

TERMODINÁMICA

Transferencia de calor a $P = \text{cte}$ (Q_p)

Concepto de entalpía (H)

Concepto de Energía Libre de Gibbs (G)

<https://youtu.be/Rdb7kueb1QA>

De acuerdo al Primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q - W$$

Y si la transformación ocurre a $p = \text{constante}$, sabemos que:

$$W = P \cdot \Delta V$$

De modo que la expresión del Primer principio de la termodinámica, a $p = \text{constante}$, resulta ser:

$$\Delta U = Q_p - P \cdot \Delta V$$

Si despejamos Q_p de que la expresión anterior, obtendremos:

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

Si ahora consignamos qué representa cada Δ obtendremos la siguiente expresión:

$$Q_p = (U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}) + P \cdot (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}})$$

$$Q_p = (U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}) + P V_{\text{final}} - P V_{\text{inicial}}$$

Luego podemos agrupar las condiciones finales e iniciales de este modo:

$$Q_p = U_{\text{final}} + P V_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} - P V_{\text{inicial}}$$

$$Q_p = U_{\text{final}} + P V_{\text{final}} - (U_{\text{inicial}} + P V_{\text{inicial}})$$

Ahora estamos en condiciones de definir una nueva función de estado; decimos que esa función de estado, llamada ENTALPÍA (H) es igual a $U + PV$, de modo que la expresión

$$Q_p = U_{\text{final}} + P V_{\text{final}} - (U_{\text{inicial}} + P V_{\text{inicial}})$$

Se transforma en

$$Q_p = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

Es decir que el Q_p es igual a la variación de Entalpía:

$$Q_p = \Delta H$$

De modo que la **Entalpía** *es la cantidad de calor de un sistema termodinámico que éste puede intercambiar con su entorno cuando evoluciona a presión constante.*

Finalmente debemos recordar que si

$\Delta H = (-)$ significa que el calor fue cedido desde el sistema hacia el entorno y calificamos al proceso como **exotérmico**

Y si

$\Delta H = (+)$ significa que el calor fue cedido desde el entorno hacia el sistema y calificamos al proceso como **endotérmico**

Uno de los objetivos de la Termodinámica es proporcionar criterios para determinar si una reacción química es espontánea o no.

¿Qué quiere decir «**espontáneo**»?

Se considera que un proceso es *espontáneo* cuando, una vez iniciado, puede transcurrir por si mismo sin aporte de energía desde el exterior.

Ejemplos:

- Evaporación del agua a temperatura ambiente.
- Fusión del hielo a temperatura ambiente.
- Combustión del alcohol.
- Descenso de una esfera por un plano inclinado.

Consideraciones importantes:

- Que un proceso sea espontáneo, no quiere decir que se verifique a velocidad apreciable.
- Que un proceso sea no espontáneo, no implica que sea irrealizable. Es factible, pero debemos aportar energía desde el exterior durante todo el tiempo que dure el proceso.

Históricamente el primer criterio de espontaneidad es la llamada **regla de Berthelot-Thomsen (1870)**:

"Todas las reacciones espontáneas son exotérmicas."

¿Ese criterio es correcto?

- Fusión del hielo a temperatura ambiente





Un criterio de espontaneidad mucho más elaborado es el que hace uso del ***Segundo Principio de la Termodinámica*** y del concepto de entropía (S)

"En todo proceso espontáneo, la entropía de un sistema aislado, aumenta."

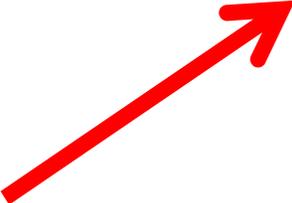
$$(\Delta S)_{\text{Sistema aislado}} > 0$$

Usar el segundo principio de la termodinámica como criterio para saber si una reacción química es espontánea o no, es complicado, ya que el enunciado hace referencia a ***un sistema aislado*** y una reacción química no lo es, porque intercambia energía con el medio ambiente.

Realmente cuando se realiza una reacción química el sistema busca, no solamente el estado de mínima energía o entalpía, sino también el estado de máximo desorden o entropía.

Por tanto, para determinar la espontaneidad de una reacción química se define una nueva magnitud de estado, la ***energía de Gibbs (G)***

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



El factor de entalpía, ΔH ,
representa la energía total del
sistema



El factor $T\Delta S$ representa la
energía no aprovechable de dicha
energía total, es decir, energía
que el sistema no puede utilizar
para realizar un trabajo

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

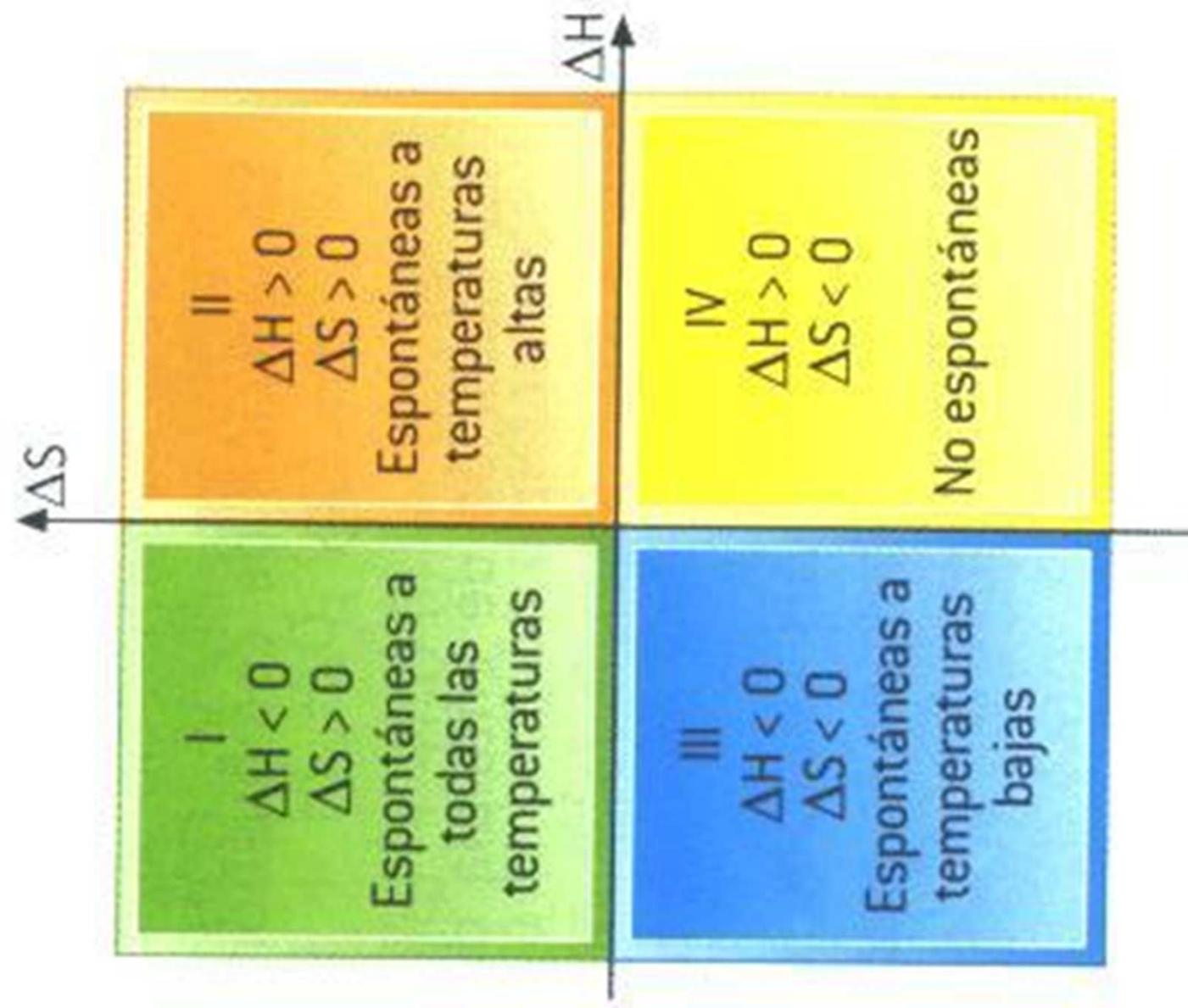


Por esto a **ΔG** se la llama **energía libre** ,
porque es la **fracción o la cantidad de la
energía total que sí puede ser aprovechable
como trabajo útil.**

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

De ambos factores, ΔH y ΔS , dependerá que una reacción química sea espontánea o no espontánea; ya que pueden ir en el mismo sentido o estar contrapuestos, generando distintas situaciones:

- Puede ser **que tanto ΔH como ΔS sean favorables**, con lo cual la reacción será **en todo caso espontánea**, independientemente de la temperatura.
- Puede ser, por el contrario, **que tanto ΔH como ΔS sean desfavorables**, con lo cual la reacción será **no espontánea** a ninguna temperatura.
- Puede ser **que una de las dos variables sea favorable y la otra desfavorable**, con lo cual **el resultado final dependerá** de la temperatura.



Fin de este video.

Recuerden: *Este material no reemplaza a las clases teóricas, ni a los trabajos prácticos, ni a los apuntes brindados por la cátedra, ni a los libros recomendados para consulta y estudio .*

Este video es sólo un repaso de conceptos importantes.

Seguiremos repasando en próximos videos.

Gracias por la atención.

**Cátedra de Biofísica
Facultad de Odontología
UNCuyo**