

# TEMA 4: TERMOQUÍMICA (resumen)

1. Introducción a la termodinámica. Sistemas termodinámicos. Variables termodinámicas.
2. Primer principio de termodinámica.
3. Concepto de entalpía.
4. Entalpía de reacción. Entalpía de formación. Entalpía de enlace. Cálculo de entalpías de reacción a partir de las entalpías de formación y de las entalpías de enlace.
5. Ley de Hess.
6. Segundo principio de termodinámica. Concepto de entropía. Entropía y desorden.
7. Energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas.

## 1.- INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA. SISTEMAS TERMODINÁMICOS. VARIABLES TERMODINÁMICAS.

La termodinámica estudia la transferencia de energía entre los sistemas físicos y su entorno.

Se distinguen dos formas de intercambio de energía entre el sistema y su entorno:

- Trabajo (W)
- Calor (Q)

Q y W se consideran positivos si entra energía en el sistema

Q y W se consideran negativos si sale energía del sistema

Q > 0 ⇒ calor absorbido por el sistema

W > 0 ⇒ trabajo realizado sobre el sistema

Q < 0 ⇒ calor desprendido por el sistema

W < 0 ⇒ trabajo realizado por el sistema

### DEFINICIONES BÁSICAS:

Sistema químico

Ecuaciones de estado

Variables termodinámicas

Calor

Funciones de estado

Trabajo

Q y W se miden en Julios (también en calorías: 1 J = 0,24 cal ; 1 cal = 4,18 J).

## CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALOR ESPECÍFICO

Si dos cuerpos de sustancias distintas, pero de igual masa se ponen en contacto con el mismo foco calorífico, experimentan incrementos de temperatura diferentes. Se dice que poseen distinta **capacidad calorífica**.

**Capacidad calorífica:** es la cantidad de energía que hay que transferirle caloríficamente a un cuerpo para que su temperatura aumente un kelvin. Su valor depende de la masa del cuerpo y de la sustancia de la que está formado. Se mide en J/K.

**Calor específico:**  $C_e$  una sustancia es la energía que absorbe mediante calor un kilogramo de esta para aumentar 1 K su temperatura. La unidad de calor específico en el sistema internacional es  $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ .

Por lo tanto, la energía que hay que transferir mediante calor, Q, a un cuerpo de masa m para elevar su temperatura desde  $T_i$  hasta  $T_f$  es:

$$Q = mC_e\Delta(T_f - T_i)$$

### CALORES ESPECÍFICOS

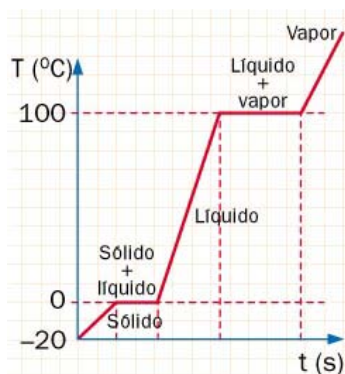
Substancia	$C_e$ ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )	Substancia	$C_e$ ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )
Agua líquida	4180	Cobre	1100
Agua sólida	2132	Aluminio	896
Etanol	2450	Hierro	452
Acetona	2180	Plata	239

Como consecuencia del principio de conservación de la energía, si dos cuerpos intercambian energía mediante calor, la energía cedida por uno de ellos (negativa) es igual a la absorbida por el otro (positiva). Por consiguiente:

$$Q_{absorbido} = -Q_{cedido} \Rightarrow Q_{absorbido} + Q_{cedido} = 0$$

## CALOR ASOCIADO A LOS CAMBIOS DE ESTADO

Durante un cambio de estado, la temperatura de una sustancia pura permanece constante.



La gráfica del aumento de la temperatura con la energía transferida muestra dos tramos donde la temperatura de la sustancia en cuestión permanece constante aunque continúe existiendo transferencia energética, y corresponden a los cambios de estado. El ejemplo de la gráfica corresponde al agua.

La energía  $Q$  que interviene en un cambio de estado depende de las características de la sustancia y de su masa  $m$ .

$$Q_{\text{cambio-de-estado}} = mL$$

$L$  es una constante característica de cada sustancia que se denomina **calor latente de cambio de estado.**

Cada sustancia posee dos constantes diferentes:

- Calor latente de cambio de estado de fusión y de solidificación:  $L_f$ .
- Calor latente de cambio de estado de vaporización y de condensación:  $L_v$ .

## 2.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

### Primer principio de la termodinámica.

La primera ley de la Termodinámica es el principio de conservación de la energía aplicado a un sistema: la energía ni se crea ni se destruye.

- Si el sistema absorbe calor o recibe trabajo del entorno  $\Rightarrow$  Aumenta su energía interna  $U$
- Si el sistema realiza trabajo o cede calor al entorno  $\Rightarrow$  Disminuye su energía interna  $U$

El cambio de energía interna de un sistema  $\Delta U$  es igual a la suma de la energía intercambiada como calor y como trabajo con el entorno:

$$\Delta U = Q + W \quad \text{Primera Ley de la Termodinámica}$$

La energía interna de un sistema es la suma de todas las energías que poseen sus partículas (incluye la energía cinética de traslación, vibración o rotación, la energía potencial, ...). Se representa por  $U$ . Se mide en  $\text{KJ} / \text{mol}$ .

No se puede conocer el valor concreto de  $U$ , pero sí sus  $\Delta U$  en las reacciones químicas. La  $\Delta U$  es un función de estado.

En la mayor parte de las reacciones químicas existe un trabajo de expansión (negativo) o de compresión (positivo). En el caso de un gas cerrado en un cilindro con un émbolo móvil, el trabajo de expansión será:

$$W = - F \Delta l$$

por lo que la expresión del primer principio se transforma en:  $\Delta U = Q + W = Q - F \Delta l$

Si ahora tenemos en cuenta que la presión es fuerza por unidad de superficie, despejando la fuerza:

$$\Delta U = Q + W = Q - F \Delta l = - P S \Delta l \Rightarrow \Delta U = Q - P \Delta V$$

### Calor de reacción a P constante y a V constante.

Cuando un sistema experimenta un cambio de volumen  $\Delta V$ , intercambia energía mediante trabajo con su entorno

#### a) Procesos a volumen constante

Si  $V = \text{cte} \Rightarrow W = P \Delta V = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_v \Rightarrow$  En un proceso a volumen constante, la variación de energía interna  $\Delta U$  se debe sólo a la energía intercambiada mediante calor con el entorno.

Es decir:

- Si el sistema absorbe calor, la energía interna aumenta
- Si el sistema desprende calor, la energía interna disminuye

#### b) Procesos a presión constante

Los encontraremos en la mayor parte de las reacciones, ya que en los laboratorios y en la industria se acostumbra a trabajar a presión atmosférica.

$$\text{Si } P = \text{cte} \quad W = - F \Delta x = - P S \Delta x = - P \Delta V$$

- Expansión  $\Delta V > 0$  y  $W < 0$  Trabajo realizado por el sistema
- Compresión  $\Delta V < 0$  y  $W > 0$  Trabajo realizado sobre el sistema

$$\Delta U = Q_p - P \Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + P \Delta V = U - U_0 + P V - P V_0 = U + P V - (U_0 + P V_0) = H - H_0$$

donde H es ENTALPÍA ( $H = U + P V$ )

### 3.- CONCEPTO DE ENTALPÍA.

La entalpía es una magnitud física, con unidades de energía, que se define como:  $H = U + P V$

Variación de entalpía a presión constante:  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V = Q + W + P \Delta V = Q - P \Delta V + P \Delta V = Q$

$\Rightarrow$  En un proceso a presión constante, la variación de entalpía del sistema es igual a la energía intercambiada mediante calor.  $\Delta H = Q_p$

Diagramas entálpicos (ver punto 4)

#### Relación entre el calor a volumen constante y a presión constante

Calor a presión constante  
 $\Delta H = Q_p$

Calor a volumen constante  
 $\Delta U = Q_v$

Como  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V \Rightarrow Q_p = Q_v + P \Delta V$

- En las reacciones en las que todas las sustancias que intervienen son líquidos o sólidos, las variaciones de volumen son despreciables, por lo que:  $\Delta H = \Delta U \Rightarrow Q_p = Q_v$
- En las reacciones en las que intervienen gases, las variaciones de volumen pueden ser considerables y hay que evaluarlas. Suponiendo que los gases se comportan como gases ideales y que la temperatura tiene un valor determinado:

$$P \Delta V = \Delta n R T \Rightarrow Q_p = Q_v + P \Delta V \Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta n R T \Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta n R T$$

Es decir:

- Si en la reacción aumenta el número de moles ( $\Delta n > 0$ )  $\Rightarrow Q_p > Q_v$
- Si en la reacción disminuye el número de moles ( $\Delta n < 0$ )  $\Rightarrow Q_p < Q_v$
- Si en la reacción no varía el número de moles ( $\Delta n = 0$ )  $\Rightarrow Q_p = Q_v$

### 4.- ENTALPÍA DE REACCIÓN. ENTALPÍA DE FORMACIÓN. ENTALPÍA DE ENLACE. CALCULO DE ENTALPÍAS DE REACCIÓN A PARTIR DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN Y DE LAS ENTALPÍAS DE ENLACE.

#### Entalpía de reacción.

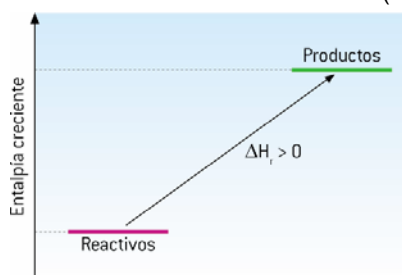
La diferencia entre la entalpía de los productos de una reacción,  $H_{\text{productos}}$ , y la de los reactivos,  $H_{\text{reactivos}}$ , se denomina entalpía de reacción,  $\Delta H_r$  o  $\Delta H$ .

$$\Delta H_r = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$$

Si  $P = \text{cte} \Rightarrow$  el calor intercambiado con el entorno, llamado **calor de reacción**, es igual a la entalpía de la reacción  $\Delta H$

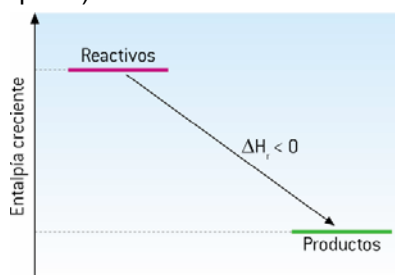
$$\Delta H = Q_p$$

(diagramas entálpicos)



Reacción endotérmica  $Q = \Delta H_r > 0$

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



Reacción exotérmica  $Q = \Delta H_r < 0$

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

### Variación de la entalpía estándar.

La variación de entalpía se denomina estándar  $\Delta H_r^\circ$  si la presión es de 1 atm .

$$\Delta H_r^\circ = \sum H_{\text{productos, 1 atm}} - \sum H_{\text{reactivos, 1 atm}}$$

### Entalpía de formación

La entalpía estándar (molar) de formación de un compuesto  $\Delta H_f^\circ$ , es igual al cambio de entalpía de la reacción en la que se forma 1 mol de ese compuesto a la presión constante de 1 atm y una temperatura fija de 25 °C, a partir de los elementos que lo componen en sus estados estables a esa presión y temperatura. También se denomina calor de formación.

El cambio de entalpía estándar,  $\Delta H_r^\circ$ , para una reacción es igual a la suma de las entalpías estándar de formación de los productos menos la suma de las entalpías estándar de formación de los reactivos.

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$$

$\Delta H_f^\circ = 0$  para las especies elementales en su estado estable

Para una reacción química:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  se cumple que:

$$\Delta H_r^\circ = c \Delta H_f^\circ C + d \Delta H_f^\circ D - (a \Delta H_f^\circ A + b \Delta H_f^\circ B)$$

Ejemplo de cálculo de la variación de la entalpía estándar:

Dadas las entalpías estándar de formación:  $\Delta H_f^\circ \text{PCl}_3(\text{l}) = -317,7 \text{ kJ}$   $\Delta H_f^\circ \text{PCl}_5(\text{s}) = -454,8 \text{ kJ}$ ; calcula el cambio de entalpía estándar  $\Delta H_r^\circ$  para la reacción  $\text{PCl}_3(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{s})$

$\text{Cl}_2(\text{g})$  es la forma estable del cloro a 1 atm  $\Rightarrow \Delta H_f^\circ \text{Cl}_2(\text{g}) = 0$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ \text{PCl}_5(\text{s}) - [\Delta H_f^\circ \text{PCl}_3(\text{l}) + \Delta H_f^\circ \text{Cl}_2(\text{g})] = -454,8 - [-317,7 + 0] = -137,1 \text{ kJ}$$

### Energía de enlace

La energía de un enlace químico es la entalpía ( $\Delta H$ ) de la reacción en la que se rompe un mol de dichos enlaces en estado gaseoso. También se denomina entalpía de enlace, pues  $P = \text{cte}$

La entalpía de una reacción con gases se puede calcular a partir de las energías de enlace:

$$\Delta H_r = \sum E \text{ enlaces rotos} - \sum E \text{ enlaces formados}$$

$\Delta H_r > 0 \Rightarrow$  Los enlaces que hay que romper son más fuertes que los que se forman  $\Rightarrow$  endotérmica

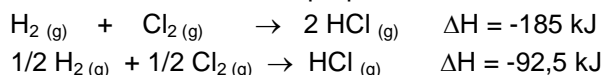
$\Delta H_r < 0 \Rightarrow$  Los enlaces que hay que romper son más débiles que los que se forman  $\Rightarrow$  exotérmica

## 5.- LEY DE HESS. REGLAS DE LA TERMODINÁMICA.

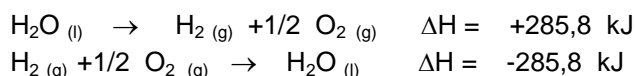
**Primera regla:** El valor  $\Delta H$  para una reacción que se realiza a una temperatura y una presión establecidas es siempre el mismo e independiente de que la reacción ocurra en uno o en varios pasos (**1ª Ley de Hess**)

$$\text{Ecuación dada} = \text{ecuación (1)} + \text{ecuación (2)} + \dots \Rightarrow \Delta H = \Delta H(1) + \Delta H(2) + \dots$$

**Segunda regla:** El valor de  $\Delta H$  es directamente proporcional a la cantidad de reactivo o producto



**Tercera regla:** Los valores de  $\Delta H$  para dos reacciones inversas son iguales en magnitud pero de signo opuesto.



## 6.- SEGUNDO PRINCIPIO DE TERMODINÁMICA. CONCEPTO DE ENTROPIA, ENTROPIA Y DESORDEN.

### Desorden y entropía.

Los fenómenos en los que las cosas se desordenan son más probables que aquellos que entrañan una ordenación. El cambio espontáneo de una disposición ordenada a otra desordenada es consecuencia de las leyes de la probabilidad.

Al arrojar ladrillos al aire la probabilidad de que caigan ordenados formando un muro es muy pequeña. Es más probable que los ladrillos caigan desordenados.

Si echamos moléculas de agua en un vaso no se colocarán de forma ordenada para formar un sólido.

### Entropía.

La **entropía S** es una magnitud que **mide el grado de desorden.**

- Es una función de estado de un sistema físico o químico  $\Rightarrow$  Su variación en cualquier transformación sólo depende de los estados inicial y final.
- Para una reacción química :  $\Delta S_r = \Sigma S \text{ productos} - \Sigma S \text{ reactivos}$
- $S^\circ$  representa la entropía estándar de una sustancia a 1 atm.

La entropía de un gas es mucho mayor que la de un líquido o sólido  $\Rightarrow S \text{ sólido} < S \text{ líquido} \ll S \text{ gas}$

### Segunda ley de la termodinámica

Relaciona la espontaneidad de un proceso y el aumento de desorden: En un proceso espontáneo hay un incremento neto de entropía total del universo, que comprende tanto al sistema considerado como al entorno.

$$\Delta S \text{ total} = (\Delta S \text{ sistema} + \Delta S \text{ entorno}) > 0$$

Una reacción es espontánea si  $\Delta S \text{ total} > 0$

## 7.- ENERGÍA LIBRE Y ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

### Energía libre de Gibbs

La **energía libre de Gibbs, G**, permite evaluar la espontaneidad de un proceso sin tener en cuenta la variación de entropía del entorno.

Se define como:  $G = H - TS$  donde: T = temperatura absoluta, H= entalpía, S = entropía

- Es una función de estado que sólo depende de los estados inicial y final del sistema
- Cuando un sistema experimenta un cambio a temperatura y presión constantes se puede determinar la espontaneidad del proceso evaluando el cambio de G sin preocuparse del cambio de esa magnitud para el entorno

Para una reacción química :  $\Delta G_r = \Sigma G \text{ productos} - \Sigma G \text{ reactivos}$

Si P y T con constantes:  $\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$

Si  $\Delta G_r < 0$  la reacción es espontánea

Si  $\Delta G_r > 0$  la reacción inversa es espontánea.

Si  $\Delta G_r = 0$  el sistema está en equilibrio

### Energía libre y tipos de reacciones.

a) Reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ) con aumento de desorden ( $\Delta S > 0$ )

$\Delta H < 0$        $-T \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  a cualquier temperatura  
 $\Rightarrow$  Reacción siempre espontánea

b) Reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) con aumento de desorden ( $\Delta S > 0$ )

$\Delta H > 0$        $-T \Delta S < 0$   
 $\Rightarrow$  Reacción espontánea a temperaturas altas

c) Reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ) con aumento de orden ( $\Delta S < 0$ )

$\Delta H < 0$        $-T \Delta S > 0$   
 $\Rightarrow$  Reacciones espontáneas a temperaturas bajas

d) Reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) con aumento de orden ( $\Delta S < 0$ )

$\Delta H > 0$        $-T \Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G > 0$  siempre  
 $\Rightarrow$  Reacciones no espontáneas

I $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ Espontáneas a todas las temperaturas	II $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ Espontáneas a temperaturas altas
III $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ Espontáneas a temperaturas bajas	IV $\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ No espontáneas

	$\Delta H$ (exo o endo)	$\Delta S$ (orden / desorden)	$\Delta G$ (espontaneidad)
Menor de cero	Exotérmica	Disminuye el desorden	Espontánea
Mayor de cero	Endotérmica	Aumenta el desorden	No espontánea