas: cuyo valor no depende de la cantidad de materia que contiene el sistema. Ej. T, P, densidad.



Funciones de estado

- Tienen un **valor único** para cada estado del sistema.
- Su variación solo depende del estado inicial y final y no del camino desarrollado.
- **SÍ son**: presión, temperatura, energía interna, entalpía.
- **NO son**: calor, trabajo



Una muestra de agua a 293,15 K y a la presión de una atmósfera está en un estado especificado. $d = 0,99820 \text{ g/mL}$. Esta densidad es una función única del estado. No importa *cómo* se haya establecido el sistema.



Energía

La termodinámica estudia la transferencia de energía entre los sistemas físicos y su entorno

Energía: una propiedad de un sistema que expresa su capacidad de realizar un trabajo

Se distinguen dos formas de intercambio de energía entre el sistema y su entorno:

Calor: es la energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores como resultado de una diferencia de temperaturas. El calor *fluye* desde el cuerpo más caliente hasta el cuerpo más frío.

Trabajo: se realiza trabajo cuando se desplaza un cuerpo una distancia d realizando sobre él una fuerza F

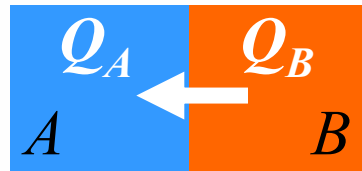
Q y W se consideran positivos si entra energía en el sistema

Q y W se consideran negativos si sale energía del sistema



Calor

- se mide por calorimetría
 - medidas de cambios de temperatura y de capacidades caloríficas (calores específicos)



$$m_A c_A (T_{A2} - T_{A1}) = -m_B c_B (T_{B2} - T_{B1})$$

Q_A : calor recibido por A $Q_A = -Q_B$ Q_B : calor recibido por B

$Q > 0 \Rightarrow$ El sistema **recibe** calor

$Q < 0 \Rightarrow$ El sistema **pierde** calor



CONVENIO DE SIGNOS



- POSITIVO: todo aquello que aumenta la energía del sistema.
- NEGATIVO: todo aquello que la disminuye





$Q > 0 \rightarrow$ calor absorbido por el sistema

$Q < 0 \rightarrow$ calor desprendido por el sistema

$W > 0 \rightarrow$ trabajo realizado sobre el sistema

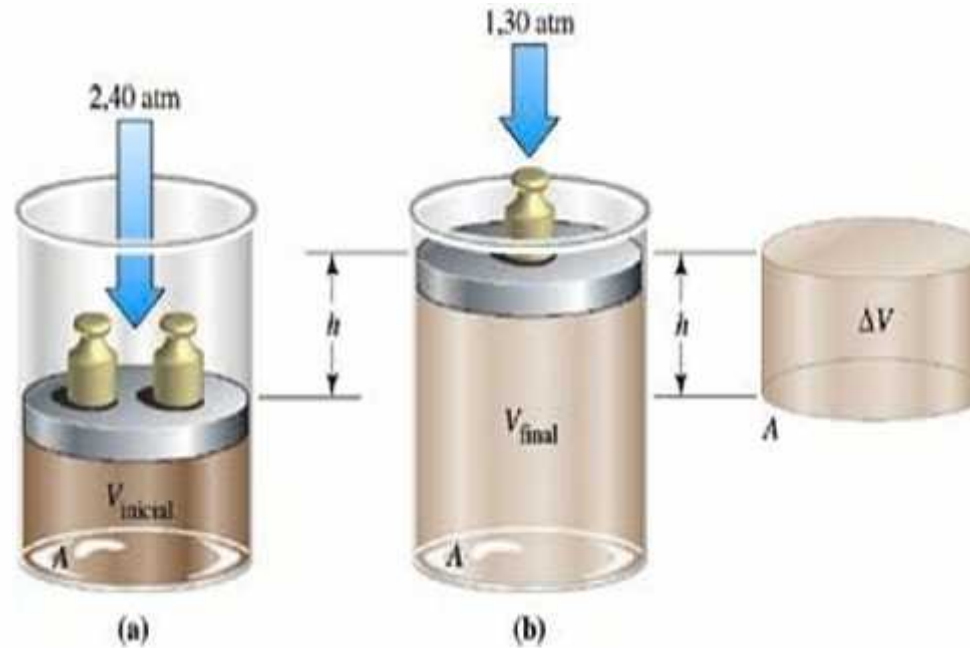
$W < 0 \rightarrow$ trabajo realizado por el sistema



Trabajo de presión-volumen

$$w = F \times d = (P \times A) \times h = P \Delta V$$

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V$$



$$p = \text{cte} \quad \uparrow \quad W = -p \Delta V$$

Expansión $\Delta V > 0$ y $W < 0$ \uparrow Trabajo realizado por el sistema

Compresión $\Delta V < 0$ y $W > 0$ \uparrow Trabajo realizado sobre el sistema

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Conservación de la energía

La energía no se crea ni se destruye. Se conserva constante y puede interconvertirse.

$$E = q - w$$

Q = es el calor hacia el sistema

W = es el trabajo hecho por el sistema

E = es la energía interna

ΔE = la variación entre el estado final y el inicial. Es una función de estado

<http://www.youtube.com/watch?v=J8P4j53SEKo>



- **ENERGÍA INTERNA (U)**

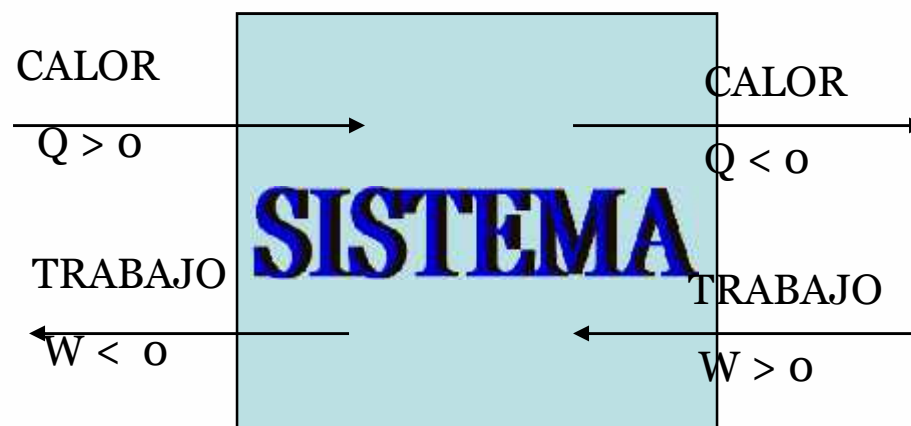
es la energía total del sistema.

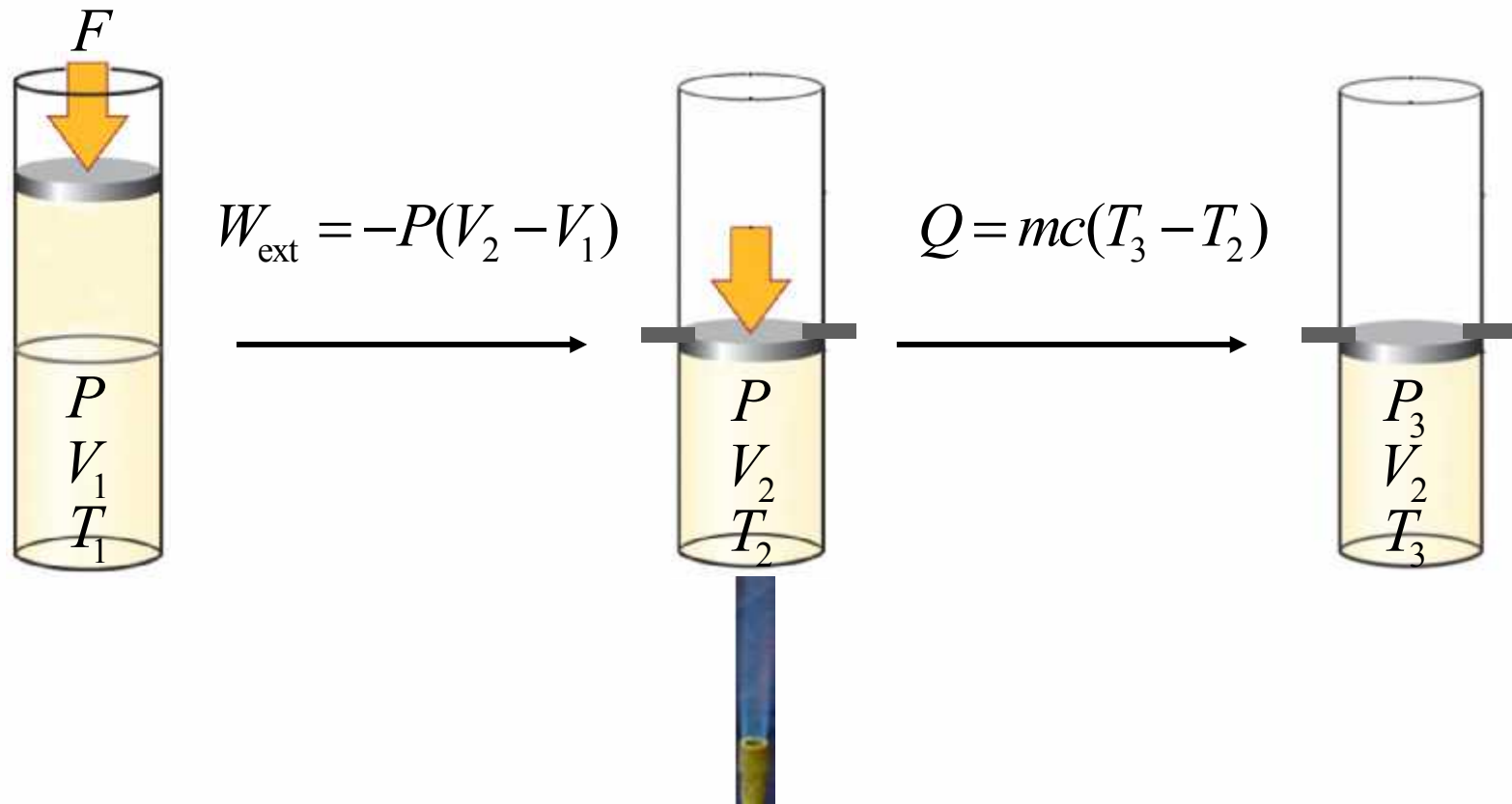
- Es imposible medir.
- Su variación sí se mide.

$$\Delta U = Q + W$$

Q y W > 0 si se realizan a favor del sistema.

- **U es función de estado**





$$U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = \Delta U = Q + W_{\text{ext}}$$

Un sistema *sólo* tiene energía interna: Un sistema no contiene calor o trabajo. Estos sólo existen durante un *cambio* del sistema

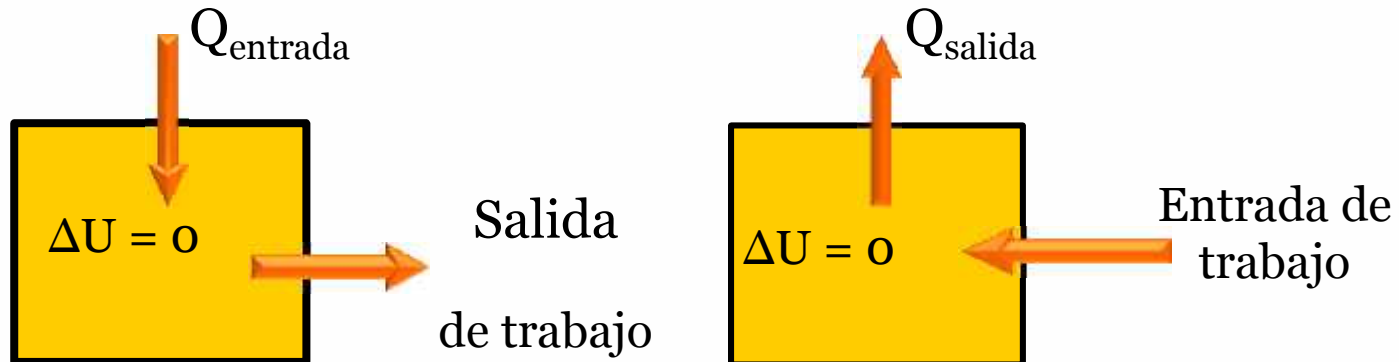


Aplicaciones de la primera Ley

PROCESOS ISOTÉRMICOS

$$\Delta T = 0, \Delta U = 0$$

$$\cancel{\Delta U} = Q + W = 0 \quad \text{y} \quad Q = -W$$



ENTRADA NETA DE CALOR = SALIDA DE TRABAJO

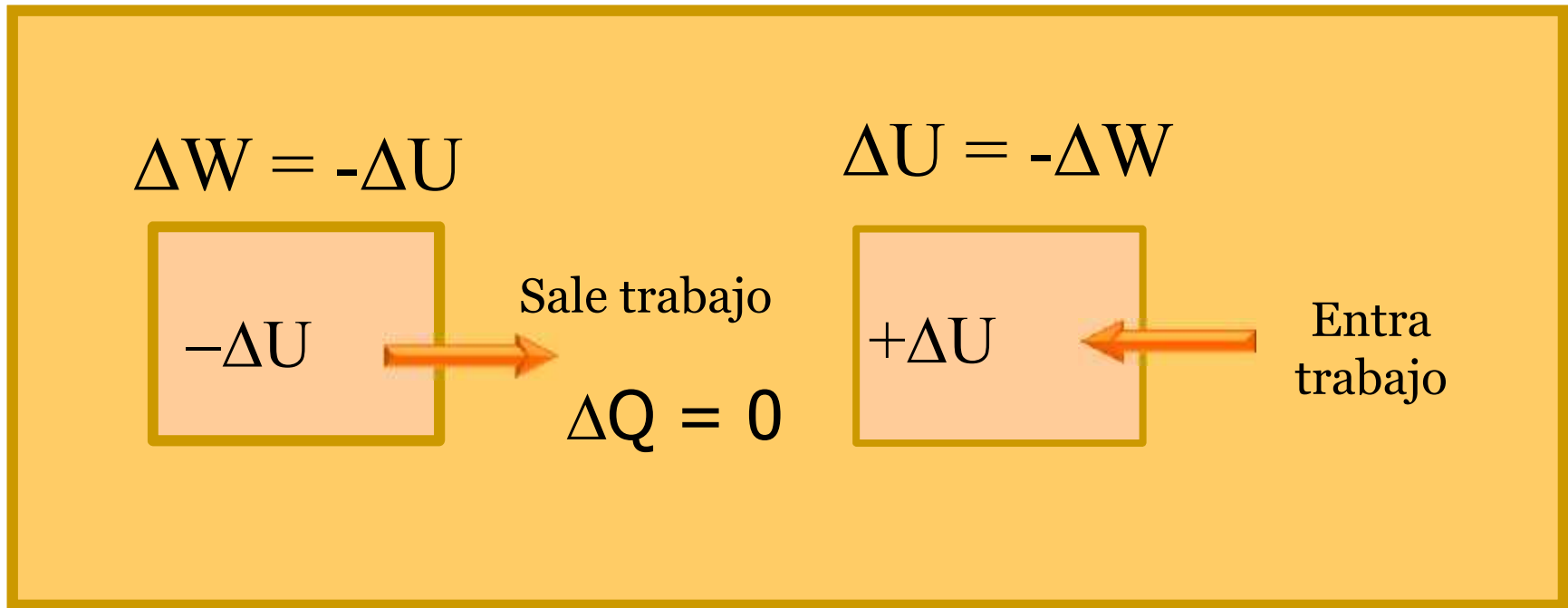
ENTRADA DE TRABAJO = SALIDA NETA DE CALOR



PROCESOS ADIABÁTICOS

NO HAY INTERCAMBIO DE CALOR, $\Delta Q = 0$

$$\Delta U = Q + W ; \Delta U = 0 + W \rightarrow \Delta U = W$$



Entalpía estándar de la reacción

Es el incremento entálpico de una reacción en la cual, tanto reactivos como productos están en condiciones estándar ($p = 1 \text{ atm}$; $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{conc.} = 1 \text{ M}$).

Se expresa como ΔH° y como se mide en J o kJ depende de cómo se ajuste la reacción.

Así, ΔH° de la reacción “ $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ ” es el doble del de “ $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ”.

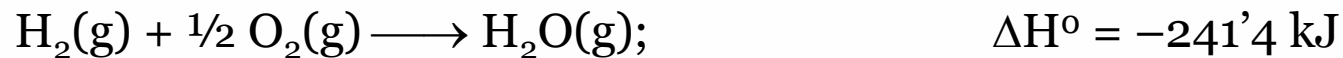
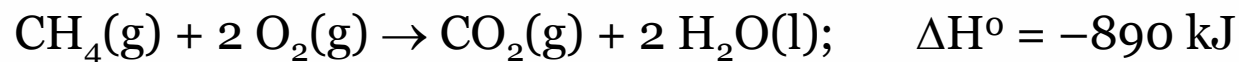
$$\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{productos}} - H^\circ_{\text{reactivos}}$$



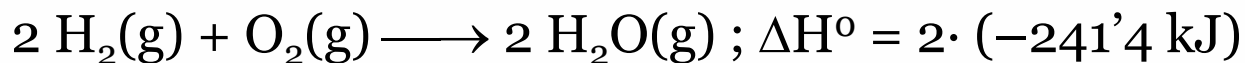
Ecuaciones termoquímicas

Expresan tanto los reactivos como los productos indicando entre paréntesis su estado físico, y a continuación la variación energética expresada como ΔH (habitualmente como ΔH°).

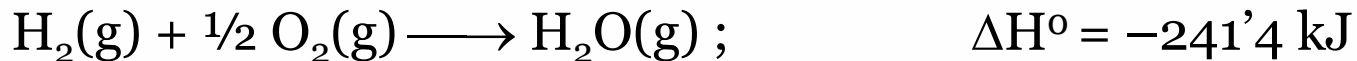
Ejemplos:



¡CUIDADO! ΔH depende del número de moles que se forman o producen. Por tanto, si se ajusta poniendo coeficientes dobles, habrá que multiplicar ΔH_0 por 2:



Con frecuencia, suelen usarse coeficientes fraccionarios para ajustar las ecuaciones:



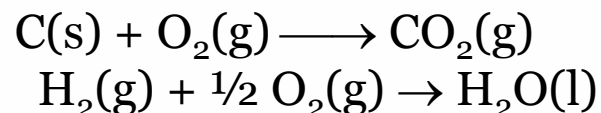
Entalpía estándar de formación (calor de formación)

Es el incremento entálpico (ΔH) que se produce en la reacción de formación de **un mol** de un determinado compuesto a partir de los elementos en estado físico normal (en condiciones estándar).

Se expresa como ΔH_f° . Se trata de un “calor molar”, es decir, el cociente entre ΔH° y el número de moles formados de producto.

Por tanto, se mide en kJ/mol.

Ejemplos



$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= -393'13 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^\circ &= -285'8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

MUY
IMPORTANTE

Ley de Hess

- ΔH en una reacción química es constante con independencia de que la reacción se produzca en una o más etapas.
- Recuerda que H es función de estado.
- Por tanto, si una ecuación química se puede expresar como combinación lineal de otras, podremos igualmente calcular ΔH de la reacción global combinando los ΔH de cada una de las reacciones.



Cálculo de ΔH° (calor de reacción)

MUY
IMPORTANTE

- Aplicando la ley de Hess podemos concluir que :

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

- Recuerda que ΔH_f° de todos los elementos en estado original es 0.



Ejemplo:

Conocidas las entalpías estándar de formación del butano (C_4H_{10}), agua líquida y CO_2 , cuyos valores son respectivamente $-124'7$, $-285'8$ y $-393'5$ kJ/mol, calcular la entalpía estándar de combustión del butano.

La reacción de combustión del butano es:



$$\Delta H^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{prod}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{reac}) =$$

$$4 \text{ mol}(-393'5 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol}(-285'8 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol}(-124'7 \text{ kJ/mol}) =$$
$$\Delta H^\circ = -2878'3 \text{ kJ}$$

Luego la entalpía estándar de combustión será:

$$\Delta H^\circ_{combustión} = -2878'3 \text{ kJ/mol}$$

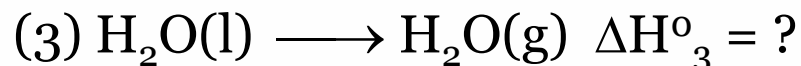


Ejemplo: Dadas las reacciones



calcular la entalpía de vaporización del agua en condiciones estándar.

La reacción de vaporización es...



(3) puede expresarse como (1) – (2), luego

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ = - 241'8 \text{ kJ} - (-285'8 \text{ kJ}) = 44 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporización}} = \mathbf{44 \text{ kJ / mol}}$$



Entropía (S)

- Es una medida del desorden del sistema que sí puede medirse y tabularse.

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

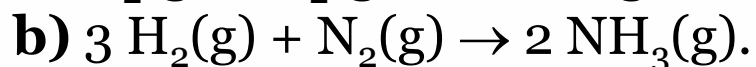
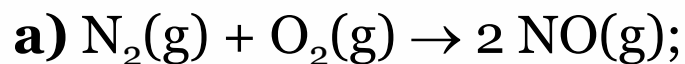
- Existen tablas de S° (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.
- En una reacción química:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S^\circ_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S^\circ_{\text{reactivos}}$$

- La entropía es una función de estado.



Ejemplo: Calcula ΔS° para las siguientes reacciones químicas:



Datos: S° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): $\text{H}_2(\text{g}) = 130,6$; $\text{O}_2(\text{g}) = 205$; $\text{N}_2(\text{g}) = 191,5$;
 $\text{NO}(\text{g}) = 210,7$; $\text{NH}_3(\text{g}) = 192,3$

$$\Delta S^{\circ} = \sum n_p \cdot S^{\circ}_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

a) $\Delta S^{\circ} = 2 \text{ mol} \cdot 210,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} -$

$(191,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} + 205 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = \mathbf{24,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$

b) $\Delta S^{\circ} = 2 \cdot 192,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} -$

$(3 \text{ mol} \cdot 130,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 191,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = \mathbf{-198,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$



Segundo principio de la Termodinámica

“En cualquier proceso espontáneo la entropía total del universo tiende a aumentar siempre”.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0$$

A veces el sistema pierde entropía (se ordena) espontáneamente. En dichos casos el entorno se desordena.



Tercer principio de la Termodinámica

- “La entropía de cualquier sustancia a 0 K es igual a 0” (máximo orden).
- Equivale a decir que no se puede bajar de dicha temperatura.
- **¡CUIDADO!** Las S de los elementos en condiciones estándar no son 0 sino que es positiva.



- En **procesos reversibles** y a **temperatura constante** se puede calcular ΔS de un sistema como:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

- y si el proceso químico se produce a **presión constante**:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

- S° (entropía molar estándar) se mide en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- $\Delta S_{\text{reacción}}$ se mide en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.



Energía libre de Gibbs (G) (energía libre o entalpía libre)

- En procesos a T constante se define como:

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

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

- En condiciones estándar: $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0 \text{ (proceso espontáneo)}$$

Multiplicando por “-T” y como “ $-T \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta H_{\text{sist}} - T$ ”

$$\Delta S_{\text{universo}} = -T \cdot \Delta S_{\text{sist}} + \Delta H_{\text{sist}} = \Delta G < 0$$

En procesos espontáneos: $\Delta G < 0$

- Si $\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea
- Si $\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio



Incremento de energía libre de una reacción (ΔG)

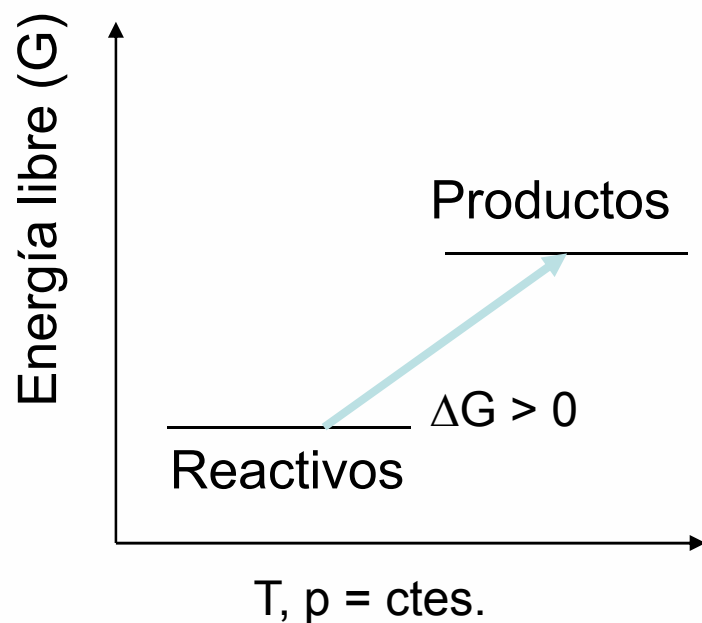
- G es una función de estado.
- Al igual que el incremento entálpico el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de ΔG_f° de reactivos y productos:

$$\Delta G^\circ = \sum n_p \Delta G_f^\circ (\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^\circ (\text{reactivos})$$

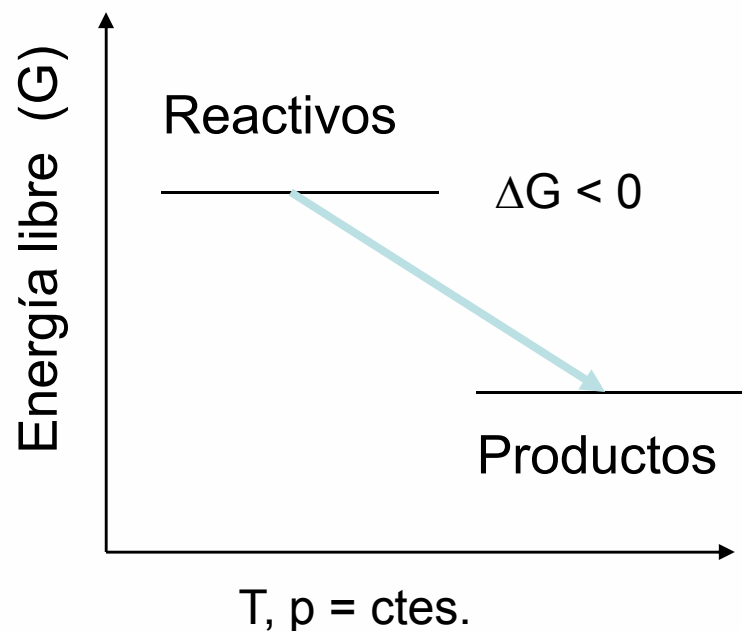


Energía libre y Espontaneidad de las reacciones químicas

Reacción no espontánea



Reacción espontánea





En resumen

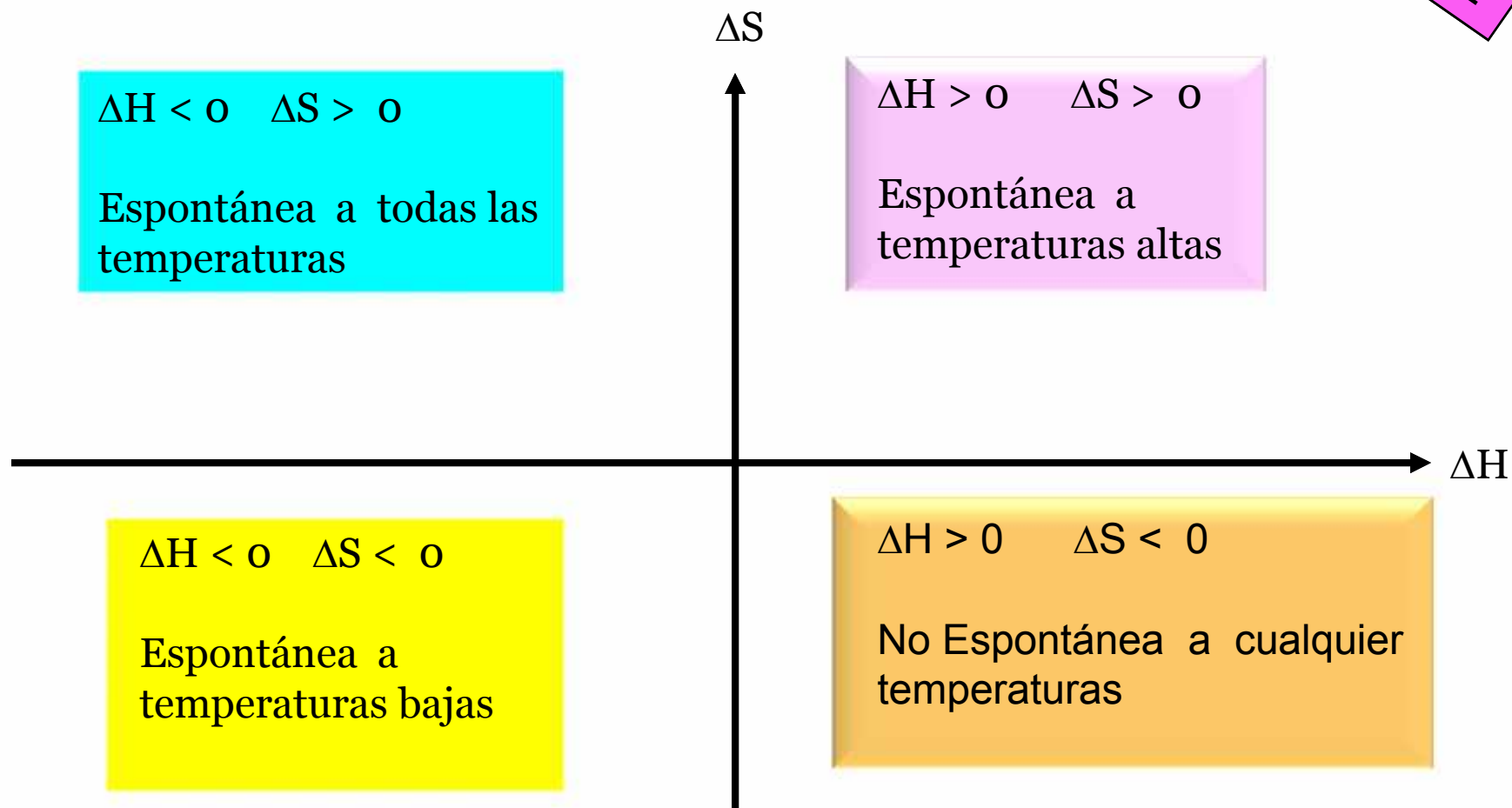
Una reacción es espontánea cuando ΔG ($\Delta H - T \times \Delta S$) es negativo.

Según sean positivos o negativos los valores de ΔH y ΔS (T siempre es positiva) se cumplirá que:

| | |
|--|---------------|
| $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ | espontánea |
| $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$ | no espontánea |
| $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ | a T bajas |
| $\Rightarrow \Delta G > 0$ | a T altas |
| $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ | a T altas |
| $\Rightarrow \Delta G > 0$ | a T bajas |



MUY
IMPORTANTE



<http://www.youtube.com/watch?v=veFLTn13PGo>