

## TEMA 4: TERMOQUÍMICA

### 1. Primer principio de la termodinámica.

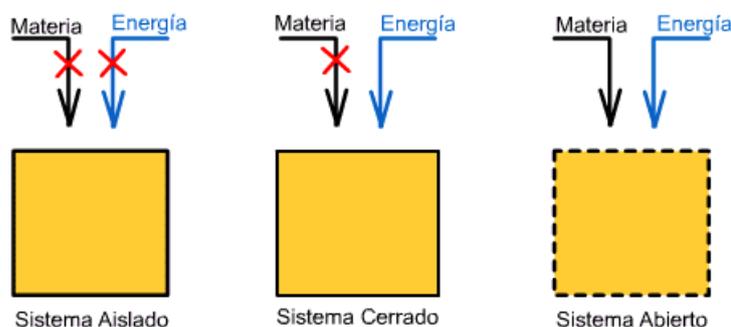
#### Conceptos previos

La termodinámica es la parte de la Física que se encarga de estudiar los cambios en los sistemas físicos en los que interviene el calor. En primer lugar tendremos que delimitar de forma precisa la parte del **Universo** objeto de nuestro estudio, distinguiéndose entre:

- **Sistema:** parte del Universo objeto de estudio.
- **Alrededores:** porción del Universo que no se va a estudiar, pero que puede interactuar con el sistema.

Los **sistemas termodinámicos** que podemos estudiar, se pueden clasificar en:

- **Cerrados:** son aquellos que pueden intercambiar energía, aunque no materia, con los alrededores.
- **Abiertos:** aquellos que pueden intercambiar materia y energía.
- **Aislados:** que no pueden intercambiar ni materia ni energía.



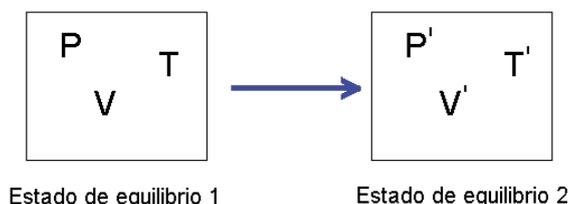
Los sistemas quedan definidos por una serie de variables termodinámicas (macroscópicas, observables y medibles). Estas variables se pueden clasificar en:

- **Variables intensivas:** aquellas que no dependen de la cantidad de materia del sistema y su valor se puede conocer en cualquier punto del mismo (temperatura, presión... etc)
- **Variables extensivas:** aquellas que dependen de la cantidad de materia y su valor no se puede definir en cualquier punto del sistema (volumen, masa ...etc).

Aquellas variables termodinámicas que nos describen un sistema y cuya variación depende solamente de situación inicial y final del sistema, y no del camino seguido, reciben el nombre de funciones de estado. Las funciones de estado se relacionan entre sí mediante una ecuación, llamada ecuación de estado. Por ejemplo, la ecuación de estado para un gas ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Para un determinado número de moles se establece una dependencia entre P,V y T. Cuando un sistema termodinámico experimenta un cambio en las variables que lo definen, decimos que experimenta una transformación termodinámica

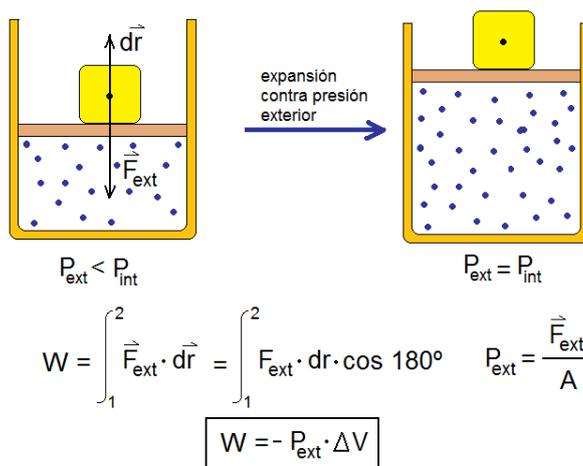


La termodinámica estudia los estados de equilibrio en los que las funciones de estado poseen valores uniformes y constantes en todo el sistema

### 1.2. Energía interna, trabajo y calor

La energía interna (U) es una propiedad característica del estado en el que se encuentra un sistema y equivale a la totalidad de la energía cinética y potencial de las partículas que lo constituyen. La energía interna es una función de estado. La termodinámica estudia las variaciones de energía interna del sistema, que pueden producirse en forma de trabajo o calor.

El trabajo es una energía intercambiada entre el sistema y sus alrededores cuando existe una interacción mecánica entre ellos. Por ejemplo: expansión de un gas encerrado en un recipiente:



El trabajo no es una función de estado, ya que su valor depende del camino seguido para realizar la transformación termodinámica

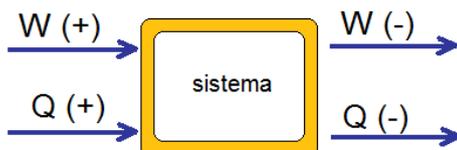
El calor es la energía intercambiada entre el sistema y su entorno cuando entre ellos existe una diferencia de temperatura. Tampoco es una función de estado.

### 1.3. Primer principio de la Termodinámica

“Cuando un sistema recibe energía en forma de calor, una parte se invierte en realizar un trabajo de expansión y el resto se invierte en aumentar la energía interna del sistema”

$$Q = \Delta U - W$$

Criterio de signos establecido por la IUPAQ



## 2. Entalpía.

El calor de reacción es la energía absorbida o cedida en una reacción química bajo unas determinadas condiciones.

### 2.1. Calor de reacción a volumen constante

Cuando la reacción química transcurre a volumen constante (proceso isócoro), la variación de volumen es cero, por lo que no hay trabajo de expansión

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = 0$$

Si aplicamos el primer principio termodinámico:

$$Q_V = \Delta U$$

### 2.2. Calor de reacción a presión constante

Cuando la reacción química transcurre a presión constante (proceso isobárico), se cumple lo siguiente:

$$Q = \Delta U - W; \quad Q = \Delta U - (-P \cdot \Delta V); \quad Q = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q = (U_2 - U_1) + P \cdot (V_2 - V_1); \quad Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

De acuerdo con esto, podemos introducir una nueva función de estado llamada entalpía, H

$$H = U + PV$$

De tal manera que el calor de reacción a presión constante,  $Q_p$ , es igual a:

$$Q_p = \Delta H$$

No podemos conocer el valor absoluto de entalpía que acompaña a un estado determinado, sólo podemos conocer variaciones de entalpías, tal y como ocurre con la energía interna.

Los calores de reacción a volumen y presión constante se relacionan mediante la expresión:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad \Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}}$$

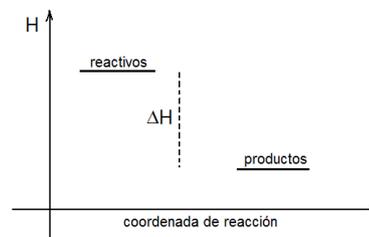
### 2.3. Variación de entalpía

La variación de entalpía que acompaña a una reacción viene dada por:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

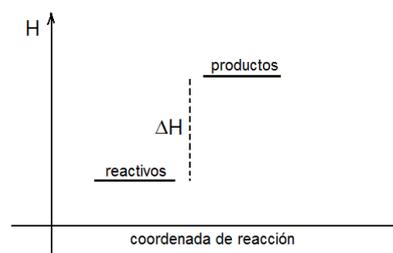
En un cambio exotérmico, al liberar energía:  $\Delta H < 0$

$$\Delta H_{\text{productos}} < \Delta H_{\text{reactivos}}$$



En una reacción endotérmica, se absorbe energía:  $\Delta H > 0$

$$\Delta H_{\text{productos}} > \Delta H_{\text{reactivos}}$$



## 2.4. Ecuaciones termoquímicas

Las ecuaciones termoquímicas son expresiones que, además de informarnos sobre las relaciones entre las masas de las sustancias que intervienen, nos indica la variación de entalpía del proceso para unas determinadas condiciones de presión y temperatura.

Como las características energéticas dependen del estado de agregación de las sustancias participantes, éstos deben indicarse. Por ejemplo: para 1 atm y 25°C



Si no se especifica nada en la reacción, se supone que el proceso tiene lugar en condiciones estándar:

- ✓ La presión estándar es 1 atmósfera.
- ✓ La temperatura estándar, aun que como tal no hay, se considera 25°C.
- ✓ Para sustancias disueltas, la concentración estándar es 1M

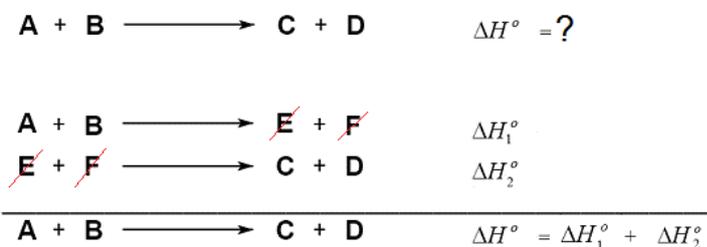
Cuando la reacción transcurre bajo características estándar se indica mediante un superíndice "0", por ejemplo:  $\Delta H^0$  = indica entalpía estándar de reacción

Si la ecuación termoquímica se invierte, la entalpía cambia de signo pero no de valor.

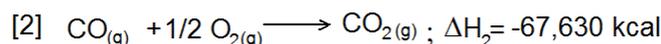
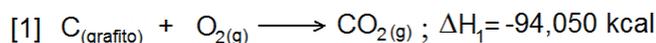
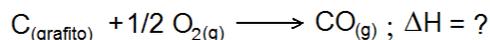
## 3. Ley de Hess.

La Ley de Hess establece que:

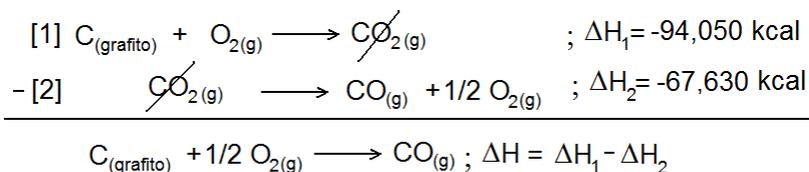
Si una serie de reactivos (por ej. A y B) reaccionan para dar una serie de productos (por ej. C y D), la cantidad de calor involucrado (liberado o absorbido), es siempre la misma, independientemente de si la reacción se lleva a cabo en una, dos o más etapas; siempre y cuando, las condiciones de presión y temperatura de las diferentes etapas sean las mismas.



Por ejemplo:



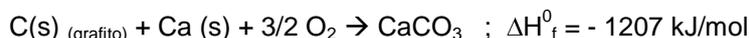
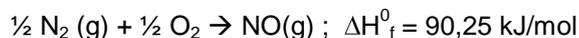
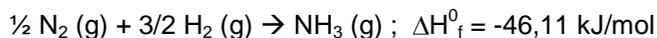
si combinamos algebraicamente las reacciones 1 y 2 obtenemos la solución al problema:



$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -94,050 - (-67,630) = -26,420 \text{ kcal}$$

### 3.1. Entalpías de formación

Se define como entalpía estándar de formación de una sustancia,  $\Delta H_f^0$ , como: la variación de entalpía que acompaña a la formación de un mol de una sustancia en estado estándar a partir de elementos componentes en estado estándar. Por ejemplo:



La entalpía estándar de formación de los elementos químicos puros, según la definición anterior, es nula

### 3.2. Cálculo de entalpías de reacción

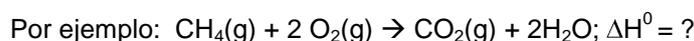
La entalpía de reacción se puede calcular a partir de las entalpías de formación de las sustancias participantes en la reacción:

$$\Delta H^0 = \Sigma \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

Así para el proceso:



$$\Delta H^0 = [3\Delta H_f^0 (\text{C}) + \Delta H_f^0 (\text{D})] - [\Delta H_f^0 (\text{A}) + \Delta H_f^0 (\text{B})]$$



$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 (\text{CH}_4) &= -74,8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^0 (\text{O}_2) &= 0 \text{ KJ/mol} \\ \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) &= -393,5 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) &= -285,8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= [2 \cdot \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0 (\text{CO}_2(\text{g}))] - [\Delta H_f^0 (\text{CH}_4(\text{g}))] \\ \Delta H^0 &= [2 \cdot (-285,8) + (-393,5)] - [-74,8] \\ \Delta H^0 &= - 890,3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

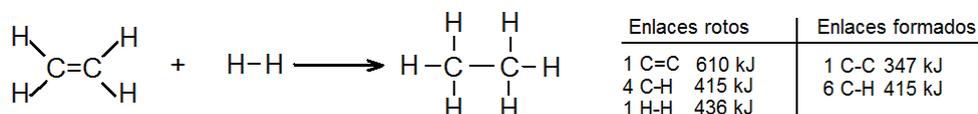
### 3.3. Energía de enlace

Las reacciones químicas consisten en la ruptura de los enlaces de las moléculas de los reactivos y en la formación de los enlaces en las moléculas de los productos. Si conocemos la energía de cada tipo de enlace, podemos calcular la entalpía de una reacción mediante un balance energético entre los enlaces rotos y enlaces formados

$$\Delta H^0 = \Sigma (\text{energía de los enlaces rotos}) - \Sigma (\text{energía de los enlaces formados})$$

Si la energía de enlace se define como la energía necesaria para romper un mol de dichos enlaces, suponiendo que las moléculas están en fase gaseosa, la ruptura del enlace es un proceso endotérmico. Por ello, las energías de enlace son siempre positivas y cuanto mayor sea el valor de ella, mayor será la fortaleza del enlace en cuestión.

Por ejemplo: calculamos  $\Delta H^0$  para la reacción:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3 (\text{g})$



$$\Delta H^0 = (610 + 4 \cdot 415 + 436) - (347 + 6 \cdot 415) = -131 \text{ kJ}$$

## 4. Espontaneidad de las reacciones químicas.

### 4.1. Concepto de entropía

La variación de entalpía no nos informa sobre si un proceso químico es o no espontáneo. La espontaneidad de una reacción química no sigue lo establecido por el primer principio de la termodinámica (evolución hacia un mínimo de energía). Por lo tanto se hace necesario la existencia de otra magnitud que nos informe de la evolución espontánea de una transformación. Surge así la entropía (función de estado),  $S$ , que, desde un punto de vista macroscópico, se interpreta como la relación entre el calor transferido por un sistema cerrado y su entorno y la temperatura a la que este intercambio sucede.

Si el proceso es reversible:

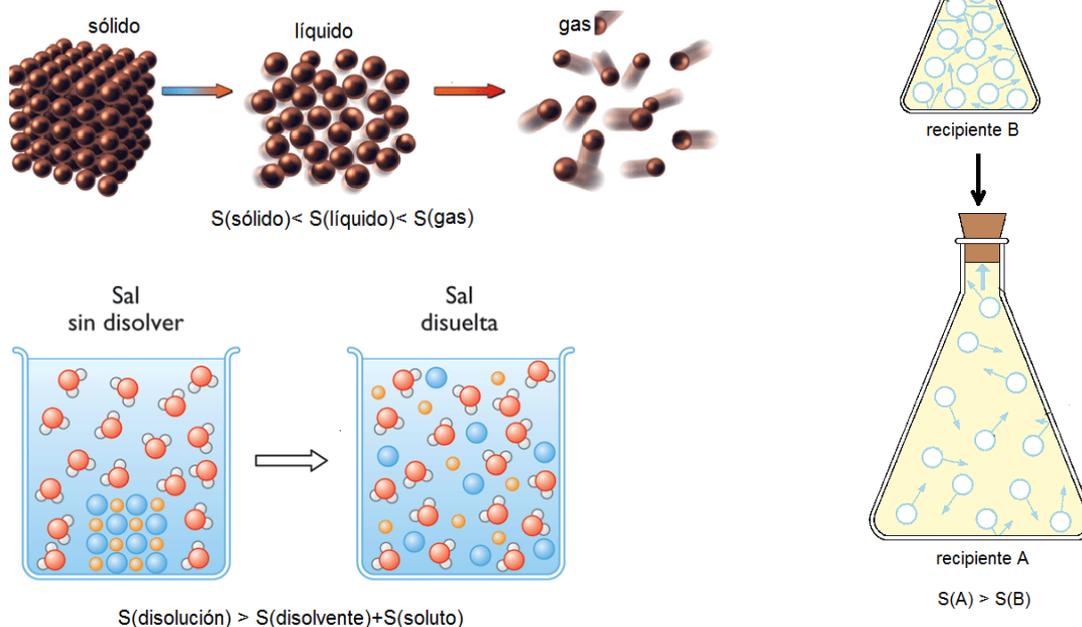
$$\Delta S = Q/T$$

Si el proceso es irreversible:

$$\Delta S > Q/T$$

Su unidad en el sistema internacional es el julio / kelvin (J/K)

Desde un punto de vista microscópico, la entropía nos informa sobre el orden molecular o atómico del sistema, así, los sistemas muy ordenados presentan valores bajo de entropía mientras que los ordenados, altos valores de entropía. Veamos los siguientes ejemplos:



### 4.2. Segundo principio de la Termodinámica.

El segundo principio de la termodinámica afirma que todo sistema aislado evoluciona espontáneamente en el sentido en que aumenta el desorden, es decir, evoluciona para alcanzar un máximo de entropía.

$$\Delta S_{\text{sistema aislado}} > 0$$

Este segundo principio no se opone a que la entropía de un sistema disminuya, para ello, debe perder energía en forma de calor. Por ejemplo: si tenemos una cantidad de agua a 20°C y por contacto con un foco frío a -10 °C, el sistema pierde energía en forma de calor y su entropía disminuye al aumentar el orden del sistema

### 4.3. Entropía estándar

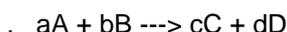
Es posible conocer valores absolutos de la entropía de una sustancia, para ello necesitamos:

- A. Establecer un estado estándar
- B. Definir un sistema de referencia de entropía cero

Así llamamos entropía estándar,  $S^\circ$ , de una sustancia a los valores de entropía medidos a 1 atmósfera de presión y a 25°C de temperatura.

Como referencia y recordando el significado microscópico de entropía, podemos tomar **el tercer principio de la termodinámica**: la entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros en el cero absoluto, 0 K, es cero.

Así podemos calcular la entropía estándar de una reacción de forma similar a la entalpía:



$$\Delta S^\circ = [cS^\circ (C) + dS^\circ (D)] - [aS^\circ (A) + bS^\circ (B)]$$

### 4.4. Energía libre de Gibbs

La aplicación de la entropía a las reacciones químicas es algo engorroso, por ello ha sido necesario desarrollar una nueva función termodinámica llamada energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Esta nueva magnitud es una función de estado, se expresa en unidades de energía y nos tendremos que conformar con conocer variaciones de la misma:

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

$\Delta H$ = término entálpico

$\Delta S$ = término entrópico

Las reacciones químicas suelen transcurrir a P y T constante. Bajo estas condiciones se cumple que la reacción es espontánea si  $\Delta G < 0$ .

$\Delta G < 0$  reacción espontánea

$\Delta G = 0$  reacción en equilibrio

$\Delta G > 0$  reacción no espontánea

Cuando el término entálpico y el entrópico presentan signos contrarios, existe una temperatura que establece el cambio en la espontaneidad de la reacción, a esta temperatura se le denomina temperatura de equilibrio.

Casos	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Espontaneidad	Ejemplo
1	-	+	-	Espontáneo a cualquier temperatura	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
2	-	-	+	Espontáneo a temperaturas bajas No espontáneo a temperatura alta	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
3	+	+	-	No espontáneo a temperaturas bajas Espontánea a temperaturas altas	$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
4	+	-	+	No espontáneo a todas las temperaturas	$3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$

**Cálculo de energía libre de Gibbs para una reacción**

Se procede de manera idéntica al cálculo de la entalpía asociada a una reacción química.

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

Donde  $\Delta G_f^0$  indica energía libre estándar de formación. Los valores de esta magnitud, nos informa sobre la estabilidad del compuesto respecto a su descomposición, cuanto es negativo, el compuesto es estable y tanto más cuanto mayor sea su valor absoluto. Si  $\Delta G_f^0$  es positivo, el compuesto es inestable:



Tanto  $\Delta G_f^0$  como  $\Delta G^0$  se puede calcular utilizando la ecuación de Gibbs a partir de los correspondientes datos conocidos:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$$