

TERMODINÁMICA QUÍMICA. CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA:

Principio 0: "Cuando dos cuerpos se ponen en contacto, al cabo de un cierto tiempo igualan sus temperaturas"

Primer principio: "En todo proceso, la energía total es siempre la misma. Puede transformarse de una forma a otra, pero ni se crea ni se destruye".

Segundo principio: No existe ninguna máquina que transforme íntegramente el calor en energía mecánica"

- **PRIMER PRINCIPIO:** $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$;

Si el proceso tiene lugar a presión constante: $\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$;

- ΔU : **ENERGÍA INTERNA:** Es la energía total almacenada dentro del sistema.

- ΔQ : **Calor intercambiado por el sistema.**

- Si hay cambio de estado: $\Delta Q = m \cdot c_L$. Siendo: c_L el calor latente de cambio de estado. Para el agua es: $C_{L, FUSIÓN} = 80 \text{ cal/g}$; $C_{L, VAPORIZACIÓN} = 540 \text{ cal/g}$

- Si no hay cambio de estado: $\Delta Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$. Siendo: c_e el calor específico o capacidad calorífica. Para el agua es: $C_{e, HIELO} = 0,5 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$; $C_{e, LÍQUIDO} = 1,0 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$; $C_{e, VAPOR} = 0,47 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

- ΔW : **Trabajo mecánico, de expansión:** $\Delta W = - \Delta (P \cdot V)$

- Procesos a presión constante: $\Delta W = - P \cdot \Delta V$

- ΔH : **ENTALPÍA.** Es el calor intercambiado por un sistema cuando el proceso tiene lugar a presión constante:

$\Delta H = \Delta Q$: Al este calor de reacción se le suele llamar: ΔQ_p

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

Si $\Delta H > 0$: El proceso es endotérmico (Se absorbe calor)

Si $\Delta H < 0$: El proceso es exotérmico (Se desprende calor)

- Procesos a volumen constante: $\Delta U = \Delta Q$: El calor de reacción es igual a la variación de energía interna del sistema. Se le suele llamar: ΔQ_v

RELACIÓN ENTRE AMBOS CALORES DE REACCIÓN. : $\Delta Q_p = \Delta Q_v + P \cdot \Delta V \implies$

Cuando se trata de gases: $\Delta Q_p = \Delta Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$

CALORES ESPECÍFICOS DE GASES: $\Delta Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$; $\Delta Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T \implies C_p = C_v + R$

SEGUNDO PRINCIPIO

- **Máquina térmica:** Es cualquier dispositivo que transforme el calor en energía mecánica. Funcionan cogiendo calor de un foco caliente, cediendo parte a un foco frío y transformando el resto en energía mecánica.

- **Rendimiento de una máquina térmica:** $R = \frac{Q_{GANADO} - Q_{CEDIDO}}{Q_{GANADO}}$; $R = \frac{T_{FOCO CALIENTE} - T_{FOCO FRIO}}{T_{FOCO CALIENTE}}$;

- ΔS : **ENTROPÍA:** Es el cociente entre el calor intercambiado en un proceso y la temperatura a la cual se produce dicho intercambio. Nos da una idea del desorden del sistema, así cualquier evolución del mismo será tanto más probable cuanto más aumente su desorden, y por tanto, cuanto más aumente la entropía.

Puede predecirse estas variaciones teniendo en cuenta que el aumento de entropía se producirá cuando:

a) Al producirse la reacción o el cambio aumente en número de especies químicas

b) Al producirse la reacción o el cambio se formen enlaces menos rígidos, teniendo en cuenta que esta rigidez de los enlaces sigue el orden siguiente: Sólidos > Líquidos > Gases.

- Procesos a Temperatura constante: (Cambios de estado) : $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$; $\Delta S = \frac{\Delta m \cdot c_{LATENTE}}{T}$

- Procesos con variación de temperatura: $\Delta S = m \cdot c_{ESPECIFICO} \cdot \ln \frac{T_{FINAL}}{T_{INICIAL}}$

Si $\Delta S > 0$: El proceso es probable que se produzca

$\Delta S < 0$: Es probable que se produzca el proceso contrario

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES

- ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA: $\Delta U + P.\Delta V = T.\Delta S$

- ΔG : ENERGÍA LIBRE DE GIBBS: ($G = H - T.S$): Ecuación de Gibbs-Helmholtz: $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$

Sus variaciones nos permiten saber si el proceso es espontáneo o no:

Si $\Delta G < 0$: El proceso es espontáneo

$\Delta G > 0$: Es espontáneo el proceso contrario

$\Delta G = 0$: El proceso está en equilibrio