



Termodinámica

Electroquímica 1540 y
Fisicoquímica de Iónica y Electrónica 1401

Dra. Karina Cruz Hernández



Termodinámica

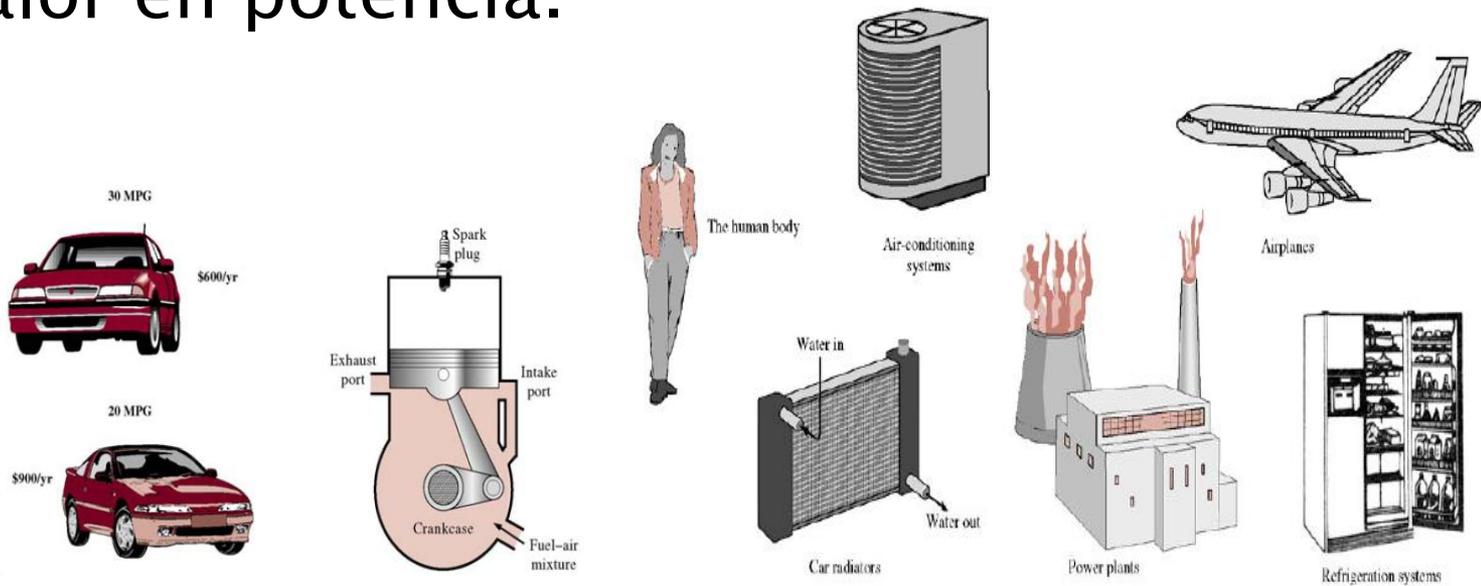
Toda transformación química real que experimente un sistema deberá ser irreversible, y de acuerdo con los principios de la termodinámica, a presión y temperatura constantes, condiciones usuales en los procesos de corrosión.





Termodinámica

La termodinámica se define como la ciencia de la energía que estudia la conversión del calor en potencia.





Termodinámica

La **termodinámica** (del griego $\theta\epsilon\rho\mu\omicron$, *termo*, que significa «calor» y $\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\iota\varsigma$, *dínamis*, que significa «fuerza») es la rama de la física que describe los **estados de equilibrio** a nivel macroscópico.



Termodinámica

Constituye una teoría fenomenológica, a partir de razonamientos deductivos, que estudia sistemas reales, sin modelizar y sigue un método experimental. Los estados de equilibrio son estudiados y definidos por medio de **magnitudes extensivas** tales como la **energía interna**, la **entropía**, el **volumen** o la **composición molar** del sistema, o por medio de **magnitudes no-extensivas** derivadas de las anteriores como la **temperatura**, **presión** y el **potencial químico**; otras magnitudes tales como la imanación, la fuerza electromotriz y las asociadas con la mecánica de los medios continuos en general también pueden ser tratadas por medio de la termodinámica.



Termodinámica

Energía Libre y Espontaneidad.

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

1

Para elementos en su estado normal (25°C y 1atm)

Donde :

- G es la energía libre de Gibbs
- H es la entalpía del sistema
- T es la temperatura absoluta
- S es la entropía



Termodinámica

Energía Libre y Espontaneidad.

La variación de energía libre es un indicador de la espontaneidad de un proceso.

- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| Si $\Delta G < 0$ | el proceso es espontáneo |
| Si $\Delta G = 0$ | el sistema está en equilibrio |
| Si $\Delta G > 0$ | el proceso es no espontáneo |



Termodinámica

Si $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo

$$\Delta G = - nFE \quad 2$$

Donde :

- G es la energía libre de Gibbs
- n número de electrones implicados en la reacción
- F es la constante de Faraday (96,500C)
- E es el potencial al que tiene lugar el proceso



Termodinámica

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

3

- Donde :
- G es la energía libre de Gibbs
 - G° es la energía libre de Gibbs en condiciones normales
 - R es la constante de los gases ideales
 - T es la temperatura absoluta



Termodinámica

Considerando un sistema Redox



Tomando en cuenta la ecuación (3)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \quad 5$$

Y considerando la equivalencia (2)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \quad 6$$



Serie Electromotriz

Se denomina fuerza electromotriz (FEM) a la energía proveniente de cualquier fuente, medio ó dispositivo que suministre corriente eléctrica.

Un metal es un conjunto de átomos unidos por fuerzas de atracción mutuas. Cuando se sumerge en una solución acuosa, algunos de los átomos con mayor energía, la suficiente para ionizarse, pasan a la solución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos.



Serie Electromotriz

Por tratarse de partículas cargadas se crea una diferencia de potencial en la interfase metal-solución, que al ir aumentando se opone cada vez con más fuerza al paso de nuevos iones, hasta que para un valor de dicha diferencia de potencial, característico de cada combinación metal-solución, se alcanza un equilibrio, de forma que el continuo intercambio de partículas entre metal y solución se realiza a igual velocidad en ambos sentidos



Aplicando la ecuación (6)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{2+}] \quad 8$$



Serie Electromotriz

Dado que la actividad de las sustancias puras (M) es la unidad.

En el equilibrio la energía libre es cero y de las ecuaciones (1) y (2)

$$E^{\circ} = - \frac{RT}{nF} \ln [M^{2+}] \quad 9$$



Serie Electromotriz

Dado que la actividad de las sustancias puras (M) es la unidad.

En el equilibrio la energía libre es cero y de las ecuaciones (1) y (2)

$$E^{\circ} = - \frac{RT}{nF} \ln [M^{2+}] \quad 9$$



Serie Electromotriz

El potencial de la celda se calcula:

$$E_{cel} = E_{cat} - E_{an}$$

Potenciales de reducción estándar

Es imposible medir experimentalmente el potencial asociado a cualquier semi-reacción individual; lo único que se puede medir es el potencial de la celda.