



Termoquímica

Tema 3

Termoquímica: definiciones y conceptos básicos

- Estudia los cambios de calor que se producen en las reacciones químicas
- **Calor:** Transferencia de **energía térmica** entre dos cuerpos que están a distinta temperatura



Naturaleza y tipos de energía

- ¿Qué es la **energía**?

Capacidad de realizar un trabajo ($w = F \times d$)

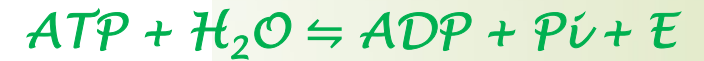
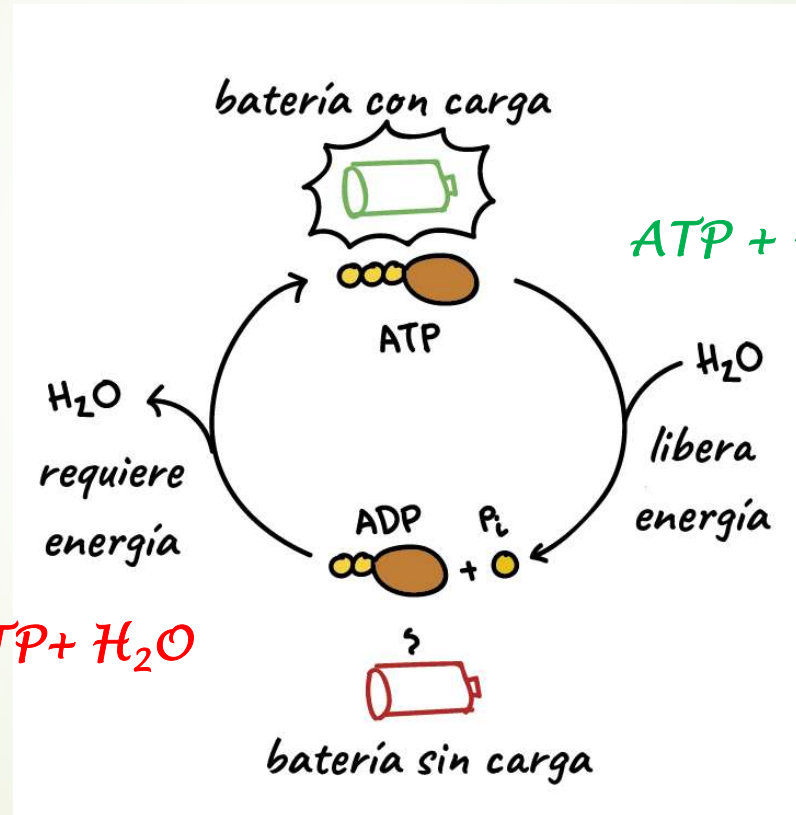
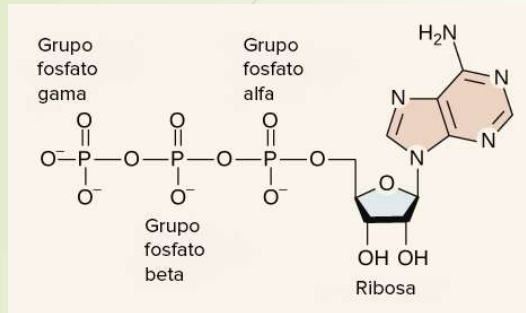
- Tipos de energía:

- **Energía radiante:** energía solar (calor, fotosíntesis)
- **Energía térmica:** asociada al movimiento aleatorio de los átomos o moléculas
- **Energía química:** energía almacenada en los enlaces químicos de las sustancias
- **Energía cinética:** energía que posee un cuerpo en movimiento
- **Energía potencial:** energía que posee un objeto en función de su posición

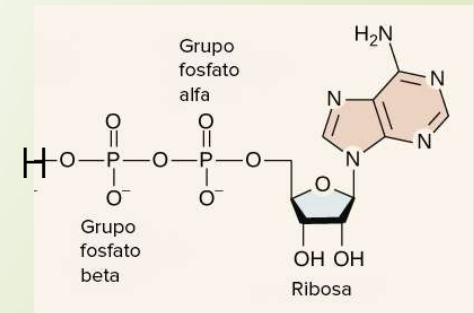
Pueden convertirse unos en otros (ATP en energía cinética; energía radiante en energía química)

Naturaleza y tipos de energía

trifosfato de adenosina,



Adenosin-difosfato



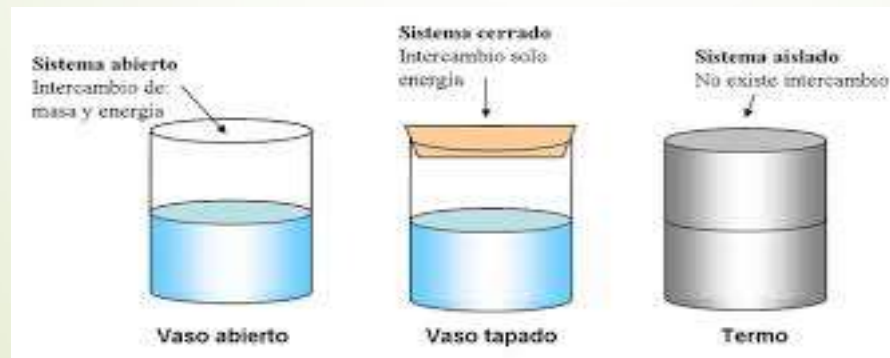
Cambios de energía

- ¿Cómo estudiamos los cambios de energía en una reacción química?

Definir el **sistema** que estudiamos (parte del universo que nos interesa) y los **alrededores** (resto del universo que rodea al sistema)

- Tipos de sistemas:

- **Sistema abierto:** intercambia materia y energía con los alrededores
- **Sistema cerrado:** intercambia energía pero no materia con los alrededores
- **Sistema aislado:** no intercambia ni materia ni energía con los alrededores



Cambios de energía

- El **estado de un sistema** viene definido por el valor de sus propiedades macroscópicas más importantes, como: *composición, energía, temperatura, presión o volumen*.
- P , V , T y E son **funciones de estado**: dependen **únicamente del estado del sistema**, y no de cómo se ha alcanzado éste.



Cambios de energía

- Así como P, V y T pueden medirse con cierta facilidad, es más complicado conocer la **energía total** de un sistema, que denominamos **Energía interna** (E o U) y que engloba todas las formas de energía que contiene ese sistema (química, térmica...)
- Ley de conservación de la energía:** la **energía total** del universo permanece **constante**, la energía que pierde el sistema la ganan los alrededores y viceversa.

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{alrededores}} = 0$$



Reacción **exotérmica** (sistema transfiere energía a los alrededores)



Reacción **endotérmica** (sistema recibe energía de los alrededores)

Calor y trabajo

- Son los **medios** más frecuentes de que un sistema **intercambie energía** con su entorno (alrededores), y existen solamente **durante** una **transformación**
- Si nuestro sistema cambia de un estado inicial a un estado final, la variación de energía interna sería:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} \quad (E \text{ es función de estado})$$

- El ΔE se realizaría en forma de calor y trabajo: **$\Delta E = q + w$**
 - Calor ganado por el sistema: +
 - Calor cedido por el sistema: -
 - Trabajo realizado por el sistema: -
 - Trabajo recibido por el sistema: +

q = transferencia de E térmica

$w = F \times d = P \times V$ (expansión de gas)

Calor de reacción: Entalpía

Reacción química: Reactivos (estado 1 sistema) → Productos (estado 2 del sistema)

$$\Delta E = q + w$$

→ $w = F \times d$



P interna = 2 atm



P interna = 1 atm

P externa (cte) = P

$$P = F/S \quad F = P \times S$$

$$W = P \times S \times d = P \cdot V$$

$$W = PV_2 - PV_1 = P \Delta V$$

Teniendo en cuenta el criterio de signos:

Trabajo de expansión: realizado por el sistema, luego: signo -

$$W = - P \times \Delta V$$

Calor de reacción: Entalpía

Reacción química: Reactivos (estado 1 sistema) $\rightarrow$ Productos (estado 2 del sistema)

$$\Delta E = q + w = q - P (V_2 - V_1) = q - P \Delta V$$

► **A volumen constante:** $w = 0$ $\Delta E = q + 0$ **$\Delta E = q$ (calor de reacción a V cte)**
(Calorímetro)

► **A presión constante:** la mayor parte de las reacciones transcurren a P atmosférica
Entalpía: $H = E + PV$ $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$ (función de estado)

$$\Delta E = q + w = q - P \Delta V$$

$$\Delta E = \Delta H - P \Delta V$$

$$\Delta H - P \Delta V = q - P \Delta V$$

$\Delta H = q$ (calor de reacción a P cte)

Entalpía: propiedades

- Para una reacción química (P cte):

$$R \rightarrow P \quad \Delta H = H \text{ productos} - H \text{ reactivos}$$

$\Delta H > 0$ q ganado por el sistema: **R. endotérmica**

$\Delta H < 0$ q cedido por el sistema: **R. exotérmica**

- Es una **función de estado**
- Es una **propiedad extensiva** (cal/mol o julios/mol)
- ΔH de una reacción es igual, pero de signo contrario, a la de su reacción inversa
($\Delta H R \rightarrow P = - \Delta H P \rightarrow R$)
- El cambio de entalpía en una reacción **depende del estado físico** de R y P. Si no se especifica, R y P en su forma más estable a 25° C.

Entalpía: Ley de Hess

- Para una reacción química (P cte):



¿Cómo medimos H para P y R?

- Definir un “punto de referencia” para H, medir ΔH :

ΔH_f^0 = entalpía estándar de formación

- Es la entalpía de formación de un mol de un elemento o compuesto en condiciones estándar (1 atmósfera) y a 25° C (por ser la T más frecuente a la que se determina)
- **$\Delta H_f^0 = 0$** para cualquier elemento en su forma más estable (a 1 atm y 25° C)
- **$\Delta H^0 \text{ reacción} = \sum n \Delta H_f^0 \text{ productos} - \sum m \Delta H_f^0 \text{ reactivos}$**

TABLA D.2 Propiedades termodinámicas de las sustancias a 298,15 K*. Las sustancias están a 1 bar de presión. Los solutos de disoluciones acuosas tienen actividad unidad (aproximadamente concentración 1 M). Los datos de iones en disolución acuosa son relativos a valores cero para ΔH_f° , ΔG_f° y S° del H^+ .

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f° , kJ mol ⁻¹	ΔG_f° , kJ mol ⁻¹	S° , J mol ⁻¹ K ⁻¹
Aluminio			
Al(s)	0	0	28,33
Al ³⁺ (aq)	-531	-485	-321,7
AlCl ₃ (s)	-704,2	-628,8	110,7
Al ₂ Cl ₆ (g)	-1291	-1220	490
AlF ₃ (s)	-1504	-1425	66,44
Al ₂ O ₃ (sólido α)	-1676	-1582	50,92
Al(OH) ₃ (s)	-1276	—	—
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3441	-3100	239
Azufre			
S(g)	278,8	238,3	167,8
S(rómbico)	0	0	31,80
S ₈ (g)	102,3	49,63	431,0
S ₂ Cl ₂ (g)	-18,4	-31,8	331,5
SF ₆ (g)	-1209	-1105	291,8

Entalpía: Ley de Hess

➤ Para obtener ΔH_f^0 :

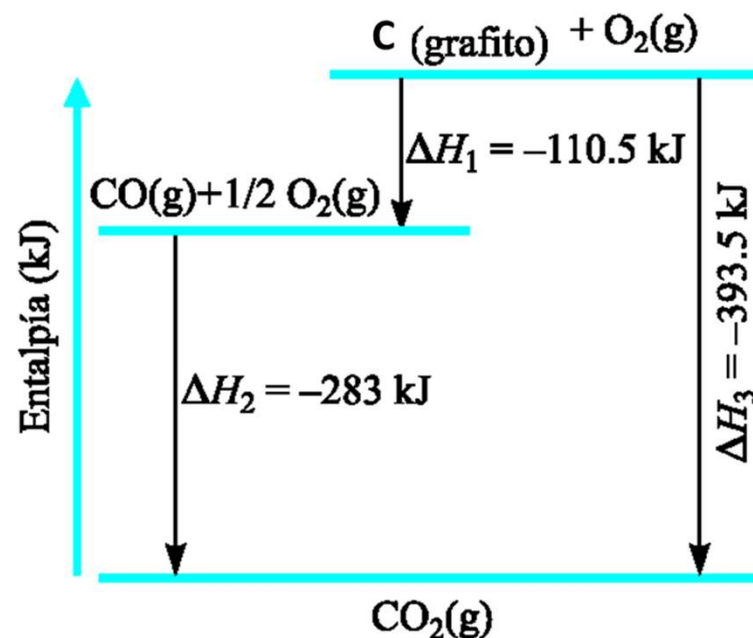


$$\Delta H \text{ reacción} = \Delta H_f^0 \text{ CO}_2(\text{g}) - \Delta H_f^0 \text{ C(graf)} - \Delta H_f^0 \text{ O}_2(\text{gas})$$

$$-393,5 = \Delta H_f^0 \text{ CO}_2(\text{g}) - 0 - 0 \quad \Delta H_f^0 \text{ CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

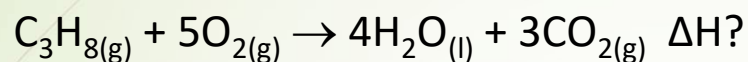
➤ **Ley de Hess:** El cambio de entalpía de una reacción es el mismo independientemente de si ésta transcurre en una o varias etapas

$$\Delta H \text{ reacción} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

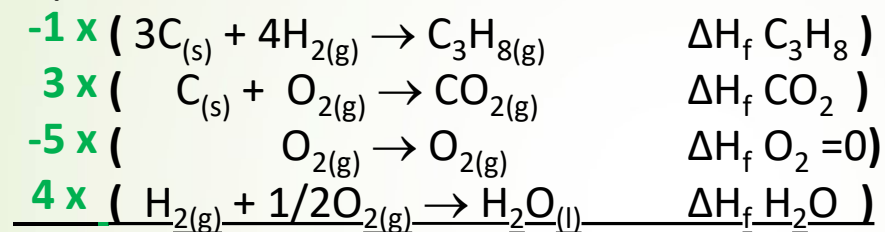


Ejemplo aplicación Ley de Hess

Calcular la ΔH para la combustión del propano:



A partir de los calores de formación de reactivos y productos:



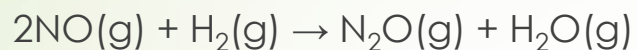
$$\Delta H = 3x\Delta H_f \text{CO}_2 + 4x\Delta H_f \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f \text{C}_3\text{H}_8 - 5x\Delta H_f \text{O}_2$$

$$\Delta H = 3(-395,5) + 4(-285,8) - (-103,8) - 5(0) = -2219 \text{ kJ}$$

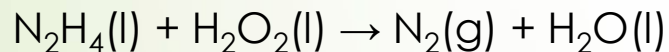


Problemas

3.1 b) Calcula ΔH° para cada reacción a partir de los respectivos ΔH°_f , según la ley de Hess:



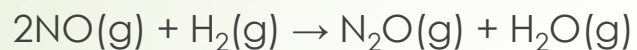
3.4. Determina la variación de entalpía estándar de la reacción (no ajustada):



a partir de los siguientes datos: $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta H^\circ = -622,2 \text{ kJ}$ y los calores de formación del agua y del agua oxigenada.

Problemas

3.1 b) Calcula ΔH° para cada reacción a partir de los respectivos ΔH_f° , según la ley de Hess:



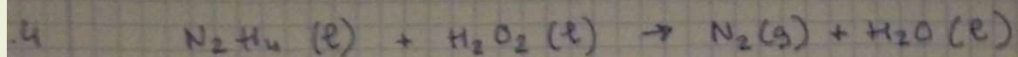
$\Delta H^\circ ?$

$$2 \text{ NO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$$

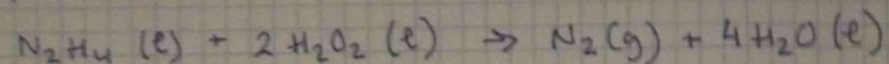
ΔH_f°	90,33	0	81,72	-241,82
--------------------	-------	---	-------	---------

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ N}_2\text{O (g)} + \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O (g)} - \Delta H_f^\circ \text{ H}_2 \text{ (g)} -$$
$$- 2\Delta H_f^\circ \text{ NO (g)}$$
$$\Delta H_r = 81,72 - 241,82 - 0 - 90,33 \times 2 = -340,76 \text{ kJ}$$

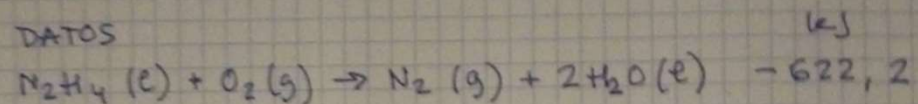
1º ajustar 2º buscar datos (ojo estado físico)
3º Ley de Hess (ojo n° moles)



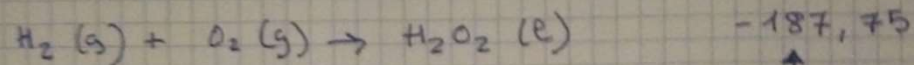
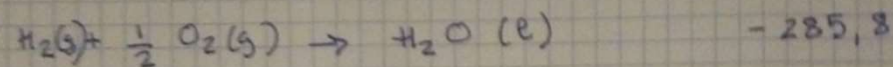
1° ajustar reacción



2° DATOS

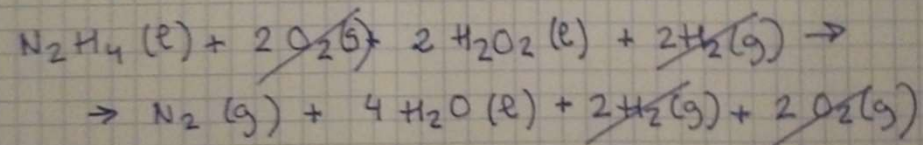
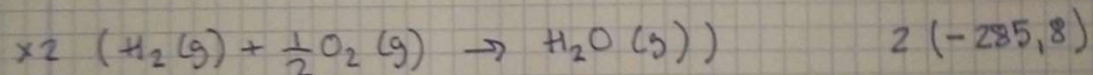
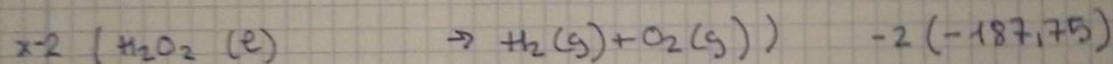
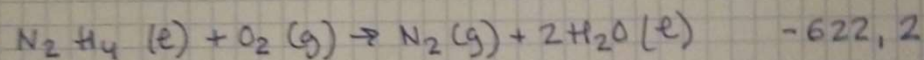


-622,2



↳ Buscar en tablas

3° Combinar las ecuaciones



$$\Delta H_r = -622,2 - 2 (-187,75) + 2 (-285,8) =$$

Respuesta
correcta: -818,3 KJ

Esponaneidad. Entropía.

- **Proceso espontáneo:** es aquel que ocurre por si solo en unas determinadas condiciones, sin necesidad de una acción externa
- **Proceso no espontáneo:** aquél que no se da sin que se realice una acción externa



Esponaneidad. Entropía.

■ Proceso espontáneo:

- Endotérmico: $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ $\Delta H^0 = 6,01 \text{ KJ/mol}$
- Exotérmico: $\text{H}^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ $\Delta H^0 = - 56 \text{ KJ/mol}$

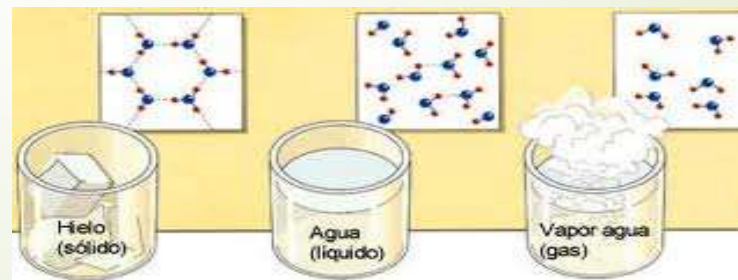
¿Cómo predecimos la espontaneidad de un proceso?

- **Entropía (S):** Medida del grado de dispersión de la energía en un sistema entre las diferentes posibilidades en que el sistema puede contener la energía (desorden)

$$S = k \ln W \quad (\text{Boltzman, 1868})$$

W: nº de microestados (diferentes posibilidades de “organización” del sistema), a mayor W mayor desorden

S es una función de estado



Esponaneidad. Entropía.

- **Segunda ley de la Termodinámica:** La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso en equilibrio.

Para un proceso espontáneo, por tanto: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} > 0$

- ¿Cómo calculamos ΔS reacción?

$$\Delta S^0_{\text{reacción}} = \sum n S^0_{\text{productos}} - \sum m S^0_{\text{reactivos}}$$

- **Tercera ley de la Termodinámica:** La entropía de una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto (0 K) es cero. ($S = k \ln W$, $W = 1$, $S = 0$)
- Esto establece un punto de referencia en la escala de entropía, lo que nos permite calcular los valores de entropía (Tablas)

Esponaneidad. Entropía. Energía libre de Gibbs

Para un proceso espontáneo, por tanto: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} > 0$

ΔS_{sist} : calculamos a partir de los valores tabulados

► ¿Cómo calculamos $\Delta S_{\text{alrededores}}$?

R. exotérmica: Q transferido a los alrededores $\uparrow$ movimiento molecular, $\uparrow$ desorden

¿cuánto? $\Delta S_{\text{alr}} = \text{cte } 1 * (-\Delta H_{\text{reacción}})$

pero también depende de la T de los alrededores: $\Delta S_{\text{alr}} = -\frac{\Delta H}{T}$

► **Energía libre de Gibbs: $G = H - T S$**

► G es también una función de estado, reúne los términos H y S del sistema y permite predecir la espontaneidad de la reacción

Esponaneidad. Entropía. Energía libre de Gibbs

- **Energía libre de Gibbs: $G = H - T S$**

- G es también una función de estado, reúne los términos H y S del sistema y permite predecir la espontaneidad de la reacción

- $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
 $\Delta G < 0$ El sistema libera energía, reacción espontánea
 $\Delta G > 0$ El sistema recibe energía, reacción no espontánea
 $\Delta G = 0$ El sistema está en equilibrio

- **$\Delta G^0 \text{ reacción} = \sum n \Delta G_f^0 \text{ productos} - \sum m \Delta G_f^0 \text{ reactivos}$**

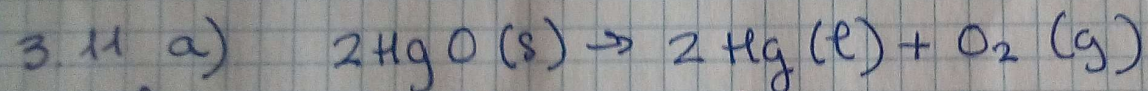
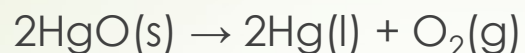
- **$\Delta G_f^0 = 0$** para los elementos en su forma alotrópica más estable a 1 atmósfera y 25° C

Efecto de la temperatura sobre la espontaneidad de las reacciones.

<u>ΔH</u>	<u>ΔS</u>	<u>$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$</u>	Espontaneidad
-	+	Siempre -	Espontánea a cualquier T
+	-	Siempre +	No espontánea a ninguna T
+	+	+ ($T < T_{eq}$)	No espontánea
		- ($T > T_{eq}$)	Espontánea
-	-	- ($T < T_{eq}$)	Espontánea
		+ ($T > T_{eq}$)	No espontánea

Problemas

3.11 a) Determina a qué temperatura es espontánea la reacción:



ΔH_f°

-90,77

0

0

S°

70,85

76,48

205,05

$$\Delta H_r^\circ = 0 \cdot 2 + 0 - 2(-90,77) = 181,54 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\circ = 205,05 + 2 \cdot 76,48 - 2 \cdot 70,85 = 216,31 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_r^\circ = 181,54 - T(216,31 \times 10^{-3}) = 0$$

$$T = 839,26 \text{ K}$$

Espontánea a $T > 839,26 \text{ K}$