

## 1

# Termoquímica

*Termodinámica* es la parte de la física que estudia los intercambios de calor y trabajo que acompañan a los procesos fisicoquímicos. Si estos son reacciones químicas, la parte de ciencia que los estudia se llama *termoquímica*.

*Sistema termodinámico*: porción del universo que se toma para su estudio.

*Entorno*: la porción del universo que no constituye el sistema (resto del universo).

$$\text{SISTEMA} + \text{ENTORNO} = \text{UNIVERSO}$$

Sistema y entorno pueden interactuar entre sí intercambiando materia y energía.

## 1

# Termoquímica

- Sistema *abierto*: intercambia materia y energía.
- Sistema *cerrado*: intercambia energía pero no materia.
- Sistema *aislado*: no intercambia ni materia ni energía.

*Fase* es la región de un sistema que presenta una composición y propiedades homogéneas. Según esto:

- Sistemas *homogéneos*: constan de una sola fase (como una reacción donde todos los componentes sean gases).
- Sistemas *heterogéneos*: constan de más de una fase (la descomposición del carbonato cálcico).

## 1

# Termoquímica

La descripción del estado de un sistema implica conocer el valor de sus propiedades (composición, presión, densidad, temperatura,...). A cada una de estas propiedades o características del sistema se le llama *variable termodinámica*.

- Variables *extensivas*: dependen de la cantidad de materia (masa, volumen...)
- Variables *intensivas*: no dependen de la cantidad de materia (densidad, concentración...)

## 1

# Termoquímica

Variables o *funciones de estado*: dependen sólo del estado del sistema y no del proceso experimentado para alcanzar ese estado.

*Transformación* o *proceso* termodinámico: variación en el estado de un sistema; el sistema cambia, pasando de un estado inicial a un estado final.

- Procesos *reversibles*: transcurren a través de múltiples estados de equilibrio.
- Procesos *irreversibles*: transcurren en un sentido único.

- Procesos *isotérmicos*: se mantiene constante la *temperatura*.
- Procesos *isobáricos*: se mantiene constante la *presión*.
- Procesos *isocóricos*: se mantiene constante el *volumen*.
- Procesos *adiabáticos*: transcurren sin intercambio de calor.

## 1

# Termoquímica

En un proceso termodinámico, el sistema puede intercambiar *calor*,  $Q$ , con el entorno, de forma que:

- el sistema modifica su temperatura:  $Q = m C_e \Delta T$

- el sistema cambia de estado:  $Q = m L_f$   
 $Q = m L_v$

Donde

$C_e$  es el calor específico de la sustancia. (J/kg·K)

$L_f$  es el calor latente de fusión. (J/kg)

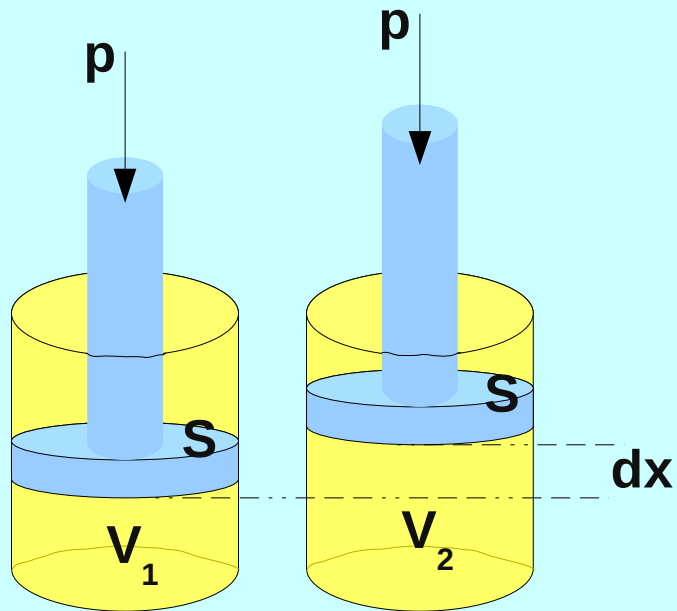
$L_v$  es el calor latente de vaporización. (J/kg)

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

## 1

# Termoquímica

Cuando intervienen gases, se pueden producir cambios en la presión y en el volumen. El *trabajo* de expansión originado en un sistema gaseoso se calcula en función de las variables presión y volumen. (El trabajo es negativo porque lo realiza el sistema a costa de su propia energía).



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

$$dW = -F dx = -p S dx = -p dV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

## 1

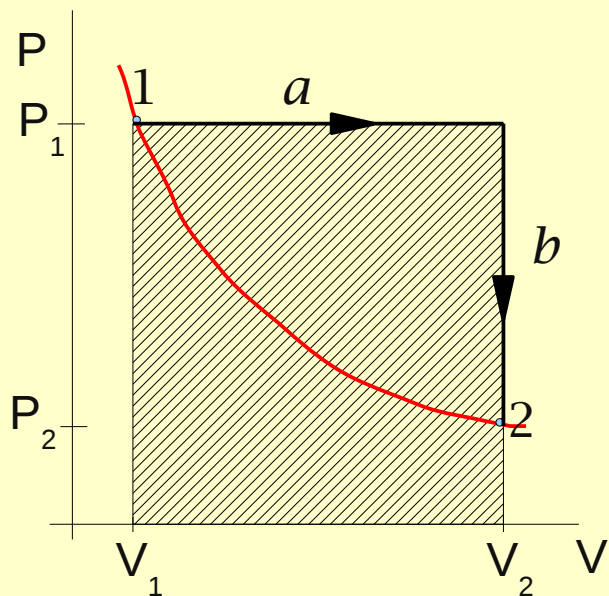
# Termoquímica

Proceso	Condición	Trabajo (W)
<i>Isocórico</i>	$V = \text{cte}$	$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$
<i>Isobárico</i>	$p = \text{cte}$	$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1)$
<i>Isotérmico</i>	$T = \text{cte}$	$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV =$ $-nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

## 1

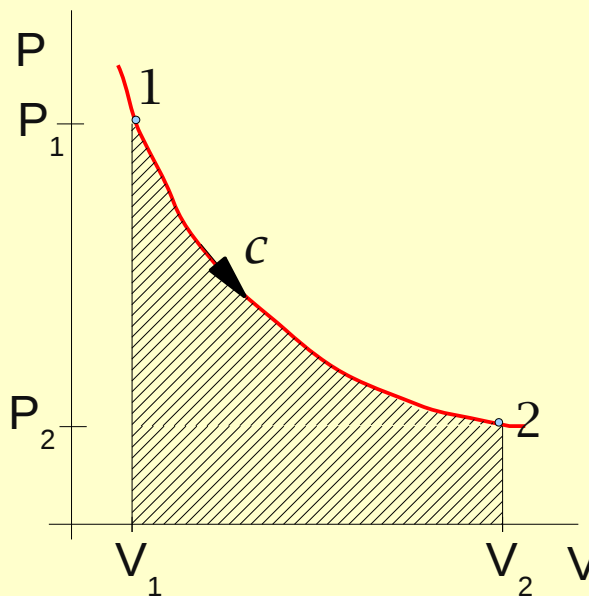
# Termoquímica

El trabajo *no* es una función de estado

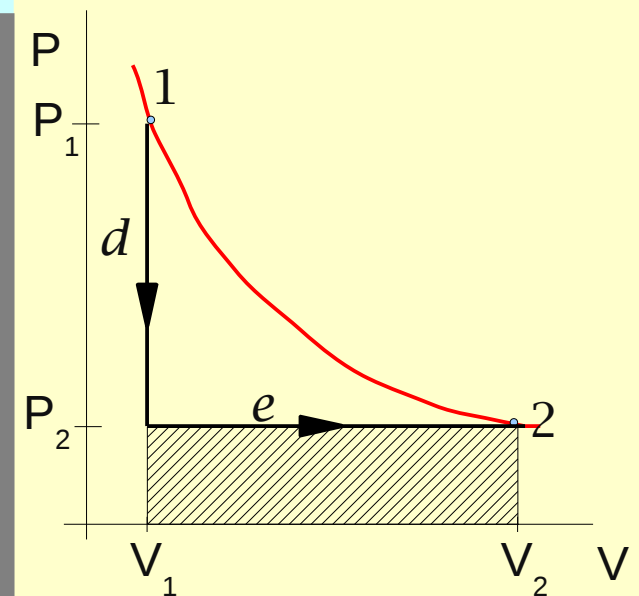


*a*: expansión a  $p$  cte.

*b*: disminución de  $p$  a  $V$  cte.



*c*: expansión isotérmica.



*d*: disminución de  $p$  a  $V$  cte.

*e*: expansión a  $p$  cte.



## 1

# Termoquímica

## *Primer principio de la Termodinámica*

*Energía interna:* suma de las energías de todas las partículas que forman el sistema. Es una función de estado extensiva. Se representa por la letra  $U$  y como toda energía se mide en julios (J).

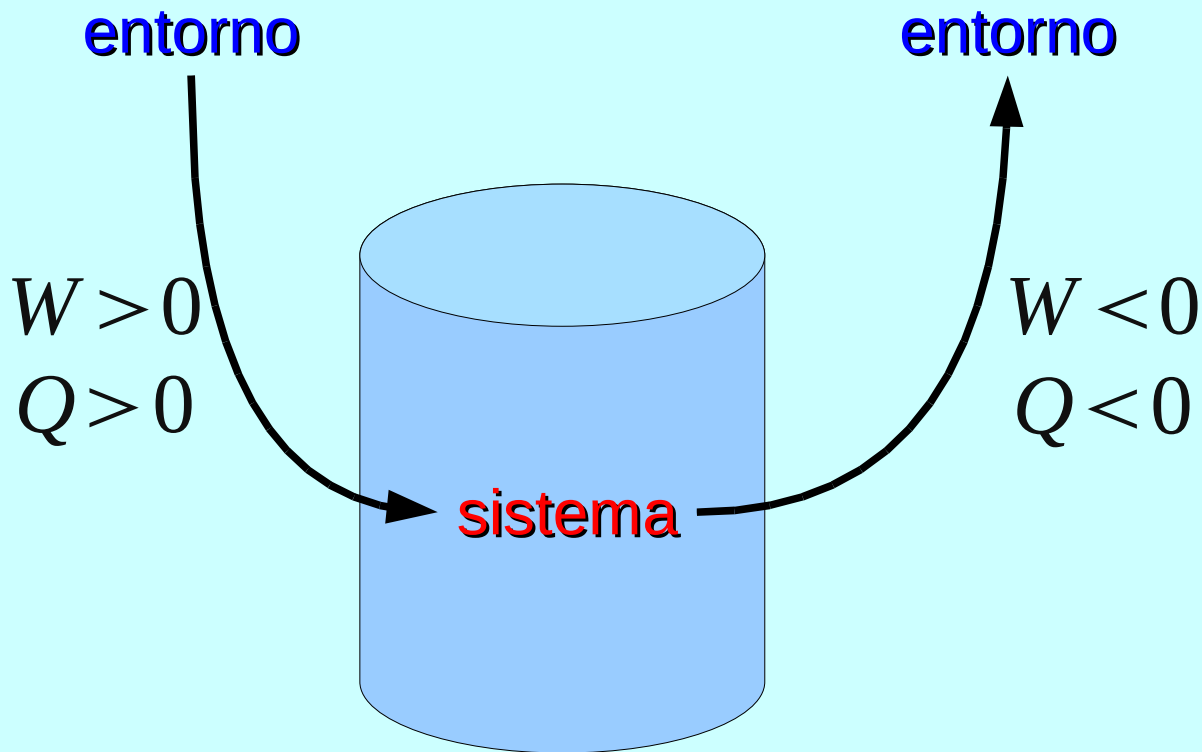
Por su propia definición es imposible determinar la energía interna de un sistema en un estado dado pero sí se puede medir la variación que experimenta cuando el sistema sufre una transformación de un estado a otro.

- Cuando un sistema cambia de estado, la variación que experimenta su energía interna es igual a la suma de calor y trabajo intercambiados con el entorno.
- La energía no se puede crear ni destruir, sólo se puede transformar.
- La energía total de un sistema aislado se conserva.

## 1

# Termoquímica

## *Primer principio de la Termodinámica*



1<sup>er</sup> principio

$$\Delta U = Q + W$$

## 1

# Termoquímica

$$\Delta U = Q + W$$

Proceso	Condición	( $\Delta U$ )
<i>Isocórico</i>	$V = \text{cte}$	$\Delta U = Q_V$
<i>Isobárico</i>	$p = \text{cte}$	$\Delta U = Q_p - p(V_2 - V_1)$
<i>Isotérmico</i>	$T = \text{cte}$	$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$
<i>Adiabático</i>	$Q = 0$	$\Delta U = W$

## 1

# Termoquímica

## *Primer principio de la Termodinámica*

**Entalpía:** Es una función de estado extensiva, definida a partir de la energía interna. Se representa por la letra  $H$ .

$$H = U + pV$$

La mayoría de los procesos químicos transcurren a presión constante (la atmosférica) ya que se realizan en recipientes abiertos. En ese caso

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p \qquad H_2 - H_1 = Q_p$$

$$\Delta H = Q_p$$

La variación de entalpía de un sistema representa el calor intercambiado con el entorno en los procesos que se realizan a presión constante.

## 1

# Termoquímica

## *Primer principio de la Termodinámica*

Calores de reacción a presión y volumen constante:

$$H = U + pV \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Para una reacción entre gases a presión constante:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

Considerando comportamiento ideal:

$$p \Delta V = \Delta n RT \quad \text{y, por tanto:} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

$$Q_p = Q_V + \Delta n RT$$

Cuando no variación en el número de moles de sustancias gaseosas, o bien sólo intervienen sólidos y/o líquidos  $\Delta n = 0$  y  $Q_p = Q_V$  ( $\Delta H = \Delta U$ ).

## 1

# Termoquímica

## *Ecuaciones termoquímicas*

Son la representación de procesos químicos (reacciones químicas) en las que se especifican las sustancias intervinientes, los coeficientes estequiométricos adecuados, el estado físico de cada una, y la cantidad de calor intercambiada con el entorno. También hay que indicar la presión y temperatura a la que se realiza la reacción.

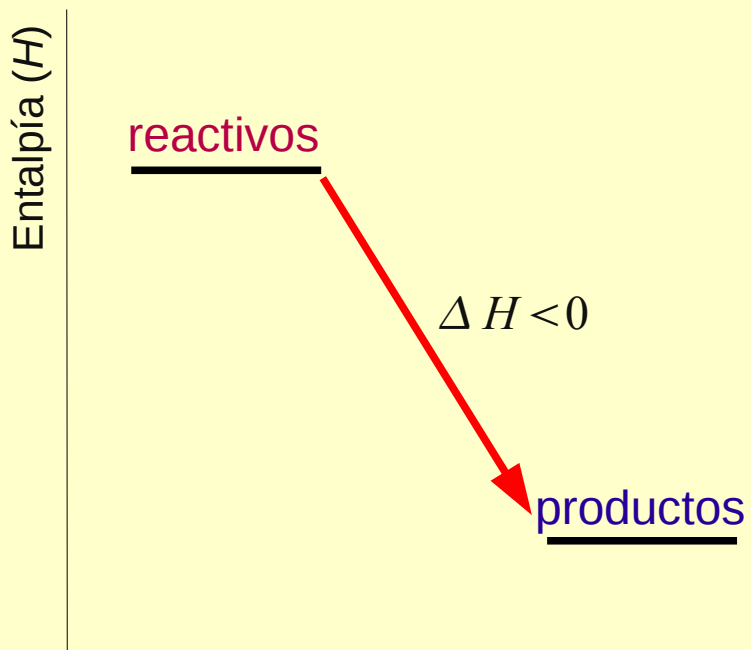
Como la mayor parte de las reacciones se realizan a presión constante, el calor se expresa como variación de entalpía  $\Delta H$ .

- Si al pasar de reactivos a productos el sistema cede calor al entorno ( $\Delta H < 0$ ), el proceso se denomina *exotérmico*.
- Si al pasar de reactivos a productos el sistema absorbe calor del entorno ( $\Delta H > 0$ ), el proceso se denomina *endotérmico*.

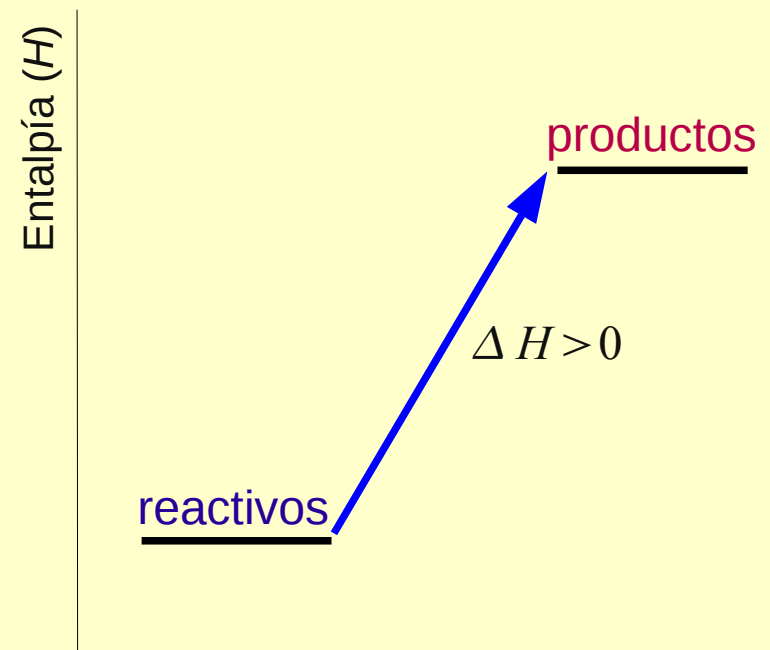
## 1

# Termoquímica

## Diagramas entálpicos



Proceso exotérmico



Proceso endotérmico

## 1

# Termoquímica

## *Entalpías de procesos*

*Entalpía de reacción*: la diferencia entre las entalpías de los productos y las de los reactivos, multiplicadas por los coeficientes estequiométricos.

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

En condiciones estándar, la variación de entalpía de una reacción se denomina entalpía estándar de reacción, y se representa por  $\Delta H^\circ$

Las *condiciones estándar* son:  $p = 1 \text{ atm}$ ;  $[c] = 1 \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$

Como sólo se pueden medir variaciones de entalpía,  $\Delta H$ , y no entalpías,  $H$ , hay que definir un valor de referencia: *la entalpía de los elementos químicos en su forma más estable y en condiciones estándar es cero.*

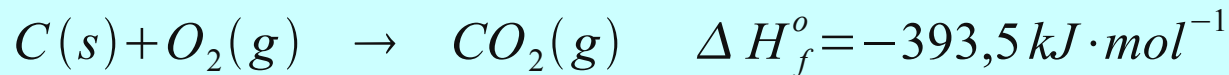
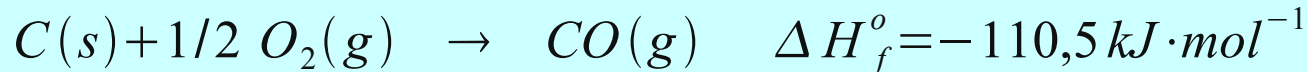


## 1

# Termoquímica

## Entalpías de procesos

**Entalpía de formación:** de una sustancia se define como la entalpía de la reacción en que se forma un mol de dicha sustancia a partir de sus elementos.



Las entalpías de formación se suelen referir a las condiciones estándar, denominándose entalpía de formación estándar (y estos son los datos que se tabulan).

Entalpía de combustión, entalpía de hidrogenación, entalpía de hidratación, entalpía de ... (siempre referida a un mol de sustancia y si las condiciones son las estándar serán entalpías estándar).

## 1

# Termoquímica

## *Entalpía de enlace*

Energía necesaria para romper un mol de enlaces entre dos átomos.

Como una reacción química es básicamente un proceso de reordenamiento de los átomos, en el que hace falta energía para romper unos enlaces y se desprende energía en la formación de otros, cuando no es posible medir la entalpía de una reacción mediante las entalpías de formación de reactivos y productos se puede hacer a partir de las entalpías de enlace.

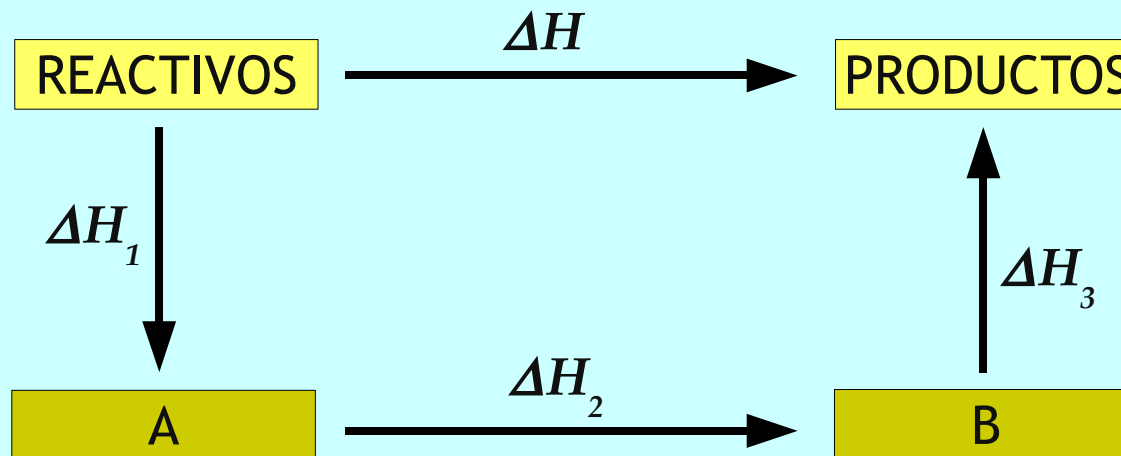
$$\Delta H_{reacción} = \sum \Delta H_{enlaces\ rotos} - \sum \Delta H_{enlaces\ formados}$$

## 1

# Termoquímica

## Ley de Hess

o de la aditividad de los calores de reacción: *Cuando una reacción química se puede expresar como la suma algebraica de varias reacciones, el calor de aquella es igual a la suma algebraica de los calores de las reacciones parciales.*

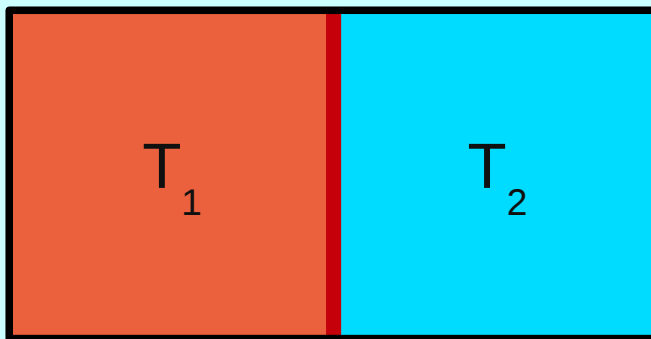


$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

## 1

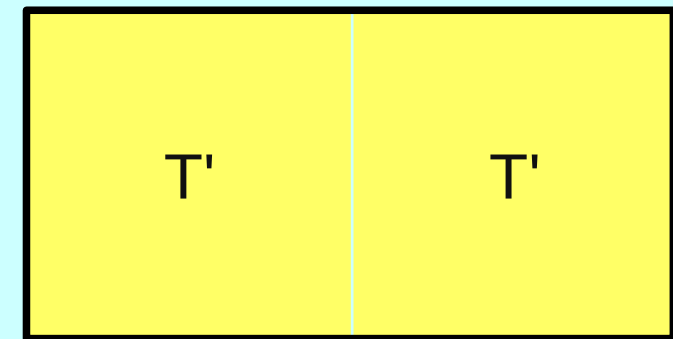
# Termodinámica

## Segundo principio de la Termodinámica

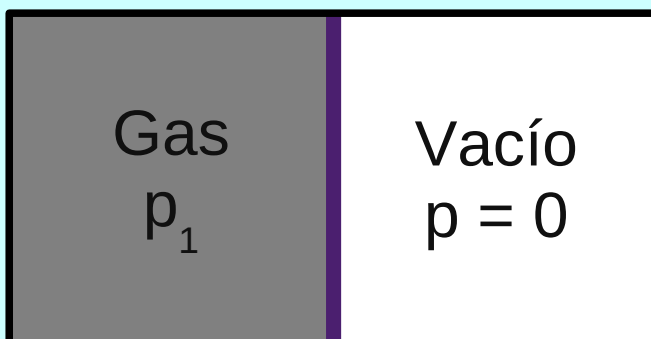


$$T_1 > T_2$$

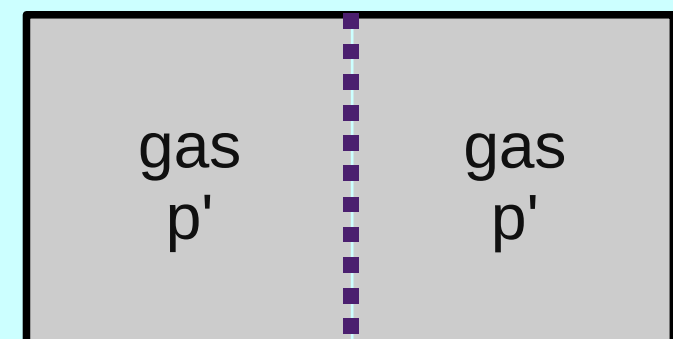
Proceso  
espontáneo



$$T' = T'$$



Proceso  
espontáneo



## 1

# Termoquímica

## *Segundo principio de la Termodinámica*

- Proceso *espontáneo*: el que tiene lugar sin intervención externa de ningún tipo.
- Proceso *no espontáneo*: necesita que un agente externo actúe sobre el sistema para que se produzca.

Los procesos inversos a los considerados presentan ciertas características:

- Jamás se ha observado que ocurran de forma espontánea: los procesos *espontáneos* son termodinámicamente *irreversibles*.
- Si ocurriesen, no supondría la violación del primer principio.
- Se pueden conseguir utilizando cierta cantidad de energía en forma de trabajo.

Tenemos que definir una nueva función de estado, que caracterice la espontaneidad de un proceso: **ENTROPÍA**

## 1

# Termoquímica

## *Segundo principio de la Termodinámica*

*Entropía*: Es una función de estado extensiva que se representa mediante el símbolo, S.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Si la transferencia de calor transcurre mientras varía la temperatura:

$$dS = \frac{dQ}{T} ; \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

Su unidad es J/K

Los procesos espontáneos son irreversibles y van acompañados de un aumento global de entropía y también de un aumento del desorden. Hay, pues, una relación entre la entropía de un sistema y su grado de desorden: *Entropía es una medida del grado de desorden de un sistema.*

## 1

# Termoquímica

## *Segundo principio de la Termodinámica*

- El desorden total del universo o la variación de entropía del universo no disminuye nunca.
- Un sistema evoluciona de forma espontánea si la entropía del universo aumenta con esa transformación.

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

Procesos reversibles:  $\Delta S_{universo} = 0$

Procesos irreversibles:  $\Delta S_{universo} > 0$  (procesos espontáneos)

Procesos imposibles:  $\Delta S_{universo} < 0$  (espontáneo el inverso)

## 1

# Termodinámica

## *Tercer principio de la Termodinámica*

→ La entropía de una sustancia (elemento o compuesto) que se encuentre como cristal perfecto, a 0 K es 0.

- ♦ La entropía de una sustancia nunca es negativa.
- ♦ Aumenta con el desorden y complejidad de las sustancias.
- ♦ Depende de la cantidad de sustancia.
- ♦ Procesos inversos tienen el mismo valor de  $\Delta S$  pero con signo contrario.
- ♦  $\Delta S$  varía mucho con la variación en el número de partículas gaseosas.

$$\Delta S = \sum n_{\text{productos}} S_{\text{productos}} - \sum n_{\text{reactivos}} S_{\text{reactivos}}$$



## 1

# Termoquímica

## Energía libre y espontaneidad

Un proceso es espontáneo si  $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ .  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{\Delta Q_{\text{entorno}}}{T} = \frac{-\Delta Q_{\text{sistema}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{universo}} = T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}$$

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

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

Su unidad es J

## 1

# Termoquímica

## *Energía libre y espontaneidad*

La variación de energía libre para un proceso realizado a T constante es:

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

Comparando con:

$$T \cdot \Delta S_{\text{universo}} = T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}$$

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{universo}}$$

Un proceso es *espontáneo* si  $\Delta G < 0$

## 1

# Termoquímica

## *Energía libre de los procesos*

Como toda función de estado, la energía libre de Gibbs establece:

$$\Delta G_{reacción} = \sum n_{productos} G_{productos} - \sum n_{reactivos} G_{reactivos}$$

*Energía libre de formación estándar* ( $\Delta G_f^\circ$ ): es la variación de energía libre del proceso en el cual se forma 1 mol de compuesto a partir de sus elementos, cuando estos se encuentran en condiciones estándar y en su estado termodinámico más estable.

Por convenio, la energía libre de formación de los elementos en condiciones estándar y en su estado termodinámico más estable, a 25 °C, es 0.

## 1

# Termoquímica

Evaluación de la espontaneidad de un proceso:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$\Delta G < 0$  Proceso espontáneo

$\Delta G = 0$  Sistema en equilibrio

$\Delta G > 0$  Proceso no espontáneo en el sentido escrito.

Entalpía	Entropía	Energía libre
$\Delta H < 0$ Proceso exotérmico	$\Delta S > 0$ Aumenta el desorden	$\Delta G < 0$ siempre espontáneo
$\Delta H < 0$ Proceso exotérmico	$\Delta S < 0$ Aumenta el orden	depende de la T ★ si $ \Delta H  >  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G < 0$ ★ si $ \Delta H  <  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G > 0$
$\Delta H > 0$ Proceso endotérmico	$\Delta S > 0$ Aumenta el desorden	depende de la T ★ si $ \Delta H  >  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G > 0$ ★ si $ \Delta H  <  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G < 0$
$\Delta H > 0$ Proceso endotérmico	$\Delta S < 0$ Aumenta el orden	$\Delta G > 0$ Nunca espontáneo