

Termoquímica

1º Bachillerato

Índice

1. Introducción	2
1.1. Temperatura y calor	2
1.2. Sistemas termodinámicos	3
2. Primer principio de la Termodinámica y Termoquímica	5
2.1. Trabajo termodinámico	6
2.2. Ejemplo 1: calor a volumen constante	6
2.3. Ejemplo 2: calor a presión constante	6
2.4. Relaciones útiles entre funciones de estado en reacciones químicas	7
3. Segundo principio de la Termodinámica o Termoquímica	8
3.1. Entropía	9
3.2. Entropías absolutas y de reacción	11
4. Intercambios de energía en reacciones químicas	12
5. Ecuaciones termoquímicas	13
6. Espontaneidad: entropía, entalpía y energía libre de Gibbs	14
7. Ley de Hess	15
7.1. Ejemplo 1	15
7.2. Ejemplo 2	16
A. Formulario genial	17

1. Introducción

La Termodinámica es la parte de la Física que estudia los procesos térmicos, y de transferencia de energía, trabajo y calor. En la Química, la Termodinámica aplicada a las reacciones químicas recibe el nombre de Termoquímica.

La teoría cinética (TC) o teoría cinético-molecular (TCM) postula a los gases, y la materia en general, como sustancia compuesta por partículas microscópicas moviéndose en el vacío de forma azarosa o caótica (desordenada).

Cuando la teoría cinética (TC) se aplica a líquidos o sólidos, estados que a veces se llaman *condensados*.

La TC ó TCM señala que la energía térmica es la energía que poseen los cuerpos debido al movimiento desordenado interno de las partículas constituyentes (átomos, moléculas, iones, . . .).

1.1. Temperatura y calor

La temperatura es una medida del nivel térmico de los cuerpos, en particular, de su energía cinética media. Al poner en contacto dos cuerpos, la energía térmica fluye del más caliente al más frío, es decir, del de mayor temperatura, al de menor temperatura, hasta que se alcanza el equilibrio térmico (las temperaturas en ese momento son iguales).

Matemáticamente:

$$E_c = \frac{3}{2}k_B T \propto T$$

donde $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ es la constante de Boltzmann, y T es temperatura ABSOLUTA (en grados kelvin). Por definición, **calor** es la energía térmica o energía en tránsito que se transfiere de forma natural entre dos cuerpos que se encuentran a diferente temperatura. El equilibrio térmico es la situación que se produce cuando dos o más cuerpos se encuentran a la misma temperatura.

¿En qué unidades se mide el calor? Antiguamente se usaba la caloría (cal), pero debido a la equivalencia entre energía y calor, se sabe ahora que

$1\text{cal} = 4,186\text{J}$. A esto se le denomina equivalente mecánico del calor, que también se escribe como $1\text{J} = 0,239\text{cal}$.

Termómetros: son dispositivos que miden la temperatura de un cuerpo. Al ser la temperatura una magnitud estadística, hay que establecer escalas termométricas de referencia. Históricamente, en Europa las más usadas son la escala Celsius (centígrada), la Fahrenheit (usada en países anglosajones), y la absoluta (o Kelvin) en el S.I. Pero hay otras varias escalas de temperaturas. Para pasar de escala Celsius a Fahrenheit se usan las relaciones

$$\boxed{\frac{T(C) - 0}{100} = \frac{T(F) - 32}{180}} \quad (1)$$

y para pasar de Celsius a Kelvin (grados celsius a kelvin):

$$\boxed{T(K) = T(C) + 273} \quad (2)$$

Se llama *cero absoluto* a la hipotética temperatura absoluta a la que cesaría todo movimiento atómico o molecular, es decir, a la temperatura a la que las partículas no se moverían y tendrían energía cinética igual a 0julios .

1.2. Sistemas termodinámicos

Un sistema termodinámico es cualquier parte del Universo o Naturaleza que sometemos a estudio. En Termodinámica y Termoquímica se estudian las reacciones químicas y los procesos que tienen lugar en ciertos sistemas físicos o químicos y su evolución en el entorno (resto del Universo que no es el sistema considerado).

Los sistemas termodinámicos son macroscópicos, y los termoquímicos pueden ser más pequeños. Contienen partículas y moléculas, átomos o iones. Nos preocupamos por el comportamiento general del sistema, no del movimiento individual de las partículas.

Los sistemas termodinámicos se separan del ambiente mediante "paredes". Las paredes pueden ser de diferentes tipos:

- *Paredes adiabáticas*: impiden el intercambio de energía en forma de calor (son aislantes térmicas).

- *Paredes fijas*: mantienen el volumen constante del sistema, no permiten el intercambio de energía en forma de trabajo.
- *Paredes impermeables*: impiden el paso de materia, pero pueden permitir el intercambio de energía.
- *Paredes diatérmanas o conductoras*: conducen el calor, permiten que la temperatura alcance un equilibrio.
- *Paredes móviles*: permiten variar el volumen del sistema y el intercambio de energía en forma de trabajo.
- *Paredes permeables*: permiten el intercambio de materia. Es ese el caso de las superficies porosas.

Los sistemas termodinámicos pueden, asimismo, ser de los siguientes tipos:

- **Abiertos**. Permiten el intercambio de energía (en forma de trabajo y calor), como de materia en su entorno.
- **Cerrados**. Permiten el intercambio de energía pero no de materia.
- **Aislados**. NO permiten el intercambio ni de energía de ni materia con el entorno.

Los sistemas termodinámicos tienen *estados*. Un estado de un sistema termodinámico (o termoquímico), es un conjunto de valores de las magnitudes físicas y químicas macroscópicas que se necesitan para caracterizarlo. Estas magnitudes que tipifican o caracterizan el estado termodinámico o termoquímico se llaman *variables de estado*.

Son variables termodinámicas o termoquímicas *de estado*: presión (p), volumen (V), y temperatura (T). Cuando las variables termodinámicas de estado alcanzan valores estables más o menos constantes, se dice que se ha alcanzado un "estado de equilibrio". Un **estado de equilibrio** es un conjunto de variables de estado con valores fijos bien definidos y constantes en el tiempo.

Las variables de estado pueden ser de dos tipos:

- *Intensivas*: aquellas cuyo valor depende del estado, pero no del tamaño del sistema. Ejemplo: presión, temperatura, densidad o concentración.
- *Extensivas*: aquellas cuyo valor depende del tamaño del sistema. Ejemplo: volumen, masa, energía, . . .

2. Primer principio de la Termodinámica y Termoquímica

El primer principio de la Termodinámica es el conocido principio de conservación de la energía, extendido a procesos de tipo térmico. Para ello, se introduce una variable de estado llamada *energía interna* (U). Todo sistema posee una propiedad termodinámica o termoquímica llamada energía interna, que toma un valor definido para cada estado y cuya variación es igual al calor o trabajo intercambiado con el exterior. Matemáticamente, el primer principio de la Termodinámica (Termoquímica) expresa mediante la bonita ecuación

$$\boxed{\Delta U = \delta W + \delta Q} \quad (3)$$

y donde $\Delta U = U_f - U_0$. La energía interna es una *función de estado*, lo que significa que su valor solo depende del estado inicial y final, y no de los valores intermedios. Además, para una función de estado, en un ciclo, la variación de la función de estado es igual a 0 (e.g.: $\Delta U = 0$). En general, W y Q NO son funciones de estado, por lo que en general su valor depende del camino seguido para obtenerlos.

Comentario: calor y trabajo son mecanismos de transferencia de energía pero no son tipos de energía aunque podamos asociarles una. Se intercambia trabajo cuando hay una fuerza o interacción mutua, y se intercambia calor cuando hay una diferencia de temperatura.

Criterio de signos del calor: es imprescindible establecer un convenio de signos para la energía, el calor y el trabajo. Hoy día se usa el denominado criterio egoísta. De acuerdo a este criterio

- Un trabajo **absorbido** por el sistema (tomado del entorno) es positivo, $\Delta W_{abs} > 0$. Un trabajo **cedido** por el sistema (dado al entorno) es negativo $\Delta W_{ced} < 0$.
- Un calor **absorbido** (por el sistema (tomado del entorno) es positivo ($Q_{abs} > 0$), mientras que un calor **cedido** por el sistema (dado al entorno) es negativo ($Q_{ced} < 0$).

Además, los procesos termodinámicos y termoquímicos se pueden clasificar de la siguiente forma:

- *Proceso adiabático:* el sistema no intercambia calor $\delta Q = 0$, con lo que $\Delta U = \delta W$ y $\delta W = \delta W_{adiab} = \Delta W$.

- *Proceso isobárico*: el sistema mantiene constante la presión, y el trabajo es un área rectangular con $p = \text{constante}$, $\Delta p = 0$. Aquí, $\Delta U = \delta Q + \delta W$.
- *Proceso isocórico*: el sistema mantiene volumen constante $V = \text{constante}$, $\Delta V = 0$. En tal caso, $W_{isoc} = 0$ porque $\Delta V = 0$. Entonces, $\Delta U = \Delta Q_{isoc}$.
- *Proceso isotérmico*: el sistema mantiene temperatura constante, por lo que el trabajo y el calor no son funciones de estado y dependen del camino. Entonces, $\Delta U = \delta Q + \delta W$.

2.1. Trabajo termodinámico

El trabajo termodinámico o de un sistema químico o físico es aquel que tiene la capacidad de modificar la energía interna (U). Matemáticamente, su expresión es:

$$\delta W_{sist} = -p\Delta V \quad (4)$$

El signo negativo se debe a nuestro convenio de signos. Una compresión o disminución de volumen del sistema corresponde a un trabajo del entorno sobre el sistema (positivo), mientras una expansión del sistema corresponde a un trabajo del sistema sobre el entorno (negativo).

2.2. Ejemplo 1: calor a volumen constante

En un proceso isócoro, a volumen constante, se tiene que $V = \text{constante}$, y $\Delta V = 0$. Por tanto,

$$\Delta U = \delta Q + \delta W = Q - p\Delta V = Q \quad (5)$$

El calor a volumen constante será pues igual a la variación de energía interna en un proceso isócoro

$$\delta Q_{isoc} = \Delta U = Q_V \quad (6)$$

Por consiguiente, en procesos a volumen constante, el calor es función de estado e igual a la variación de energía interna.

2.3. Ejemplo 2: calor a presión constante

En un proceso isóbaro o isobárico, como lo son la mayoría de las reacciones químicas (generalmente a presión atmosférica), normalmente requerimos la introducción de una nueva función de estado que mida la energía

transferida. Esa variable de estado recibe el nombre de *entalpía* (H). Se define como la expresión:

$$\boxed{H = U + pV} \quad (7)$$

Si el sistema solamente experimenta expansión o contracción (compresión), la variación de entalpía es

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta pV + p\Delta V = \Delta U + p\Delta V \quad (8)$$

Como, del primer principio de la Termodinámica, tenemos que $\Delta U = Q_p - p\Delta V$ y $\delta Q_{isob} = \Delta Q$, entonces, sustituyendo, nos queda

$$\Delta H = \Delta Q - p\Delta V + p\Delta V \quad (9)$$

es decir,

$$\boxed{\Delta H = Q_p = \delta Q_{isob}} \quad (10)$$

Consecuencia: el calor intercambiado en una reacción química o en un proceso físico a presión constante es igual a la variación de *entalpía*. En tal caso, el calor a presión constante ES una función de estado.

En síntesis, el primer principio se puede reexpresar para los siguientes procesos en función de variables de estado para CIERTAS CLASES de procesos:

- Para un proceso isócoro: $\Delta U = Q_V$
- Para un proceso isotérmico: $\Delta U = 0$ (para un gas ideal).
- Para un proceso adiabático: $\Delta U = W = -p\Delta V$ y $Q = 0$.
- Para un proceso isobárico o isóbaro: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_p$, con $H = U + pV$.

2.4. Relaciones útiles entre funciones de estado en reacciones químicas

Como $H = U + pV$, se tiene que $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$, donde la última igualdad se cumple para procesos isobáricos, exclusivamente. Cuando en una reacción química NO intervienen gases $\Delta H_R = \Delta U_R$. Si intervienen gases, hace falta especificar la denominada ecuación de estado para calcular las funciones de estado y sus relaciones. Suponiendo un comportamiento de gas ideal, sabemos que la ecuación que une o liga las variables de estado es la conocida

$$pV = nRT$$

Tomando incrementos, si la reacción transcurre a temperatura constante, se tiene

$$p\Delta V = \Delta nRT$$

Entonces, para el gas ideal,

$$\Delta H_R = \Delta U + \Delta nRT \quad (11)$$

Usando las expresiones de Q_p y Q_V obtenidas antes, hallamos la relación importante

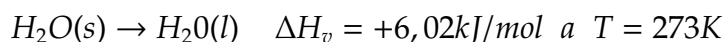
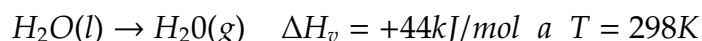
$$\boxed{Q_p = Q_V + \Delta nRT} \quad (12)$$

De esta ecuación se deduce que:

1. Si aumenta el número de moles gaseosos, $\Delta n > 0$, se tiene que $\Delta U_R > \Delta H_R$.
2. Si disminuye el número de moles gaseosos, $\Delta n < 0$, se tiene que $\Delta U_R < \Delta H_R$.
3. Si el número de moles gaseosos no cambia $\Delta n = 0$, se tiene que $\Delta U_R = \Delta H_R$.

La entalpía de vaporación o de cambio de estado en general es la energía necesaria para vaporizar (o cambiar de estado) un mol de sustancia, a temperatura constante. Es especialmente útil para gases (de ahí que se considere en general vaporizaciones pero es totalmente general para cualquier fase o estado de agregación).

Ejemplos:



3. Segundo principio de la Termodinámica o Termodinámica

La experiencia y observación cotidiana nos indican que es imposible transformar el calor íntegramente en trabajo. Esta imposibilidad está relacionada con el llamado segundo Principio de la Termodinámica (Termodinámica). Imaginemos una máquina térmica que realiza trabajo absorbiendo calor de una fuente. Como $\Delta U = 0$ el trabajo que la máquina hace es

a lo sumo igual al calor absorbido, $Q = -W$, pero no mayor, de acuerdo al primer principio. Sin embargo, tal máquina no ha sido jamás vista ni construida, por lo que se establece un principio, que está relacionado con la necesidad de existencia de al menos 2 focos térmicos. Si uno tiene un calor $|Q_1|$ y el otro $|Q_2|$, el trabajo realizado es a lo más igual a $|W| = |Q_1| - |Q_2|$, y esto es evidentemente siempre menor que $|Q_1|$. El segundo principio de la Termodinámica señala y eleva a ley esta observación, y puede enunciarse de varias formas equivalentes:

- De forma natural o espontánea, el calor siempre fluye del foco caliente al foco frío. El proceso contrario no es espontáneo.
- Es imposible construir una máquina térmica cuyo único resultado sea extraer calor de un solo foco y convertirlo en trabajo totalmente.

Comentario: el segundo principio NO prohíbe a que el calor pase del foco frío al foco caliente, solamente que tal proceso (frigorífico) consumirá trabajo.

Comentario (II): el rendimiento η de una máquina térmica se define como el trabajo realizado entre la energía térmica extraída de una fuente. Matemáticamente, el ciclo más simple, entre dos focos, se llama *ciclo de Carnot* y equivale a

$$\eta = \frac{W_{abs}}{Q_{ced}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$

Usando la temperatura absoluta como indicador, $Q_2 \rightarrow T_f$ y $Q_1 \rightarrow T_c$, se tiene que el rendimiento de una máquina (ciclo) de Carnot es igual a

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

3.1. Entropía

Inicialmente, uno pensaría que el segundo Principio se aplica solamente a máquinas térmicas. Pero es totalmente general. Y, además, determina la evolución natural de los sistemas termodinámicos o termoquímicos. Determina, en cierta forma, qué procesos son espontáneos y cuáles no. Un proceso es espontáneo cuando no hace necesaria la acción de ningún agente o causa externo. Para estudiar la espontaneidad, hay dos funciones de estado esenciales. Una es la entropía S , que trataremos en esta sección, la

otra es la llamada energía libre de Gibbs G .

El concepto de entropía es “complejo”, pero también muy amplio y general (tanto o más que el concepto de energía). La entropía S :

- Es una función de estado. Su valor solamente depende de los valores inicial y final.
- Si un proceso es irreversible, se cumple que $\Delta S \geq Q/T$. Las unidades de S son el J/K.
- A escala microscópica, la entropía es una medida estadística del número de grados de libertad (o de desorden) de un sistema, más precisamente, el número de posibles configuraciones de tal sistema. A mayor número de configuraciones posibles de un estado, mayor entropía. La relación entre la entropía y el número de configuraciones Ω de un sistema está dada por la denominada ecuación de Boltzmann para la mayoría de sistemas físicos: $S = k_B \ln \Omega$.
- En un sistema aislado, la entropía del sistema siempre aumenta, no puede disminuir (a lo más, podría permanecer constante), esto es, $\Delta S \geq 0$.
- Si consideramos el Universo como sistema aislado, los dos principios de la Termodinámica adquieren la forma $\Delta U = 0, \delta S \geq 0$.
- En todo proceso espontáneo o natural, la energía total se conserva pero se degrada; esto es, evoluciona de tal forma que hay menos energía útil y menor energía térmica, o en general menos energía para generar trabajo. En ocasiones, se ha especulado sobre la muerte térmica (entrópica) del Universo.
- *Curiosidad:* La tendencia natural del Universo es a minimizar energía y maximizar entropía (MaxEnt). Incluso hoy día se sabe que los agujeros negros tienen entropía. El israelí Bekenstein primero, y después Hawking, conectaron de forma analítica el área de un horizonte de sucesos de un agujero negro y la entropía con la ecuación

$$S_{BH} = \frac{k_B c^3 A}{4G\hbar} = k_B \frac{A}{4L_p^2}$$

Algunos procesos físico-químicos tienen una variación de entropía con signo definido:

- Cambios de estado: En general la entropía aumenta de forma que es mayor en sustancias desordenadas (como gases o líquidos). Es decir, $S_s < S_l < S_{gas}$.
- Mezclas de gases: al mezclar dos o más gases, A y B, la entropía de la mezcla es mayor que la de los gases separados. $S_{mezcla} > S_A + S_B$.
- Aumento de temperatura: al elevar la temperatura de una sustancia, la entropía aumenta generalmente $S(T_1) > S(T_2)$ si $T_1 > T_2$.
- Disolución de sólido en líquido. El proceso disolución de una sustancia aumenta la entropía: $\Delta S_{dis} > 0$.
- Reacciones químicas (general): en los casos en que aparecen gases a partir de fases o estados de agregación más condensadas $\Delta S > 0$ y viceversa. Esencialmente, el signo de la variación de entropía suele coincidir con el signo de la variación del número de moles gaseosos de una reacción.

3.2. Entropías absolutas y de reacción

A diferencia de la energía, al parecer es posible obtener valores absolutos de la entropía. Esto es debido al llamado tercer principio de la Termodinámica: "La entropía de un cristal puro y perfecto, a una temperatura igual al cero absoluto $0K$, es igual a $0 J/K$ ".

Para calcular las variaciones de entropía de una reacción se usa la siguiente reacción

$$\Delta S_R^\circ = \sum_p n_p \cdot \Delta S^\circ(\text{productos}) - \sum_r n_r \cdot \Delta S^\circ(\text{reactivos}) \quad (13)$$

y donde n_p es el número de moles de los productos y n_r el número de moles de reactivos. Los superíndices indican condiciones estándar, generalmente $P = 1atm$ y $T = 298K = 25^\circ C$. No deben confundirse con condiciones normales ($p = 1atm$ y $T = 0^\circ C$).

Para un sistema general

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$$

Si el sistema está aislado y el proceso es irreversible, $\Delta S_{sistema} > 0$, con lo que también

$$\Delta S_U > 0$$

en el caso de que $\Delta S_{\text{entorno}} > 0$. Una cuestión interesante es que el segundo principio determina también un sentido o “flecha” del tiempo. Todas las leyes conocidas en general son simétricas respecto al cambio de pasado por futuro, pero el segundo principio NO. Hay una asimetría temporal en la segunda ley de la Termodinámica. Un cristal roto no se reconstruirá espontáneamente (por desgracia...).

4. Intercambios de energía en reacciones químicas

La energía es la capacidad que tiene un sistema para transferir trabajo o calor. La *energía química* es la energía asociada a las uniones de átomos, moléculas e iones que componen cada sustancia. En particular, *toda reacción química* lleva asociada un *intercambio de energía con el entorno*.

Como una reacción química se puede entender en términos de rupturas y uniones de enlaces químicos, es lógico pensar que hay una energía (y entropía) inherente a los enlaces (y reacciones) químicas. De hecho, en particular, para una reacción química, se pueden definir entalpías de enlace. Y la entalpía de reacción se calcula como:

$$\Delta H_R^0 = \sum_r \Delta H_r - \sum_p \Delta H_p = \sum \Delta H(\text{enlaces rotos}) - \Delta H(\text{enlaces formados}) \quad (14)$$

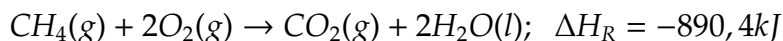
Se llama energía de disociación a la energía necesaria para romper un mol de enlace covalente en especies gaseosas (en kJ/mol).

La Termoquímica se encarga de estudiar los procesos termodinámicos de las reacciones químicas y en otros procesos intermedios (cambios de estado o fase, disoluciones, diluciones, . . .)

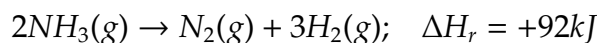
Desde un punto de vista puramente energético, una reacción puede ser exotérmica y endotérmica. Las reacciones exotérmicas son aquellas en las que se desprende calor ($\Delta H_R < 0$), como en las combustiones, mientras las reacciones endotérmicas son aquellas que absorben calor ($\Delta H_R > 0$). En las reacciones endotérmicas, si el sistema no es aislado, hay disminución de temperatura del entorno. No obstante, las reacciones más interesantes son de tipo exotérmico.

5. Ecuaciones termoquímicas

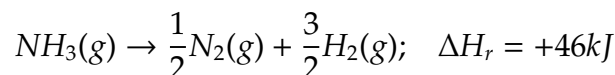
Una ecuación termoquímica es una reacción ajustada en la que se indican a la derecha las magnitudes termodinámicas (ΔH , ΔS , ...) relevantes para el cálculo de variables y funciones de estado. En particular, generalmente se calcula la entalpía o la entropía de reacción (ΔH_R , ΔS_R). Ejemplos:



Si se invierte el sentido de la reacción, se cambia el signo de la función de estado. Por ejemplo, invirtiendo la segunda reacción anterior:



Si se multiplica o divide por un número la reacción ajustada, también se multiplicará o dividirá el valor de la función de estado dada. De nuevo, con la última reacción:



La variación de entalpía de reacción depende de las condiciones (presión, temperatura, ...) en que están reactivos y productos. Por eso, se han definido las condiciones estándar ($p=1\text{atm}$, $T=25^\circ\text{C}=298\text{K}$) para establecer una referencia y consenso de los valores de estas entalpías. Aunque se hable de temperatura estándar de 25°C , en algunos casos no lo es (es un convenio). No hay realmente una temperatura estándar universal, salvo que se fije como en este caso. Cada especie química en la reacción ha de encontrarse en el estado de agregación o fase más estable a presión y temperatura estándar. En el caso de sólidos, ha de especificarse el estado alotrópico o polimórfico en que se encuentre (cristalino o similar). Para sustancias disueltas, la referencia es siempre una concentración 1M (1 molar). Se suele representar en muchos casos la variación de entalpía en función del tiempo (también llamado camino de reacción en Termoquímica). A esto se le llama diagrama entálpico. Para reacciones exotérmicas $\Delta H_R < 0$, luego $\Delta H_p < \Delta H_r$; para una reacción endotérmica $\Delta H_R > 0$ y $\Delta H_r < \Delta H_p$.

Para una reacción, la entalpía de reacción puede calcularse como sigue:

$$\Delta H_R^\circ = \sum_p n_p \cdot \Delta H^\circ(\text{productos}) - \sum_r n_r \cdot \Delta H^\circ(\text{reactivos}) \quad (15)$$

La variación de entalpía de reacción se puede calcular así en condiciones estándar. Para la variación de entalpía de FORMACIÓN de una sustancia en estado estándar, a partir de sus constituyentes, de 1 mol, son valores que están tabulados en tablas por los químicos (en ocasiones cero, generalmente para elementos puros, y en otras tienen valores no nulos).

6. Espontaneidad: entropía, entalpía y energía libre de Gibbs

Para estudiar la espontaneidad de una reacción química de forma clara y eficiente se introduce una nueva función de estado, llamada energía libre de Gibbs. Se define como:

$$G = H - TS$$

y su variación es, a temperatura constante (necesario en general para estudiar espontaneidad a una temperatura),

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

Se dice que un proceso es espontáneo, a presión y temperatura constantes, si y sólo si $\Delta G < 0$. Si $\Delta G > 0$ el proceso NO es espontáneo y para el estado de equilibrio se cumple que $\Delta G = \Delta G_{eq} = 0$. En particular, la temperatura de equilibrio de una reacción, T_e , es aquella para la que se cumple esta igualdad, por lo que

$$T_e = \frac{\Delta H_R}{\Delta S_R}$$

Además, se puede calcular también:

$$\Delta G_R^\circ = \sum_p n_p \cdot \Delta G^\circ(\text{productos}) - \sum_r n_r \cdot \Delta G^\circ(\text{reactivos}) \quad (16)$$

Casos posibles de la espontaneidad según la energía libre de Gibbs:

- Caso 1: $\Delta H_R < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G_R < 0$.
El proceso es espontáneo a toda temperatura.
Ejemplo: $2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
- Caso 2: $\Delta H_R > 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G_R > 0$.
El proceso es no espontáneo a cualquier temperatura.

Ejemplo: $3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$

- Caso 3: $\Delta H_R < 0$, $\Delta S < 0$. Depende del valor de la temperatura la espontaneidad. En general, es espontánea, $\Delta G_R < 0$, a baja temperatura ($T < T_e$), mientras que será no espontáneo si $\Delta G_R > 0$, a alta temperatura ($T > T_e$).

Ejemplo: $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$

- Caso 4: $\Delta H_R > 0$, $\Delta S > 0$. Depende del valor de la temperatura la espontaneidad. En general, será espontánea, $\Delta G_R < 0$, a alta temperatura ($T > T_e$), mientras que será no espontáneo si $\Delta G_R > 0$, a baja temperatura ($T < T_e$).

Ejemplo: $2HgO(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

Caso particular de reacciones químicas exotérmicas: combustiones. Se desprende energía en forma de luz y calor. Generalmente NO espontáneas (aunque depende de la reacción y las condiciones de presión y temperatura, como hemos visto).

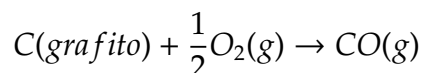
7. Ley de Hess

Se pueden tratar las reacciones químicas como ecuaciones. De esta forma, si se desconoce la entalpía de formación de una reacción complicada, pero se sabe la entalpía de reacción de reacciones que combinadas producen la reacción complicada, basta con hacer un sistema de ecuaciones químico. Matemáticamente, se puede escribir, para n subprocesos o subreacciones:

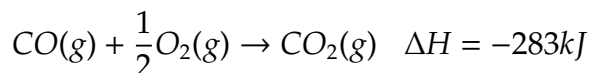
$$\Delta H_R^0 = \sum_{i=1}^n c_i \Delta H_i = c_1 \Delta H_1 + c_2 \Delta H_2 + \dots + c_n \Delta H_n$$

7.1. Ejemplo 1

Calcular la entalpía de la reacción



Datos:



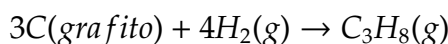
Se observa que si restamos a la primera subreacción la segunda (esto es, damos la vuelta a ésta e invertimos el signo de su entalpía, y la sumamos a la primera), se obtiene la ecuación o reacción que queremos, por lo tanto:

$$\Delta H_R = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ = -110,5kJ$$

Como el signo es negativo, la reacción es exotérmica.

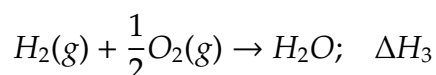
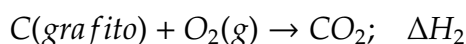
7.2. Ejemplo 2

Calcular la entalpía estándar de la reacción

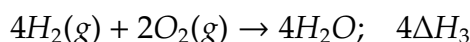
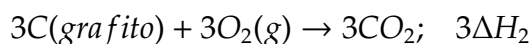
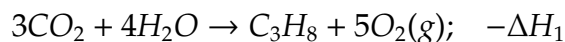


sabiendo que las entalpías molares de combustión estándar del propano, del carbono y del hidrógeno son, respectivamente, $\Delta H_1 = -2219,9kJ$, $\Delta H_2 = -393,5kJ$, $\Delta H_3 = -285,8kJ$.

Escribimos las reacciones de combustión:



Para aplicar la ley de Hess buscamos la combinación de reacciones que sumadas nos dan la reacción pedida. Se observa que dicha combinación es la siguiente:



Con lo cual

$$\Delta H_R = -\Delta H_1 + 3\Delta H_2 + 4\Delta H_3 = -103,8kJ$$

De nuevo, la reacción es exotérmica.

A. Formulario genial

Primer principio: $\Delta U = Q + W$

Trabajo mecánico: $W = -p\Delta V$.

Energía térmica y temperatura absoluta (conexión): $E_c = \frac{3}{2}k_B T \propto T$

Segundo principio: $\Delta S_U = \Delta S_s + \Delta S_{ent} \geq 0$

En general: $\Delta S \geq Q/T$. Proceso irreversible: $\Delta S > 0$

Ecuación de estado del gas ideal: $pV = nRT$

Rendimiento para ciclo de Carnot: $\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1$

Para un proceso isócoro: $\Delta U = Q_V$

Para un proceso isotérmico: $\Delta U = 0$ (para un gas ideal).

Para un proceso adiabático: $\Delta U = W = -p\Delta V$ y $Q = 0$.

Para un proceso isobárico o isóbaro: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_p$

Entalpía: $H = U + pV$.

Ley de Hess: $\Delta H_R^0 = \sum_{i=1}^n c_i \Delta H_i = c_1 \Delta H_1 + c_2 \Delta H_2 + \dots + c_n \Delta H_n$

Entropía, entalpía y energía libre de reacción:

$$\Delta S_R^\circ = \sum_p n_p \cdot \Delta S^\circ(\text{productos}) - \sum_r n_r \cdot \Delta S^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^\circ = \sum_p n_p \cdot \Delta H^\circ(\text{productos}) - \sum_r n_r \cdot \Delta H^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta G_R^\circ = \sum_p n_p \cdot \Delta G^\circ(\text{productos}) - \sum_r n_r \cdot \Delta G^\circ(\text{reactivos})$$

Energía libre de Gibbs: $G = H - TS$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Equilibrio: $\Delta G_R = 0$. Temperatura de equilibrio: $T_e = \Delta H_R / \Delta S_R$.

Espontaneidad: $\Delta G_R < 0$ espontánea, $\Delta G_R > 0$ no espontánea.

Miscelánea: $S = k_B \ln \Omega$ (L. Boltzmann)

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}, 1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}. T(\text{K}) = T(\text{C}) + 273$$

$$\frac{T(\text{C}) - 0}{100} = \frac{T(\text{F}) - 32}{180}$$