

Química

2º Bachillerato. Tema 3. Termoquímica.

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1. CONTENIDOS | 2 |
| 2. Ideas y conceptos de la Termoquímica | 18 |
| 2.1. Sistemas materiales, variables y transformaciones | 20 |
| 2.2. Primer principio de la Termodinámica | 22 |
| 2.3. Aplicaciones elementales del primer principio de la Termo- química | 23 |
| 2.4. Entalpías de reacción. Ley de Hess | 24 |
| 2.5. Segundo principio de la Termodinámica | 26 |
| 2.6. Tercer principio. Variación de entropía | 27 |
| 2.7. Espontaneidad. Energía libre de Gibbs | 28 |
| 3. ¿Qué hay que saberse? | 29 |
| 4. Formulario | 30 |

1. CONTENIDOS

QUÍMICA, 2º BACHILLERATO.

TERMOQUÍMICA

Contenidos:

- 1) Introducción. Conceptos generales.
- 2) Primer principio de la termodinámica.
- 3) Entalpías de formación y de reacción.
- 4) Ley de Hess.
- 5) Entalpía de enlace.
- 6) Entropía.
- 7) Energía libre de Gibbs. Espontaneidad de las reacciones químicas.

1) INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS GENERALES

Conceptos básicos:

- La *energía* de un sistema es la capacidad para realizar un trabajo. Su unidad en el S.I. es el Julio.
- La *energía interna* (U), de un sistema es la energía total de las partículas que lo constituyen.
- El *trabajo* (W), es el producto escalar de la fuerza constante, F , por el desplazamiento, Δr , de su punto de aplicación.

$$W = \vec{F} \cdot \Delta\vec{r} = F \cdot \Delta r \cdot \cos \varphi$$

- La *temperatura* de un cuerpo es la medida de la energía cinética media de sus partículas.
- El *calor* (Q), o *energía térmica*, es la energía transferida entre dos cuerpos que se encuentran a diferente temperatura.
- El *calor de cambio de estado* de una sustancia es el calor necesario para que la unidad de masa de dicha sustancia para que cambie de estado a la temperatura característica de dicho cambio (por ejemplo, calor de fusión de una sustancia, L_f). Sus unidades son J/kg.
- La *presión* es la fuerza ejercida por unidad de superficie:

$$P = \frac{F}{S}$$

Su unidad en el S.I. es el pascal (Pa).

También se puede medir en atmósferas, 1 atm = 101300 Pa.

Objetivo principal del tema: introducción al conocimiento del intercambio de energía que tiene lugar en una transformación química.

La *termodinámica* es la ciencia dedicada al estudio de los cambios energéticos que tienen lugar en procesos físicos y químicos. La *termoquímica* es la parte de la química que estudia los cambios energéticos en las reacciones químicas.

Las reacciones químicas se pueden clasificar, desde un punto de vista energético, en:

- Exotérmicas: aquellas que desprenden calor a la vez que se forman nuevas sustancias.
- Endotérmicas: aquellas que sólo tienen lugar si se suministra calor a los reactivos.



Sistema termodinámico.

Es una parte del universo que separamos arbitrariamente del resto mediante límites definidos, reales o ficticios, para hacerla objeto de alguna investigación.

Tipos:

- *Sistema abierto.* Es aquel que intercambia materia y energía con el entorno, por ejemplo, la evaporación del agua contenida en un vaso.
- *Sistema cerrado.* Es aquel que puede intercambiar energía con el entorno pero no materia, por ejemplo, el agua contenida en un recipiente cerrado.
- *Sistema aislado.* Es aquel que no puede intercambiar ni materia ni energía con el entorno, por ejemplo, un calorímetro.

Variables termodinámicas de un sistema.

Son magnitudes que permiten describir un sistema.

Pueden ser:

- *Extensivas,* que dependen del tamaño del sistema, por ejemplo, la masa, el volumen, etc.
- *Intensivas,* que no dependen del tamaño del sistema, por ejemplo, la densidad, la presión, la temperatura, etc.

Algunas de estas variables se denominan *funciones de estado* ya que su valor solo depende del estado actual del sistema y no del procedimiento por el cual el sistema llegó al estado actual. Las funciones de estado termodinámicas son la *presión (P)*, el *volumen (V)* y la *temperatura (T)*.

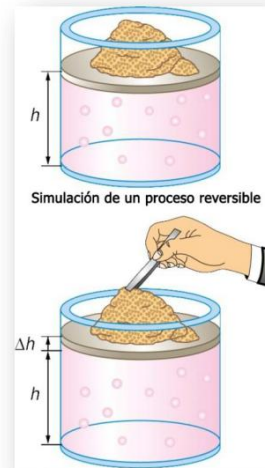
El calor y el trabajo no son funciones de estado.

Procesos termodinámicos.

Son transformaciones en las que un sistema intercambia energía con su entorno pasando desde un estado inicial de equilibrio a otro estado final de equilibrio.

Tipos:

- *Reversibles:* se produce a través de etapas tan cortas que, en cualquier momento, las propiedades del sistema no varían apreciablemente respecto de la etapa anterior ni la siguiente. El sistema se encuentra en equilibrio.
- *Irreversibles:* el sistema cambia de manera tan rápida que no tiene oportunidad de restablecer el equilibrio con su entorno.



2.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

• Enunciado.

La energía no se crea ni se destruye, por lo que, en cualquier proceso termodinámico, la cantidad total de energía del universo se mantiene constante.

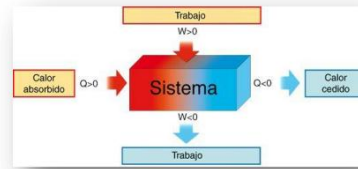
Como se ve se trata del principio de conservación de energía. Si lo adaptamos a procesos termodinámicos:

La variación de energía interna de un sistema es igual a la suma del calor intercambiado por el sistema y su entorno, y al trabajo realizado por el sistema o sobre éste.

$$\Delta U = U - U_0 = Q + W$$

• **Criterio de signos.**

- El flujo de calor y el de trabajo desde el entorno hacia el sistema son positivos.
- El flujo de calor y el de trabajo desde el sistema hacia el entorno son negativos.



Veamos algunas posibilidades:

1ª) Si el sistema absorbe calor y realiza trabajo, $Q > 0$, $W < 0$.

$$\Delta U = Q + W \rightarrow \text{Si } |Q| > |W|, \text{ entonces } \Delta U > 0$$

El sistema gana energía interna si el calor absorbido es mayor que el trabajo realizado (en valores absolutos).

→ Si $|Q| < |W|$, entonces $\Delta U < 0$

El sistema pierde energía interna si el calor absorbido es menor que el trabajo realizado (en valores absolutos).

2ª) El sistema cede calor y se realiza trabajo sobre él, $Q < 0$, $W > 0$.

$$\Delta U = Q + W \rightarrow \text{Si } |Q| > |W|, \text{ entonces } \Delta U < 0$$

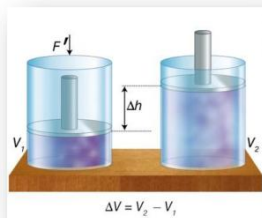
El sistema pierde energía interna si el calor cedido es mayor que el trabajo que se realiza sobre él (en valores absolutos).

→ Si $|Q| < |W|$, entonces $\Delta U > 0$

El sistema gana energía interna si el calor cedido es menor que el trabajo que se realiza sobre él (en valores absolutos).

• **Trabajo de presión-volumen.**

En la mayoría de procesos el único trabajo que ha lugar es el llamado trabajo de presión-volumen.



Analicemos la situación de la figura adjunta: un gas se encuentra encerrado en un cilindro ocupando un volumen V_1 y ejerciendo una presión sobre las paredes del cilindro P_1 . Para mantener esta situación es necesario ejercer una fuerza sobre el pistón. Si se deja de ejercer esta fuerza externa el gas se expande aumentando su volumen hasta V_2 . La presión en el interior del cilindro será igual a la presión externa P_2 . El gas se ha expandido y el sistema ha realizado un trabajo que vamos a determinar.

El aumento de volumen del gas será:

$$\Delta V = S \cdot \Delta h$$

Donde S es la superficie del pistón y Δh es el desplazamiento del mismo. La fuerza (F) que el gas ejerce sobre el pistón será:

$$F = P \cdot S$$

Donde P es la presión del gas que en el ejemplo es igual a la presión atmosférica. El trabajo de expansión del gas será:

$$W = -F \cdot \Delta h$$

Donde F es la fuerza que ejerce el gas sobre las paredes del recipiente. El signo "-" según el criterio de signos adoptado indica que es el sistema el que ejerce el trabajo sobre el entorno. Así:

$$W = -F \cdot \Delta h = -P \cdot S \frac{\Delta V}{S} = -P \cdot \Delta V$$

Expresión que nos da el trabajo de expansión de un gas ($W < 0$). También es válida para la compresión de un gas ya que en este caso:

$$V_2 < V_1 \rightarrow \Delta V < 0 \rightarrow W > 0$$

Un gas, que ocupa un volumen de 2,1 L, se expande a temperatura constante hasta ocupar un volumen de 3,5 L. Calcular el trabajo realizado por el gas cuando se expande contra una presión externa de 1,2 atm.

$$V_1 = 2,1 \text{ L} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 3,5 \text{ L} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P = 1,2 \text{ atm} = 1,2 \text{ atm} \cdot \frac{101300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 1,216 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (3,5 - 2,1) \cdot 10^{-3} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = -P \Delta V = -1,216 \cdot 10^5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} = -170,24 \text{ J} \quad (W < 0, \text{ trabajo realizado por el gas})$$

Un gas contenido en un cilindro se comprime mediante un trabajo de 460 J. Si durante el proceso hay una cesión de calor de 120 J, calcula la variación de energía interna que tiene lugar en el proceso.

$$W = 460 \text{ J} \quad (W > 0, \text{ el gas se comprime})$$

$$Q = -120 \text{ J} \quad (\text{según el criterio de signos adoptado, si el flujo de calor es desde el sistema hacia el entorno } -\text{calor cedido})$$

$$\Delta U = W + Q = 460 - 120 = 340 \text{ J}$$

• Procesos termodinámicos de interés

Son cuatro:

- *Procesos isotérmicos* ($T = \text{cte.}$)

$$T = \text{cte.} \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = -W$$

El calor intercambiado entre el sistema y el entorno es igual al trabajo desarrollado por él o sobre él.

- *Procesos adiabáticos* ($Q = 0$)

$$Q = 0 \rightarrow \Delta U = W$$

La variación de energía interna del sistema es igual al trabajo desarrollado por él o sobre él.

- *Procesos isocóricos* ($V = \text{cte.}, \Delta V = 0$)

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0 \rightarrow \Delta U = Q_v$$

El calor intercambiado en estos procesos se denomina calor a volumen constante (Q_v). La variación de energía interna del sistema es igual al calor intercambiado por el mismo.

- *Procesos isobáricos* ($P = \text{cte.}$)

$$P = \text{cte.} \rightarrow \Delta U = Q_p + W$$

El calor intercambiado en estos procesos se denomina calor a presión constante (Q_p). La variación de energía interna del sistema es igual a la suma del calor intercambiado por el mismo y el trabajo desarrollado por él o sobre él.

Los procesos más importantes en este tema serán los isobáricos. Desarrollaremos la expresión de la energía interna en estos procesos:

$$\Delta U = Q_p + W \rightarrow \Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U - U_o) + (PV - PV_o) = (U + PV) - (U_o + PV_o)$$

$$Q_p = H - H_o = \Delta H$$

Donde $H = U + PV$ es una nueva función de estado denominada **entalpía**. Sus unidades son las de una energía (julios).

Por tanto, en un proceso isobárico (el más habitual en un laboratorio):

$$Q_p = \Delta H$$

Relación entre Q_p y Q_v

$$\Delta U = Q_v \quad (V = \text{cte.})$$

$$\Delta H = Q_p \quad (P = \text{cte.})$$

$$\Delta U = Q_p + W \rightarrow \Delta U = Q_p - P\Delta V \rightarrow Q_p = \Delta U + P\Delta V \rightarrow Q_p = Q_v + P\Delta V$$

Normalmente se considerarán los gases como ideales. Si el proceso isobárico es además isotermo:

$$Q_p = Q_v + P\Delta V = P(V - V_o) = Q_v + PV - PV_o = Q_v + nRT - n_oRT = Q_v + (n - n_o)RT = Q_v + \Delta nRT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Donde Δn es la variación en el número de moles.

Aplicación a reacciones químicas concretas.

Los reacciones habituales son:

- *Reacciones a volumen constante* (recipientes duros y rígidos, sistemas cerrados). En estas reacciones

$$Q_v = \Delta U$$

-Las reacciones exotérmicas serán aquellas en las que $Q_v < 0 \rightarrow \Delta U < 0$. Se produce una disminución de la energía interna del sistema.

-Las reacciones endotérmicas serán aquellas en las que $Q_v > 0 \rightarrow \Delta U > 0$. Se produce un aumento de la energía interna del sistema.

- *Reacciones a presión constante* (recipientes abiertos al entorno, normalmente la presión es la atmosférica). En estas reacciones

$$Q_p = \Delta H$$

Las reacciones exotérmicas serán aquellas en las que $Q_p < 0 \rightarrow \Delta H < 0$. Se produce una disminución de la entalpía del sistema.

Las reacciones endotérmicas serán aquellas en las que $Q_p > 0 \rightarrow \Delta H > 0$. Se produce un aumento de la entalpía del sistema.

Si las reacciones a presión constante son a su vez isotermas, como hemos visto, se cumple que

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Importante: en procesos en los que intervienen sistemas sólidos y líquidos se puede considerar que $\Delta V = 0$, es decir, $W = 0$.

Cierta reacción química tiene lugar mediante absorción de 4,05 kJ a la presión constante de 1 atm y con desprendimiento de gases que producen un aumento de volumen de 3 L. Determina el cambio de entalpía durante la reacción, el trabajo de expansión desarrollado y la variación de energía interna.

$$\begin{aligned} Q_p &= 4050 \text{ J} \\ \Delta V &= 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ P &= 1 \text{ atm} = 101300 \text{ Pa} \end{aligned}$$

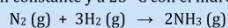
$$\begin{aligned} \Delta H &= Q_p = 4050 \text{ J (la entalpía del sistema aumenta)} \\ W &= -P\Delta V = -101300 \cdot 3 \cdot 10^{-3} = -303,9 \text{ J (se desarrolla un trabajo de expansión)} \\ \Delta H &= \Delta U + P\Delta V; \Delta U = \Delta H - P\Delta V = 4050 - 303,9 = 3746,1 \text{ J (la energía interna aumenta)} \end{aligned}$$

Indica qué relación existe entre Q_v y Q_p para la reacción de combustión de la glucosa:



$$\begin{aligned} Q_p &= Q_v + \Delta nRT \\ \Delta n &= 6 - 6 = 0 \text{ (sólo se consideran las sustancias en estado gaseoso)} \\ \text{Por tanto, } Q_p &= Q_v \end{aligned}$$

Un mol de nitrógeno reacciona a volumen constante y a 25 °C con el hidrógeno según la reacción:



El calor producido es de 41 kJ. Calcula el valor del calor molar de esta reacción si sucede a la misma temperatura y a la presión constante de 1 atm. ($R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)

$$\begin{aligned} Q_v &= -41 \text{ kJ (se trata de calor desprendido)} \\ Q_p &= Q_v + \Delta nRT \\ \Delta n &= 2 - 4 = -2 \text{ moles} \\ \text{Por tanto, } Q_p &= -41000 - 2 \cdot 8,31 \cdot 298 = -45953 \text{ J} \\ \Delta H &= Q_p = -45,95 \text{ kJ/mol (ya que en la reacción considerada reacciona un mol de nitrógeno)} \end{aligned}$$

En la combustión de una muestra de 7,00 g de tolueno (C₆H₅CH₃) a presión atmosférica y 25 °C se desprendieron 300 kJ.



Calcula: a) El calor que se hubiera desprendido en un recipiente cerrado; b) La variación de energía interna que ha tenido lugar, expresada en kJ/mol.

$Q_p = -300$ kJ para 7,00 g de tolueno (calor desprendido)

$M_{\text{M Tolueno}} = 92$ g/mol

$$n_{\text{tolueno}} = 7 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{92 \text{ g}} = 0,07609 \text{ moles}$$

$$Q_p (\text{molar}) = \frac{-300 \text{ kJ}}{0,07609 \text{ moles}} = -3943 \text{ kJ/mol}$$

El calor a volumen constante será: $Q_v = Q_p - \Delta nRT$

$\Delta n = 7 - 9 = -2$ moles

$$Q_v = -3,943 \cdot 10^6 + 2 \cdot 8,31 \cdot 298 = -3,938 \cdot 10^6 \text{ J}; Q_v = -3938 \text{ kJ/mol}$$

En la combustión de 7 g de tolueno (0,07609 moles) se desprenden $-3938 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 0,07609 \text{ moles} = 299,6$ kJ

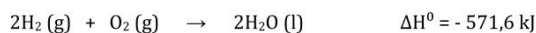
Por otra parte, $\Delta U = Q_v = -3938$ kJ/mol

3.- ENTALPÍAS DE REACCIÓN Y DE FORMACIÓN

En un proceso químico la entalpía depende del estado físico de los componentes de dicho proceso. Por este motivo se decide estandarizar las condiciones en las que se tabulan los valores de entalpía.

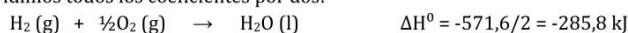
- La *entalpía estándar de reacción* (que se simboliza ΔH^0) es la variación de entalpía de una reacción en la que tanto reactivos como productos están en estado estándar.

- El *estado estándar* de una sustancia es su forma pura más estable a 1 atm y 25 °C (la temperatura no es estrictamente necesario que sea a 25 °C). Dicho estado suele escribirse en la reacción entre paréntesis después de haber escrito la fórmula química de la sustancia. Por ejemplo:

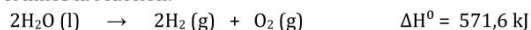


- Manejo de ecuaciones termoquímicas. Se verá con el ejemplo anterior.

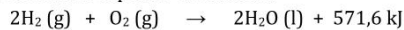
- Si dividimos todos los coeficientes por dos:



- Si invertimos la reacción:



- Otras formas de expresar la reacción:



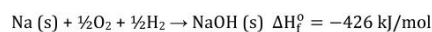
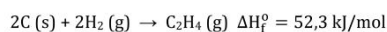
- Dos entalpías de reacción importantes son:

- Entalpía estándar de formación, ΔH_f^0 (también entalpía de formación estándar).
- Entalpía estándar de combustión

- *Entalpía estándar de formación*. Es la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en dicho estado.

| Sustancias orgánicas | Sustancias inorgánicas |
|---|---|
| metano CH ₄ (g): -74,9 | H (g): +217,7 |
| etano C ₂ H ₆ (g): -84,7 | HF (g): -268,7 |
| eteno C ₂ H ₄ (g): +52,3 | HCl (g): -92,2 |
| etino C ₂ H ₂ (g): +226,7 | HBr (g): -36,2 |
| propano C ₃ H ₈ (g): -103,8 | H ₂ O (g): -242,4 |
| butano C ₄ H ₁₀ (g): -124,7 | H ₂ O (l): -285,8 |
| n-pentano C ₅ H ₁₂ (g): -146,4 | H ₂ O ₂ (l): -187,6 |
| ciclohexano C ₆ H ₁₂ (l): -62 | CO (g): -110,3 |
| benceno C ₆ H ₆ (l): +49 | CO ₂ (g): -393,5 |
| metanol CH ₃ OH (l): -238,6 | SO ₂ (g): -296,4 |
| etanol C ₂ H ₅ OH (l): -277,6 | SO ₃ (g): -394,8 |
| metanal HCHO (l): -116 | NO (g): +90,4 |
| etanal CH ₃ -CHO: -166 | NO ₂ (g): +33,8 |
| ác. metanoico H-COOH (l): -409 | NH ₃ (g): -46,2 |
| ác. etanoico CH ₃ -COOH (l): -487 | NH ₄ Cl (s): -315 |
| clorometano CH ₃ Cl (l): -82 | NaCl (s): -411 |
| cloroformo CHCl ₃ (l): -132 | NaOH (s): -426 |
| tetracloruro de carbono CCl ₄ (l): -139,2 | CaO (s): -635 |
| glucosa C ₆ H ₁₂ O ₆ (s): -1274,5 | CaCO ₃ (s): -1207 |
| sacarosa C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s): -2222 | H ₂ SO ₄ (l): -814 |

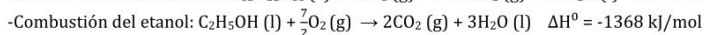
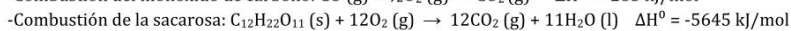
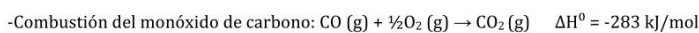
Las entalpías estándar de formación se encuentran tabuladas en muchos textos de química. La tabla adjunta muestra los valores de dichas entalpías para algunas sustancias. A partir de estos valores y conociendo cuáles son los estados estándar de los elementos que forman la sustancia, se puede escribir el proceso de formación. Por ejemplo:



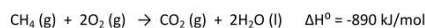
La entalpía estándar de formación de un elemento químico en estado estándar es cero, valor que se le asigna por convenio.

- **Entalpía estándar de combustión.** Es el calor que se produce cuando se quema un mol de combustible en condiciones estándar.

Es importante pues permite comparar la eficacia de los distintos combustibles. También se le suele llamar calor de combustión. Algunos ejemplos:



Formula la reacción de combustión del metano y calcula cuántos kilogramos de este gas deben quemarse en condiciones estándar para producir $2,7 \cdot 10^6$ kJ de calor si se sabe que sólo se aprovecha el 75% del calor obtenido en la combustión. Dato: el calor desprendido en la combustión de un mol de metano es 890 kJ/mol.



El número de moles de metano necesarios para que se desprendan $2,7 \cdot 10^6$ kJ son:

$$2,7 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{890 \text{ kJ}} = 3034 \text{ moles}$$

Pero la reacción no se aprovecha al 100 % sino al 75%, por tanto:

$$\text{moles necesarios} = 3034 \cdot \frac{100}{75} = 4045 \text{ moles}$$

Esta cantidad en kg será:

$$\text{kg de metano} = 4045 \text{ moles} \cdot \frac{16 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 64,72 \text{ kg}$$

Cuando se queman 5 g de benceno, C_6H_6 (l), en una bomba calorimétrica a volumen constante, se comprueba que la temperatura de los 5 kg de agua que envuelve el reactor pasa de 20 °C a 30 °C. Determina la entalpía de combustión del benceno en condiciones estándar.

Datos: calor específico del agua = 4,18 kJ/kg °C.

El calor que se desprende durante la combustión del benceno equivale al calor que ha recibido el agua que baña el reactor; es decir:

$$Q = m c_e \Delta T \rightarrow Q = 5 \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ °C}^{-1} \cdot (30 - 20) \text{ °C}; Q = 209 \text{ kJ}$$

Como la masa mol del benceno es 78 g/mol, calculamos el calor cedido por un mol de benceno a volumen constante:

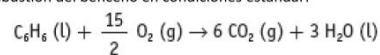
$$Q_v = \frac{209 \text{ kJ}}{5 \text{ g}} \cdot \frac{78 \text{ g}}{\text{mol}}; Q_v = -3260,4 \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que es calor cedido.

Por otro lado, sabemos que $Q_p = Q_v + \Delta n R T$.

Como $Q_p = \Delta H$, tendremos que: $\Delta H = Q_v + \Delta n R T$.

Para conocer la variación en el número de moles de sustancias gaseosas que se ha producido durante la reacción, escribimos la ecuación de combustión del benceno en condiciones estándar:



Y comprobamos que

$$\Delta n = \left(6 - \frac{15}{2} \right); \Delta n = -1,5 \text{ moles.}$$

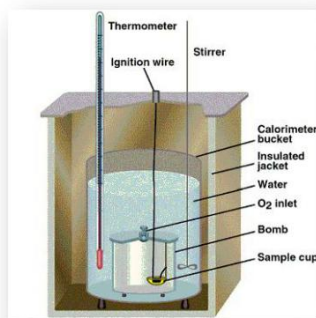
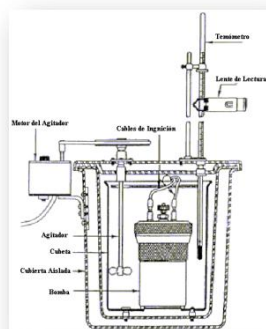
Por tanto:

$$\Delta n R T = -1,5 \text{ moles} \cdot 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}; \Delta n R T = -3715 \text{ J} \Leftrightarrow \Delta n R T = -3,7 \text{ kJ}$$

Según eso:

$$\Delta H = Q_v + \Delta n R T \rightarrow -3260,4 \text{ kJ} - 3,7 \text{ kJ}; \Delta H = -3264 \text{ kJ/mol}$$

Esquemas de bombas calorimétricas a volumen constante



Aclaración: en la mayoría de las ocasiones se suele aportar como dato el *equivalente en agua del calorímetro*. Esta cantidad debe ser sumada a la cantidad de agua que hay en el calorímetro y que envuelve al reactor (5 kg en el ejemplo resuelto anterior).

4.- LEY DE HESS

- Se debe al químico suizo G. H. Hess (1802-1850). Enunciado:

Si una reacción puede producirse en varias etapas, reales o teóricas, su variación de entalpía es igual a la suma de las entalpías de reacción de estas reacciones intermedias.

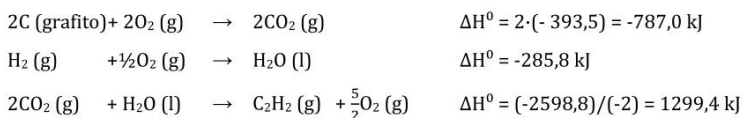
- La ley de Hess ya ha sido aplicada en el tema 2: ciclo de Born-Haber.
- Veamos un ejemplo: La reacción de síntesis del acetileno es



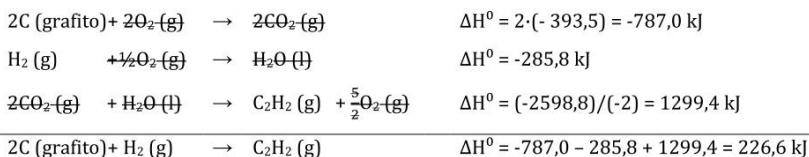
La entalpía de esta reacción se puede calcular a partir de las siguientes entalpías conocidas:

- a) $\text{C (grafito)} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) \quad \Delta H^0 = -393,5 \text{ kJ}$, reacción de combustión del grafito.
b) $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)} \quad \Delta H^0 = -285,8 \text{ kJ}$, reacción de formación del agua.
c) $2\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + 5\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 4\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O (l)} \quad \Delta H^0 = -2598,8 \text{ kJ}$, reacción de combustión del acetileno.

El procedimiento consiste en conseguir la reacción demandada a partir de las que se ofrecen. En este caso contrario la reacción a) la multiplicamos por dos; la reacción b) la dejamos como está y la reacción c) la invertimos y la dividimos por dos:



Con estas operaciones, si sumamos todas las ecuaciones obtenemos la reacción demandada:

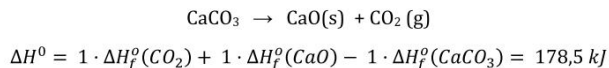


- Si se tiene datos de las entalpías estándar de formación de productos y reactivos se cumple que:

$$\Delta H^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum m \cdot \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

Donde n y m son los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos en la reacción ajustada.

- Veamos un ejemplo de aplicación de la expresión anterior. A partir de los datos que aparecen en la tabla de entalpías de formación estándar (pág. 8), podemos establecer que la entalpía de la reacción de descomposición del carbonato de calcio es:



- Importante: las entalpías de formación estándar de las sustancias elementales son cero.

5.- ENTALPÍA DE ENLACE

- Los valores de las entalpías estándar de reacción pueden dar una idea de la estabilidad de reactivos y productos. Así,
 - Si una reacción es exotérmica ($\Delta H^0 < 0$) entonces los productos de reacción son más estables que los reactivos.
 - Si una reacción es endotérmica ($\Delta H^0 > 0$) entonces los reactivos son más estables que los productos.
- En toda reacción química se rompen unos enlaces y se forman otros. Así,
 - La ruptura de enlaces estables supone el consumo de energía.
 - La formación de enlaces estables supone el desprendimiento de energía.
- La entalpía de una reacción dependerá de este consumo y desprendimiento de energía. De hecho:

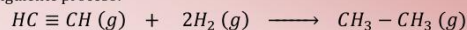
$$\Delta H^0 = \sum m \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

Donde m y n son respectivamente los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos en la reacción ajustada.

- Los valores obtenidos con la expresión anterior son solo aproximados pues las entalpías de enlace (roto o formado) son valores promedio entre los valores obtenidos en varias moléculas. La tabla siguiente recoge algunos valores (en kJ/mol)

| Enlace simple | Energía de enlace | Enlace doble | Energía de enlace | Enlace triple | Energía de enlace |
|---------------|-------------------|--------------|-------------------|---------------|-------------------|
| C—C | 346,1 | C=C | 611,1 | C≡C | 818,4 |
| C—N | 292,6 | C=N | 614,0 | C≡N | 888,7 |
| C—O | 350,3 | C=O | 713,9 | C≡O | 1073,4 |
| C—S | 258,3 | C=S | 476,1 | | |
| N—N | 158,8 | N=N | 417,2 | N≡N | 939,7 |
| N—O | 221,5 | N=O | 606,1 | | |
| O—O | 137,9 | O=O | 497,4 | | |
| S—O | 346,5 | S=O | 497,4 | | |
| C—H | 414 | | | | |
| H—H | 436,4 | | | | |
| Cl—Cl | 242,7 | | | | |
| H—Cl | 431,9 | | | | |
| O—H | 460 | | | | |
| Br—Br | 192,5 | | | | |
| F—F | 150,6 | | | | |

A partir de los datos de la tabla de energías de enlace, determina el calor que se desprende en la hidrogenación del etino a etano según el siguiente proceso:



- Enlaces rotos: 1 C≡C ($\Delta H_{C \equiv C} = 818,4 \text{ kJ}$)
2 H—H ($\Delta H_{H-H} = 436,4 \text{ kJ}$)
- Enlaces formados: 1 C—C ($\Delta H_{C-C} = 346,1 \text{ kJ}$)
4 C—H ($\Delta H_{C-H} = 414 \text{ kJ}$)

Por tanto:

$$\Delta H^0 = \sum m \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H^0 = 1 \cdot 818,4 + 2 \cdot 436,4 - (346,1 + 4 \cdot 414) = -310,9 \text{ kJ}$$

El valor obtenido de la aplicación de la ley de Hess, utilizando las entalpías estándar de formación es -318,4 kJ

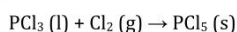
6.- ENTROPÍA

• La *entropía, S*, es una función de estado que mide el grado de desorden molecular de los sistemas. En general:

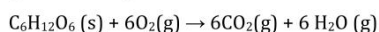
- Si la entropía aumenta, el sistema se desordena.
- Si la entropía disminuye el sistema aumenta el orden molecular (se requiere energía para que esta segunda situación ocurra).

• Los sistemas sólidos están más ordenados que los líquidos y éstos a su vez más ordenados que los gases.

• Ejemplos:



La entropía ha disminuido en este proceso pues en reactivos tenemos un mol de líquido y un mol de gas y en productos hay un mol de sólido.



La entropía ha aumentado en este proceso pues en productos tenemos 12 moles de sustancias gaseosas y en reactivos sólo seis (además de una sustancia sólida).

• *Variación de entropía en procesos químicos o físicos*

a) En procesos reversibles, $\Delta S = \frac{Q}{T}$

b) En procesos irreversibles, $\Delta S > \frac{Q}{T}$

En las dos expresiones anteriores podemos ver que las *unidades de la entropía* son: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

Calcula la variación de entropía que tiene lugar cuando se funde 1 kg de hielo a 0 °C y presión atmosférica (es un proceso reversible).

Dato: calor latente de fusión del hielo $L_f = 334 \text{ J/g}$.

A partir del dato del calor latente de fusión, hallamos el calor necesario para fundir 1 kg de hielo:

$$1000 \text{ g} \cdot 334 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 334000 \text{ J}$$

Como el proceso es reversible y se realiza a una temperatura de 0 °C:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{334000}{273} = 1220 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 1,22 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Ha habido un aumento de la entropía (del desorden del sistema).



6.1.- Entropía molar estándar

• La entropía de una sustancia a una presión y temperatura dadas se puede conocer, cosa que no ocurre con la energía interna o la entropía de las que solamente es posible conocer su variación (incremento). Por tanto, para una sustancia

- No se puede conocer H sino ΔH
- No se puede conocer U sino ΔU
- Sí se puede conocer S

• Para conocer la entropía se aplica el *tercer principio de la Termodinámica* (aún no se ha mencionado el segundo en estos apuntes). Este principio afirma:

La entropía de una sustancia cristalina pura, con ordenamiento perfecto, es nula en el cero absoluto.

Este principio permite establecer un punto de referencia que permite conocer la entropía de un sistema dado. Pero hay que concretar:

Se define la entropía molar estándar, S^0 , de una sustancia como la entropía de un mol de la misma a la presión de una atmósfera y a la temperatura de 25 °C.

Los valores de S^0 suelen aparecer tabulados en muchos textos. La unidad de S^0 será $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

| Sustancia | S^0 (J/mol K) | Sustancia | S^0 (J/mol K) | Sustancia | S^0 (J/mol K) |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
| C (diamante) | 2,5 | H ₂ O (l) | 69,8 | HI (g) | 206,0 |
| C (grafito) | 5,7 | Hg (l) | 77,3 | CO ₂ (g) | 213,8 |
| Al (s) | 28,3 | C ₆ H ₆ (l) | 172,2 | H ₂ O (g) | 188,7 |
| Na (s) | 51,3 | CH ₃ OH (l) | 126,6 | NH ₃ (g) | 192,3 |
| I ₂ (s) | 117,0 | CHCl ₃ (l) | 202,7 | H ₂ (g) | 130,7 |
| NaCl (s) | 72,3 | Br ₂ (l) | 152,1 | NO ₂ (g) | 241,2 |
| CaO (s) | 39,7 | H ₂ SO ₄ (l) | 145,9 | I ₂ (g) | 260,6 |
| SiO ₂ (s) | 41,5 | HNO ₃ (l) | 155,6 | C ₂ H ₆ (g) | 229,7 |
| Al ₂ O ₃ (s) | 50,9 | C ₂ H ₅ OH (l) | 160,5 | N ₂ O (g) | 303,9 |
| C ₆ CO ₂ (s) | 92,9 | CCl ₄ (l) | 214,4 | Br ₂ (g) | 245 |
| NH ₄ NO ₃ (s) | 151,1 | NH ₄ NO ₃ (ac) | 259,8 | SO ₂ (g) | 256,6 |

6.2.- Entropía estándar de reacción

Al igual que con la entalpía, podemos escribir que la entropía estándar de una reacción, ΔS^0 , es:

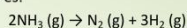
$$\Delta S^0 = \sum n \cdot S^0(\text{productos}) - \sum m \cdot S^0(\text{reactivos})$$

• El *segundo principio de la Termodinámica* afirma que la entropía del universo aumenta en los procesos espontáneos y se mantiene constante en los procesos en equilibrio (reversibles).

Calcula la variación de entropía, en condiciones estándar, de la reacción de descomposición del amoníaco.

Datos: $S^\circ(\text{NH}_3) = 192,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $S^\circ(\text{N}_2) = 191,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $S^\circ(\text{H}_2) = 130,7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

La ecuación de descomposición del amoníaco es:



A partir de la ecuación:

$$\Delta S^\circ = \sum n \cdot S^\circ(\text{productos}) - \sum m \cdot S^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta S^\circ = 3 \cdot S^\circ(\text{H}_2) + 1 \cdot S^\circ(\text{N}_2) - 2 \cdot S^\circ(\text{NH}_3)$$

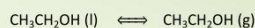
$$\Delta S^\circ = 3 \cdot 130,7 + 1 \cdot 191,5 - 2 \cdot 192,3 = 199 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Este valor positivo de la variación de entropía es lógico, ya que aumenta el número de moles de sustancias gaseosas en los productos (4) con respecto a los reactivos (2).

Sabiendo que el calor molar de vaporización del etanol a 25°C es $36,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcula:

a) El cambio de entropía en el proceso etanol (l) \rightarrow etanol (g), supuesto éste reversible.

b) Si la entropía estándar del etanol líquido es 161 J/K , calcula la entropía estándar del vapor de etanol (etanol gaseoso).



$$\text{a) } \Delta S^\circ = \frac{Q}{T} = \frac{36400}{298} = 122 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta S^\circ = S^\circ(\text{etanol gaseoso}) - S^\circ(\text{etanol líquido})$$

$$122 = S^\circ(\text{etanol gaseoso}) - 161$$

$$S^\circ(\text{etanol gaseoso}) = 122 + 161 = 283 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Como vemos hay un incremento de entropía respecto del valor en el etanol líquido, como corresponde a un aumento del desorden del sistema.

7) ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

- J. W. Gibbs (1839-1903) fue un físico estadounidense profesor de la Universidad de Yale al que se le considera uno de los fundadores de la termodinámica.

- Se define la *energía libre de Gibbs*, G , como una nueva función de estado:

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

- Como energía que es, su unidad en el S.I. es el julio. También, como la energía interna o la entalpía, sólo es posible conocer la variación de energía libre, ΔG (pues en su expresión interviene la entalpía de la que sólo se puede conocer su variación).

- Para procesos a presión y temperatura constante se puede establecer que:

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

- Al igual que las otras funciones de estado, si el proceso a P y T constantes lo es también en condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

- Análisis del sentido que tiene calcular ΔG en una reacción química:

| | | | | |
|--|---|--|---|---|
| ΔG | = | ΔH | - | $T \cdot \Delta S$ |
| | | (A) Mide la energía total transferida en el proceso | | (B) Tiene dimensiones de energía. Representa el cambio de entalpía como consecuencia de la reordenación de los átomos en el proceso. Esta energía no es aprovechable para realizar trabajo. Es energía no disponible |
| Es la diferencia entre (A) y (B), es decir: Energía total - Energía no disponible = Energía libre | | | | |

- Energía libre de formación estándar, ΔG_f° , es la energía libre de Gibbs de una reacción de formación de una sustancia a la presión de 1 atmósfera (y normalmente 25 °C) a partir de los elementos que la forman en su estado natural en dichas condiciones. Estos valores suelen estar tabulados.

| Compuestos inorgánicos | ΔG_f° kJ/mol | Compuestos orgánicos | ΔG_f° kJ/mol |
|------------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| H ₂ O (l) | -237,129 | Metano CH ₄ (g) | -50,8 |
| H ₂ O (g) | -228,572 | Etano C ₂ H ₆ (g) | -31,95 |
| HF (g) | -270,7 | Eteno/Etileno C ₂ H ₄ (g) | +68,43 |
| HCl (g) | -95,30 | Etino/Acetileno C ₂ H ₂ (g) | +209,97 |
| HI (g) | +1,72 | Propano C ₃ H ₈ (g) | -24,40 |
| CO (g) | -137,15 | n-Butano C ₄ H ₁₀ (g) | -16,56 |
| CO ₂ (g) | -394,36 | n-Hexano C ₆ H ₁₄ (l) | +35,0 |
| NH ₃ (g) | -16,48 | Benceno C ₆ H ₆ (l) | +124,42 |
| NO (g) | +86,552 | Metanol CH ₃ OH (l) | -166,35 |

Si se comparan estos datos con los de la tabla de entalpías de formación en condiciones estándar (pág. 8), se puede estimar el valor de la variación de entropía de la reacción de formación así como el valor de la energía que interviene en el proceso y que no es aprovechable para la realización de trabajo, tal como se ha mencionado más arriba.

- Conocidos los valores tabulados de energías libres de formación en condiciones estándar, si se desea conocer el valor de ΔG° de cualquier otro tipo de reacción, al igual que en casos anteriores, por aplicación de la ley de Hess:

$$\Delta G^\circ = \sum n \cdot \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum m \cdot \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

7.1.- Espontaneidad de las reacciones químicas

• Un proceso (reacción química) es espontáneo cuando tiene tendencia natural a producirse sin tener que recurrir a una influencia externa. El proceso reverso a un proceso espontáneo es no espontáneo.

• De forma general se puede decir que:

A presión y temperatura constante:

- Son procesos espontáneos (reacciones espontáneas) e irreversibles en los que la variación de energía libre es negativa ($\Delta G < 0$).

- Son procesos en equilibrio cuando la variación de energía libre es nula ($\Delta G = 0$).

- Son procesos no espontáneos aquellos en los que la variación de energía libre es mayor que cero ($\Delta G > 0$).

• La estimación cualitativa de la espontaneidad de un proceso depende del valor absoluto de la variación de entalpía y entropía del proceso, de la temperatura y de los signos de las variaciones de entalpía y entropía del proceso. Todos estos factores influyen en el signo de ΔG de acuerdo con la expresión ya vista:

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

Así, las posibles combinaciones que se pueden dar son:

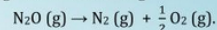
| ΔH | ΔS | ΔG | Observaciones |
|----------------|----------------|---------------------------|---|
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S > 0$ | $\Delta G < 0$ | Espontánea a cualquier T ; la temperatura no influye. |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S < 0$ | $\Delta G > 0$ | No espontánea; ocurrirá el proceso inverso. |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S > 0$ | a T baja $\Delta G > 0$ | A T baja no es espontánea, influye la T . |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S > 0$ | a T alta $\Delta G < 0$ | A T alta la reacción puede ser espontánea, ya que $ T \Delta S $ aumenta hasta hacerse mayor que $ \Delta H $. |
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S < 0$ | a T baja $\Delta G < 0$ | Es espontánea a T baja, cuando: $ \Delta H > T \Delta S $. |
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S < 0$ | a T alta $\Delta G > 0$ | Si se aumenta la T , la reacción deja de ser espontánea. |

• Es importante tener en cuenta que, aunque para determinado proceso la variación de energía libre sea negativa, por lo que sería espontáneo, este hecho no indica nada acerca de la velocidad del proceso. Por ejemplo:

- Una mezcla de propano y oxígeno puede permanecer sin reaccionar prácticamente de forma indefinida, a pesar de que, como se puede comprobar, la reacción es espontánea.

- A 25 °C y 1 atm. De presión, el proceso de transición del carbono en forma de diamante a grafito es espontánea. Sin embargo, los diamantes no parecen que se transformen en grafito en la escala de tiempo de vida de muchas generaciones.

La descomposición del monóxido de nitrógeno transcurre según:



Siendo $\Delta S^\circ = 75,2 \text{ J/K}$ y $\Delta H^\circ = 43,9 \text{ kJ/mol}$

a) ¿Esa reacción es espontánea en condiciones estándar?

b) ¿A partir de qué temperatura será espontánea?

a) Según la expresión de la energía libre de Gibbs: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$

$$\Delta G^\circ = 43,9 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 75,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K} = 21,5 \text{ kJ/mol}$$

Al ser $\Delta G^\circ > 0$, la reacción no es espontánea en condiciones estándar.

b) Calculamos a qué temperatura se cumple que $\Delta G^\circ = 0$.

$$0 = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = T \cdot \Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{43,9}{75,2 \cdot 10^{-3}} = 584 \text{ K}$$

Es decir, a una temperatura de 584 K la reacción estará en equilibrio. Para temperatura mayor a 584 K el proceso será espontáneo.

2. Ideas y conceptos de la Termoquímica

Para tener una visión más completa de las reacciones químicas no es suficiente con la aplicación de las leyes ponderales de la Química, como la ley de Lavoisier de conservación de la masa. También es necesario conocer los aspectos energéticos de los procesos químicos. El estudio de las relaciones entre la energía y los cambios químicos de las reacciones químicas comprende el campo de la Termoquímica, también llamada Termodinámica Química.

Así, la Termoquímica, es la parte de la Termodinámica que se encarga de estudiar el intercambio de calor y energía que ocurre en las reacciones químicas. Si se tiene en cuenta que todo sistema químico tiende a evolucionar en el sentido que adquiere un contenido de energía mínimo, y, que prácticamente toda reacción química requiere un intercambio de energía, el estudio de los cambios energéticos es un aspecto importante para tener un mayor entendimiento de los procesos químicos. Generalmente, el contenido energético de los productos de una reacción es diferente al de los reactivos, ya que cada molécula posee una energía característica (fluctuante estadísticamente hablando) y ésta depende de sus enlaces.

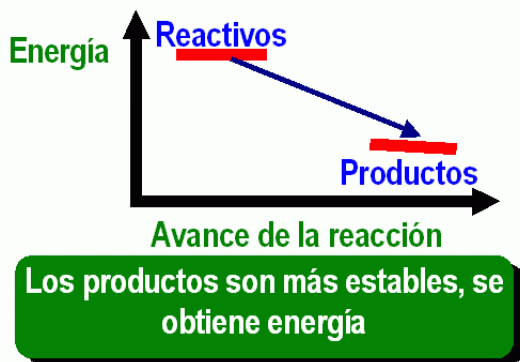
El exceso o defecto de energía entre reactivos y productos se manifiesta

en forma de transferencia de energía en forma de calor (de acuerdo a la teoría cinética, energía en tránsito o forma más “degradada” de energía). Este calor se llama calor de reacción. Romper o formar un enlace siempre conlleva una absorción o desprendimiento de energía, respectivamente. Así, hay dos tipos de reacciones:

- Reacciones exotérmicas: $AB + C \rightarrow AC + B + \Delta Q$, con $\Delta Q < 0$, son aquellas en las que se desprende energía (calor).
- Reacciones endotérmicas: $AB + C + \delta Q \rightarrow A + BC$, con $\Delta Q > 0$, son aquellas que absorben energía (calor).

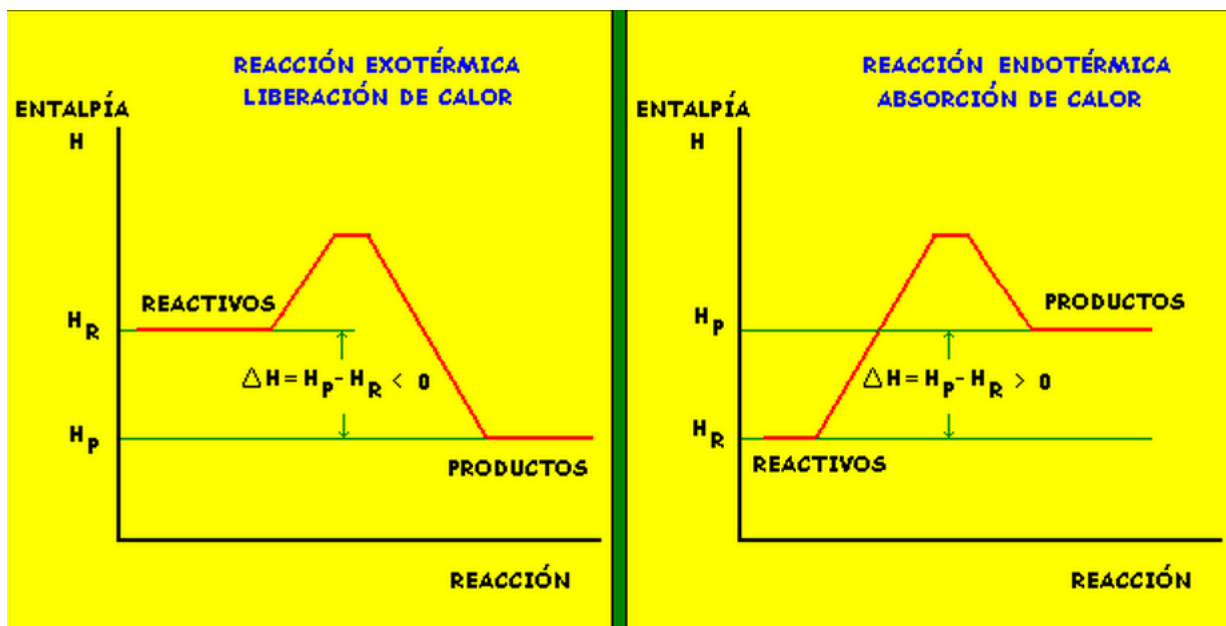
Gráficamente, el camino de reacción para reacciones endotérmicas y exotérmicas se representa en los siguientes diagramas de forma muy bonita:

Procesos exotérmicos



Procesos endotérmicos





2.1. Sistemas materiales, variables y transformaciones

Se llama **sistema material** o **sistema termoquímico** a toda parte del Universo que sometemos a estudio. En un proceso químico sería la sustancia o sustancias que reaccionan, los reactivos y la evolución que tiene la propia reacción como sistema. La zona del Universo que rodea al sistema se denomina **entorno**. Hay 3 tipos de sistemas materiales atendiendo a cómo interactúan con el entorno:

- **Sistemas abiertos.** Intercambian materia y energía con el entorno. Ejemplo: combustión de propano o butano al aire libre.
- **Sistemas cerrados.** Intercambian energía pero no materia con el exterior o entorno. Ejemplo: neutralización de ácido nítrico con hidróxido de sodio en un matraz Erlenmeyer cerrado con respecto al exterior.
- **Sistemas aislados.** No intercambian ni materia ni energía con el exterior. Ejemplo: el agua en un calorímetro o en un termo. Realmente, ninguno de estos sistemas es un sistema aislado perfecto, ya que de hecho el único sería el Universo como un todo.

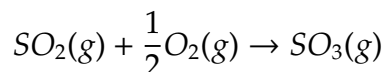
Un sistema termodinámico está determinado por un conjunto de “coordenadas” o variables de estado termodinámicas que informan sobre su situación en un momento dado y cuyo valor cambia con la evolución del

sistema. Estas variables de estado pueden ser de dos tipos: extensivas o intensivas. El valor de una variable de estado extensiva DEPENDE de la cantidad total de materia que contiene el sistema. El valor de una variable de estado intensiva NO DEPENDE (es independiente) de la cantidad de materia del sistema. Son extensivas la masa, el volumen, la energía interna, etc. Son intensivas la densidad, la presión, el pH, la temperatura, . . .

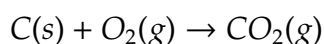
Las variables de estado son magnitudes fáciles de medir y de relacionar entre sí mutuamente. La relación entre diferentes variables de estado genera las denominadas **ecuaciones de estado**. La única ecuación de estado que veremos en este curso es la ecuación del gas ideal o perfecto $PV = nRT$, aunque existen muchas otras ecuaciones de estado para diferentes tipos de sistemas físicos y químicos.

Algunas variables de estado se denominan **funciones de estado** porque su valor sólo depende del estado del sistema en un momento dado, independientemente de los estados intermedios que haya tenido el sistema. Ejemplo de funciones de estado: entropía, energía interna, energía libre de Gibbs, entalpía, . . .

Otra clasificación posible de los sistemas materiales atendiendo a la naturaleza del estado físico de reactivos y productos es aquella en la que se divide entre sistemas homogéneos (donde todas las sustancias están en el mismo estado físico) y heterogéneos (en los que hay sustancias en diferentes estados). Un sistema homogéneo es:



Un sistema heterogéneo sería el siguiente



Las transformaciones que tienen lugar entre los distintos sistemas puede ser de diferentes tipos. Un estado de equilibrio termodinámico es aquel que es estable frente a diminutas variaciones infinitesimales en el mismo, es decir, en el equilibrio, un cambio del sistema muy pequeño o infinitesimal no cambia el estado del sistema.

Más allá del estado de equilibrio, podemos definir los siguientes tipos de transformaciones termoquímicas:

- Procesos isobáricos. Procesos que tienen lugar a presión constante.
 $P = cte.$ $P_f = P_0.$ $\Delta P = 0.$ $dP = 0.$
- Procesos isócoros. Procesos que tienen lugar a volumen constante.
 $V = cte.$ $V_f = V_0.$ $\Delta V = 0.$ $dV = 0.$

- Procesos isotérmicos. Procesos que tienen lugar a temperatura constante. $T = cte$. $T_f = T_0$. $\Delta T = 0$. $dT = 0$.
- Procesos Adiabáticos. Procesos en los que no hay intercambio de calor con el entorno. $Q = cte$. $Q_f = Q_0$. $\Delta Q = 0$. $\delta Q = 0$.
- Procesos reversibles. Procesos realizados mediante una sucesión continua de estados de equilibrio (sucesión de procesos cuasiestáticos), de forma que en cualquier instante se puede invertir el sentido del proceso y hacerlo evolucionar hacia situaciones anteriores.
- Procesos irreversibles. Procesos debidos a modificaciones del sistema que pasan por estados de no equilibrio, y, por tanto, no se puede evolucionar hacia atrás en el tiempo en ellos y volver a estados anteriores.

Hay muchos otros procesos, dependiendo del tipo de magnitud que es constante. Por ejemplo, existe procesos isoentrópicos o isoentálpicos. En cuanto a la irreversibilidad, una manera de imaginar a qué corresponde, consiste en pensar en un sistema en el que cambiamos violentamente en parte o totalmente sus coordenadas termodinámicas (doblar una hoja de papel, plegándolo, o partir un palo es generalmente irreversible). Un sistema al que cambiemos de variables termoquímicas de forma lenta o no drástica será generalmente reversible.

Unidades comunes de presión: $1atm = 1.013 \cdot 10^5 N/m^2$

A temperatura constante, para procesos reversibles se cumple:

$$W = - \int PdV$$

Usando la ecuación del gas ideal o perfecto, esta ecuación proporciona

$$W = - \int_{V_0}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_0} = +nRT \ln \frac{V_0}{V_f}$$

2.2. Primer principio de la Termodinámica

En un proceso termoquímico o termodinámico arbitrario, la variación de la energía interna de un sistema es igual al calor desprendido o absorbido por el sistema más el trabajo realizado a favor o en contra del sistema (por o sobre el sistema). Matemáticamente puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

o bien

$$dU = \delta Q + \delta W$$

El criterio de signos egoísta para el trabajo y el calor es como sigue: un calor cedido es negativo, mientras un calor absorbido es positivo. Un trabajo de expansión, del sistema sobre el entorno (por el sistema) es negativo. Un trabajo de contracción, en contra del sistema (sobre el sistema) es positivo. La energía interna de un sistema es una función de estado, y es igual a la suma de todas las energías contenidas en dicho sistema: cinética y potencial, tanto de rotación, de traslación, de vibración, etc. La energía interna depende de la temperatura, y existe una relación entre ambas magnitudes. La energía que se aporta al sistema se considera positiva si aumenta la energía interna y negativa si disminuye o sale del sistema.

2.3. Aplicaciones elementales del primer principio de la Termoquímica

En procesos isotérmicos, se tiene que $\Delta U = 0$, y $\Delta T = 0$, por lo tanto $\Delta Q = -\Delta W$. El calor absorbido se emplea en expandir el sistema, el calor cedido en contraer el sistema.

Procesos isócoros a volumen constante cumplirán que:

$$\Delta V = 0$$

Esto implica que $\Delta W = -p\Delta V = 0$. Por ende, tenemos que $\Delta U = \Delta Q_V = Q_V$. Cuando $Q_V > 0$, el proceso se denomina **endotérmico**, ya que el sistema ha recibido calor del entorno y la energía interna ha aumentado. Si $Q_V < 0$, el proceso se llama **exotérmico** y el sistema ha cedido calor al entorno a costa de su energía interna. El calor a volumen constante puede calcularse con la fórmula:

$$Q_V = \Delta U = nc_V\Delta T = mc_e\Delta T$$

Los procesos a presión constante o isóbaros son muy usados en Química y en Física. Para estos procesos conviene definir una nueva función (y variable) de estado llamada **entalpía**. La entalpía H se define como sigue:

$$H = U + PV$$

Variando esta expresión, se tiene que

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

Usando que a presión constante $\Delta P = 0$, se tiene que

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + P\Delta V}$$

Generalmente, es complicado precisar la variación de volumen. Sin embargo, en sistemas como los gases ideales, podemos usar la ecuación de estado $PV = nRT$ para obtener

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

si la presión y la temperatura son ambos constantes. Y por tanto, en dicho caso la diferencia entre la entalpía y la energía interna es proporcional a la variación del número de moles gaseosos en dicho sistema:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT$$

o bien

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

En procesos isóbaros, la variación de entalpía mide la variación de energía interna en esta clase de transformaciones, justo como en los procesos isócoros lo medía la variación de energía interna. En particular, de la última ecuación se deduce que

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \longleftrightarrow Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Sólo si no hay variación en el número de moles gaseosos, se tiene la igualdad entre el calor a presión constante y el calor a volumen constante. Es importante recordar que:

$$R = 0.082 \text{atmL/Kmol} = 8.31 \text{J/Kmol}$$

2.4. Entalpías de reacción. Ley de Hess

Para estudiar las entalpías en diversos procesos y reacciones químicas debemos especificar las condiciones en que se realizan. En general, es habitual usar las denominadas condiciones estándar (o normalizadas): presión de 1 atmósfera y temperatura de $25^\circ\text{C}=298\text{K}$ (no confundir éstas con condiciones normales, presión 1 atm y $T=0^\circ=273\text{K}$). Para una situación general, se puede calcular la entalpía de formación de cualquier sustancia a partir de sus constituyentes elementales. La entalpía estándar de formación de un compuesto ΔH_f^0 como el cambio de calor como resultado de la formación

de un mol de ese compuesto a partir de sus elementos en sus estados de agregación más estables en condiciones estándar de presión y temperatura. La entalpía de reacción equivale al calor absorbido o cedido por el sistema cuando se produce dicha reacción o transformación a presión constante. Se puede calcular con la fórmula:

$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{productos}} \Delta H_f^0(\text{prod}) - \sum_{\text{reactivos}} \Delta H_f^0(\text{reac}) = \sum_p n_p \Delta H_f^0(p) - \sum_r n_r \Delta H_f^0(r)$$

Las entalpías de formación están tabuladas para condiciones estándar. Las de reacción, como las de combustión, generalmente han de calcularse usando esta fórmula o bien mediante entalpías de enlace. La entalpía de enlace es el flujo de calor (entalpía), en valor absoluto, que se requiere para la formación o ruptura de un mol de enlaces a partir de los átomos aislados en estado gaseoso y presión constante. También están tabuladas como las entalpías de formación en condiciones estándar, y podemos calcular la entalpía de reacción de la siguiente forma:

$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{enlaces rotos}} \Delta H(\text{reactivos}) - \sum_{\text{enlaces formados}} \Delta H(\text{productos})$$

o bien

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H(\text{enlaces formados})$$

Cuando el sistema pasa de tener enlaces débiles en los reactivos a enlaces fuertes en los productos, la variación de entalpía será negativa y la reacción exotérmica. Si la reacción supone ruptura de enlaces fuertes y formación de enlaces menos intensos, la variación de entalpía será positiva y la reacción endotérmica.

Otra forma de calcular entalpías de reacción es usando la ley de Hess: "Cuando una reacción química se puede expresar como suma algebraica de otras, su calor (entalpía) de reacción es igual a la suma algebraica de los calores (entalpías) de las reacciones parciales." Esencialmente, la ley de Hess permite considerar las reacciones químicas como ecuaciones de forma que al combinarlas podemos obtener nuevas entalpías. Matemáticamente puede escribirse como sigue:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_R(i) = \Delta H_R(1) + \Delta H_R(2) + \dots \Delta H_R(N)$$

La entalpía por cambio de estado corresponde a la diferencia de las entalpías en los diferentes estados físicos. Por ejemplo:

$$\Delta H(\text{fusión}) = H(l) - H(s)$$

$$\Delta H(\text{vaporización}) = H(g) - H(l)$$

La entalpía correspondiente al proceso de disolución de dos sustancias (soluto y disolvente) se calcula de la siguiente forma

$$\Delta H(\text{dis}) = H(\text{dis. final}) - H(\text{componentes})$$

2.5. Segundo principio de la Termodinámica

No todos los procesos químicos (físicos) espontáneos son exotérmicos. Por tanto, el factor energético o entálpico no es el único que interviene en la espontaneidad de una reacción o transformación. La fusión del hielo es endotérmica. La nueva magnitud que interviene y es importante en los procesos a la vez que la energía es la denominada entropía, que mide el grado de "desorden" o más propiamente, la cantidad de configuraciones microscópicas accesibles de un sistema. Dicha función y variable de estado se representa con la letra S y se mide en (J/K). En procesos reversibles, la variación de entropía es:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

o bien

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}$$

La entropía de un sistema, aumenta generalmente con la temperatura del mismo porque favorece la movilidad o "agitación térmica" de las partículas. A diferencia de la energía, generalmente la entropía de un sistema NO se conserva. Cuando se mezcla agua fría con agua caliente, el calor cedido por el agua caliente es el mismo que el calor absorbido por el agua fría y la energía se conserva. Sin embargo, la entropía del sistema NO se conserva porque las temperaturas iniciales son diferentes. De esta forma:

$$\Delta S_1 = Q_1/T_1$$

$$\Delta S_2 = Q_2/T_2$$

Si $T_1 > T_2$ entonces $\Delta S_1 < \Delta S_2$ y $\Delta S(\text{tot}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$. La entropía de un sistema arbitrario aumentará si:

- Las sustancias pasan de sólido a líquido, de sólido a gas o, en general, de un estado de agregación con menos movilidad a uno de mayor movilidad.
- Se forma mayor número de moles de sustancias gaseosas.
- Se dan procesos de disolución de sólidos en líquidos.
- En la reacción no intervienen sustancias gaseosas, pero existe un aumento considerable en el número de moles (moléculas) de los productos respecto al de reactivos.

El segundo principio de la Termodinámica señala que en los procesos espontáneos la entropía del Universo no puede disminuir sino sólo permanecer igual o aumentar. Matemáticamente:

$$\Delta S_U = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) \geq 0$$

Otro enunciado posible del segundo principio es el siguiente: “En los procesos reversibles, la entropía del Universo se mantiene constante, mientras que en los procesos irreversibles, la entropía del Universo aumenta”.

Como todos los procesos naturales son espontáneos, se llega a la tremenda conclusión de que la entropía del Universo sólo puede aumentar hasta el máximo, donde se producirá la muerte térmica del Universo. Por supuesto, todo esto ocurre en equilibrio termodinámico. En sistemas abiertos o situaciones de no equilibrio, como aquellas que ocurren en los seres vivos, es posible infringir esta ley. Las plantas de nuestro planeta lo hacen mediante la fotosíntesis y su metabolismo. Los animales, exclusivamente mediante el metabolismo. En los procesos exotérmicos, el sistema cede calor a su entorno y disminuye su entropía, aumentando la del entorno. En un proceso endotérmico, el sistema absorbe calor de su entorno y aumento su propia entropía, disminuyendo la del entorno. En ambos casos, para un proceso irreversible, la variación total de entropía resulta ser positiva y la entropía del Universo aumenta.

2.6. Tercer principio. Variación de entropía

El tercer principio de la Termodinámica afirma que cuando una sustancia se encuentra a 0 K en forma de cristal perfecto (nulo movimiento térmico), su entropía es nula. Matemáticamente, se enuncia de la siguiente forma:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0J/K$$

Sin embargo, dado que el cero absoluto es inalcanzable, debido a consideraciones mecánico-cuánticas, la formalización de este principio es generalmente cualitativa, más que cuantitativa, porque 0 K no puede alcanzarse por medio de procesos "elementales" ni lograrse debido al principio de incertidumbre de Heisenberg.

Se llama entropía molar estándar de una reacción S_R^0 al incremento de entropía de un mol de dicha sustancia en condiciones estándar con respecto a las que le corresponde en el cero absoluto de temperatura. La entropía es una función de estado, luego puede tabularse y medirse a diferentes temperaturas. Para la entropía de una reacción se tiene que:

$$\Delta S_R^0 = \sum \Delta S_p^0 - \sum \Delta S_r^0$$

o bien

$$\Delta S_R^0 = \sum_p n_p \Delta S_p^0 - \sum_r n_r \Delta S_r^0$$

El valor de la entropía de una sustancia o de reacción será siempre positivo dado que sólo podría anularse (como axioma) en el cero absoluto de temperaturas.

2.7. Espontaneidad. Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs es la magnitud termodinámica, variable y función de estado, que se usa para predecir si una reacción o proceso/transformación se va a producir de forma espontánea o no. A cualquier temperatura (salvo el cero absoluto) contiene dos términos: entálpico y entrópico. Esto explica parcialmente por qué son más frecuentes los procesos espontáneos exotérmicos que los endotérmicos. Matemáticamente viene definida por la ecuación:

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

Hay tres casos posibles:

- $\Delta G > 0$. El proceso NO es espontáneo (es NO espontáneo) a la temperatura dada.
- $\Delta G = 0$. El proceso se encuentra en equilibrio.
- $\Delta G < 0$. El proceso ES espontáneo a la temperatura dada.

Y teniendo en cuenta los 6 posibles signos relativos de la entalpía y la entropía, se tiene que

- Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, entonces $\Delta G < 0$ y es espontánea a cualquier temperatura (no influye).
- Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, entonces $\Delta G > 0$ y NO es espontánea a ninguna temperatura, sino que lo será el proceso inverso.
- Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, entonces la espontaneidad depende de la temperatura. A baja temperatura, no será espontánea y se tiene $\Delta G > 0$. A alta temperatura, será espontánea y se tiene $\Delta G < 0$.
- Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, entonces la espontaneidad depende de la temperatura. A baja temperatura, será espontánea y se tiene $\Delta G < 0$. A alta temperatura, NO será espontánea y se tiene $\Delta G > 0$.

La energía libre de formación estándar de un compuesto equivale al cambio de energía libre necesario para formar un mol de dicho compuesto o sustancia. Están tabuladas. Y las energías libres de reacción se pueden calcular de forma análoga a las variaciones de entalpía o entropía de reacción estándar mediante la fórmula

$$\Delta G_R^0 = \sum_p \Delta G_f^0(p) - \sum_r \Delta G_f^0(r) = \sum_p n_p \Delta G_f^0(p) - \sum_r n_r \Delta G_f^0(r)$$

3. ¿Qué hay que saberse?

- Definiciones básicas de Termoquímica: sistema, Universo, entorno, tipos de sistemas (abiertos, cerrados, aislados).
- Concepto de transformación química/física y sus tipos: isotérmica, isócora, adiabática, isobárica, reversible, irreversible.
- Nociones de variables de estado, función de estado y ecuación de estado. Ecuación de estado del gas ideal y del calor a volumen constante.
- Relaciones entre calor a volumen y presión constante.
- Diferencias entre variables extensivas e intensivas. Algunos ejemplos.
- Concepto de equilibrio termodinámico y proceso cuasiestático (aquel que de forma lenta pasa por sucesivos estados de equilibrio y es reversible).

- Primer, segundo y tercer principio de la Termodinámica. Enunciado y aplicaciones sencillas.
- Funciones de estado importantes: definición y su cálculo elemental. Energía interna, entalpía, entropía, energía libre de Gibbs.
- Fórmulas y modos de cálculo de las entalpías de reacción en condiciones estándar. Entalpía de enlace. Ley de Hess.
- Concepto de entropía como desorden o número de estados accesibles para una energía dada.
- Espontaneidad y energía libre de Gibbs. Dependencia con la temperatura de la espontaneidad de algunos tipos de procesos.

4. Formulario

- Primer principio:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

- Trabajo: $\Delta W = -P\Delta V$
- Calor para un cambio de estado y variación de temperatura:
 $\Delta Q = mL, \Delta Q = C\Delta T = mc_e\Delta T$

- Entalpía: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

- En un gas ideal:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

- Ecuación de estado del gas ideal: $PV = nRT$
- Cálculo de las entalpías de reacción:

$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{productos}} \Delta H_f^0(\text{prod}) - \sum_{\text{reactivos}} \Delta H_f^0(\text{reac}) = \sum_p n_p \Delta H_f^0(p) - \sum_r n_r \Delta H_f^0(r)$$

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H(\text{enlaces formados})$$

- Otras entalpías. La entalpía por cambio de estado

$$\Delta H(\text{fusión}) = H(l) - H(s)$$

$$\Delta H(\text{vaporización}) = H(g) - H(l)$$

La entalpía correspondiente al proceso de disolución de dos sustancias (soluto y disolvente) es

$$\Delta H(\text{dis}) = H(\text{dis. final}) - H(\text{componentes})$$

- Ley de Hess: $\Delta H_R = \sum \Delta H_R(i) = \Delta H_R(1) + \Delta H_R(2) + \dots + \Delta H_R(N)$
- Segundo principio:

$$\Delta S_U = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) \geq 0$$

- Entropía como función de estado para procesos reversibles:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}$$

- Entropías estándar de formación y reacción:

$$\Delta S_R^0 = \sum \Delta S_p^0 - \sum \Delta S_r^0$$

o bien

$$\Delta S_R^0 = \sum_p n_p \Delta S_p^0 - \sum_r n_r \Delta S_r^0$$

- Energía libre de Gibbs (definición y cálculo para una reacción):

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

$$\Delta G_R^0 = \sum_p \Delta G_f^0(p) - \sum_r \Delta G_f^0(r) = \sum_p n_p \Delta G_f^0(p) - \sum_r n_r \Delta G_f^0(r)$$

- Tercer principio:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0J/K$$