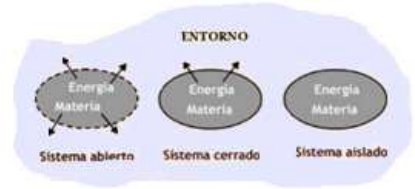




# TERMOQUÍMICA

La Termoquímica estudia los cambios de energía que se producen en las reacciones químicas. Se llama SISTEMA a la parte del Universo objeto de estudio. Pueden ser aislados, cerrados o abiertos, su estado se define mediante las VARIABLES termodinámicas (Presión, Volumen, Temperatura) y pueden realizar distintos procesos termodinámicos pasando de un estado inicial a otro final:



- Isotérmicos (si  $T = cte$ )
- Isocóricos (si  $V = cte$ )
- Isobáricos (si  $P = cte$ )
- Adiabáticos (si  $Q=0$ )

## CALOR Y TRABAJO

**CALOR:** si solo se modifica la temperatura del sistema:  $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$   
 si se produce un cambio de estado:  $Q = m \cdot L$

$c_e =$  calor específico (J/Kg·°C)

$L =$  calor latente de cambio de estado J/Kg

**TRABAJO:**  $W = -P \cdot \Delta V$

En un proceso isocórico:  $W = 0$

En un proceso isotérmico:  $W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln(V_2/V_1)$

En un proceso isobárico:  $W = -P(V_2 - V_1)$

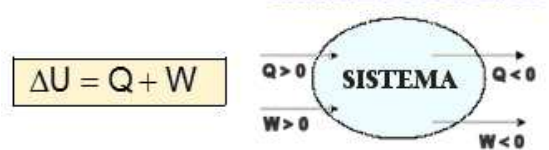
$$1 \text{ atm} \cdot l = \frac{101300 \text{ N/m}^2 \cdot 1 \text{ m}^3}{1 \text{ atm} \cdot 10^3 \text{ l}} = 101,3 \text{ J}$$

## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA:

Es la aplicación del ppio de conservación de la energía: "la variación de energía interna de un sistema es igual a la suma del calor y del trabajo intercambiado por el sistema con el entorno".

- $\Delta U =$  variación de energía interna; magnitud extensiva y función de estado (su valor solo depende del estado inicial y final y no del proceso seguido para pasar de uno a otro).
- $W =$  trabajo; puede ser de compresión ( $W < 0$ ) o de expansión ( $W > 0$  el sistema realiza trabajo sobre el entorno)

## CRITERIO DE SIGNOS



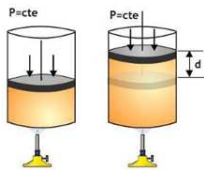
Si aplicamos este principio a los distintos procesos termodinámicos resultará:

### a) Proceso ISOCÓRICO

Si  $V = cte$  el trabajo de expansión es nulo  $W = 0$  y el calor absorbido/despendido será igual a la  $\Delta U$ .

$$\Delta U = Q_v + W = Q_v + 0 = Q_v \quad \boxed{Q_v = \Delta U}$$

### b) Proceso ISOBÁRICO



En los procesos a  $P = cte$  el trabajo de expansión no es nulo y el calor absorbido/despendido ( $Q_p$ ) valdrá:

$$\boxed{Q_p = \Delta H}$$

$(U + P \cdot V)$  es una función de estado llamada entalpía ( $H$ ), por tanto, la  $\Delta H$  de un sistema representa el calor absorbido o desprendido a  $P = cte$ .

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

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$\boxed{Q_p = Q_v + P\Delta V = Q_v + \Delta nRT}$$

### Relación entre $Q_p$ y $Q_v$

$$\Delta H = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT \quad \text{en sólidos y líquidos} \quad \Delta H \cong \Delta U$$

$$\text{en gases} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$$

### c) Proceso Isotérmico: $\Delta U = 0$ y se cumple que $Q = -W$

**ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN** de un compuesto  $\Delta H_f^0$  calor absorbido/despendido en la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en su estado de agregación más estable a 25°C y 1 atm.

Por convenio la  $\Delta H_f^0$  de los elementos (Cu, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, C ...) en su estado termodinámico más estable en condiciones estándar es nula.

Como la  $\Delta H$  depende del estado de agregación en que se encuentran las sustancias, es imprescindible especificar dicho estado, para los reactivos y los productos. Las reacciones químicas se realizan frecuentemente a presión constante y el calor absorbido o desprendido coincide con la  $\Delta H$  que se tabula a 1 atmósfera y 25°C (**condiciones estándar**)

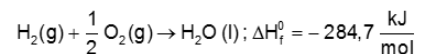
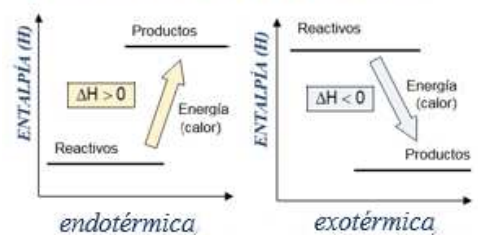
**ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN**  $\Delta H_R^0$  calor que se absorbe/desprende en una reacción a presión constante. (J o KJ).

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

**ENTALPÍA DE ENLACE**  $\Delta H_{ENLACE}^0$  energía necesaria para romper 1 mol de enlace en estado gaseoso y a  $P = cte$ .

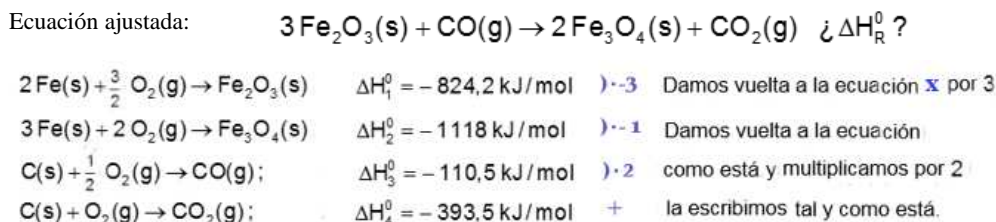
$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum \Delta H_{\text{enlaces formado}}$$

## DIAGRAMAS ENTÁLPICOS



**LEY DE HESS:** “el intercambio de calor a  $P = cte$  o a  $V = cte$ , de una reacción química es el mismo, tanto si ocurre en una etapa como si se verifica en varias”. Las ecuaciones termoquímicas se pueden sumar/restar como si de ecuaciones algebraicas se tratara. La ley de Hess puede utilizarse para calcular calores de reacción ya que podemos combinar reacciones con  $\Delta H$  conocidas hasta llegar a la reacción cuya  $\Delta H$  desconocemos.

**Ejemplo:** En el proceso de obtención de Fe en un alto horno se produce la reacción de  $Fe_2O_3(s)$  con  $CO(g)$  para formar  $Fe_3O_4(s)$  y  $CO_2(g)$ . Halle la  $\Delta H^\circ$  de la reacción a partir de los siguientes datos:  $\Delta H_f^\circ$  ( $KJ \cdot mol^{-1}$ )  
 $[Fe_2O_3(s)] = -824,2$ ;  $[Fe_3O_4(s)] = -1118$ ;  $[CO(g)] = -110,5$ ;  $[CO_2(g)] = -393,5$ .



Para aplicar la ley de Hess escribimos las reacciones de formación de las sustancias dadas en los datos y buscamos la forma de combinar algebraicamente dichas reacciones para obtener la buscada:

$$3 Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2 Fe_3O_4(s) + CO_2(g) \quad \Delta H_R^\circ = -3\Delta H_1^\circ - \Delta H_3^\circ + 2\Delta H_2^\circ + \Delta H_4^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = [-3(-824,2) - (-110,5) + 2(-1118) + (-393,5)] \text{ kJ} \quad \Delta H_R^\circ = -46,4 \text{ kJ} \quad \text{la reacción será exotérmica.}$$

▪ **SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA:** “En todo proceso espontáneo la entropía (desorden) de un sistema aislado aumenta”

$$(\Delta S)_{\text{Sistema aislado}} > 0$$

**ENTROPÍA (S):** es la medida del grado de desorden de un sistema. Magnitud extensiva y función de estado. En general: la  $S_{\text{gases}} > S_{\text{líquidos}} > S_{\text{sólidos}}$ . En el cero absoluto, una sustancia pura que se encuentre como un cristal perfecto tiene  $S = 0$  ya que sus partículas están infinitamente ordenadas. Este es el **tercer Principio de la Termodinámica**, que nos sirve para definir la entropía molar estándar de una sustancia,  $S^\circ$ , como el incremento de entropía de 1 mol de dicha sustancia en condiciones estándar con respecto a la que le correspondería a 0K ( $J/mol \cdot K$ )

Como la entropía es función de estado, su variación en una **reacción**  $\Delta S^\circ$  a  $T = cte$  puede determinarse a partir de los valores de las entropías de las sustancias que intervienen en ella: Si aumenta el desorden:  $S_{\text{productos}} > S_{\text{reactivos}}$  ( $\Delta S > 0$ ) y si  $S_{\text{productos}} < S_{\text{reactivos}}$  ( $\Delta S < 0$ ).

$$\Delta S_R^\circ = \sum n \cdot S_{\text{productos}}^\circ - \sum m \cdot S_{\text{reactivos}}^\circ$$

**ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN:**

Un proceso es espontáneo cuando una vez iniciado puede transcurrir por sí mismo sin que haya que aportar energía del exterior. Que un proceso no sea espontáneo no significa que sea irrealizable, es factible pero aportando energía desde el exterior durante todo el tiempo que éste dure. Usar el 2º principio, para saber si una reacción es o no espontánea es complicado, ya que el enunciado hace referencia a un sistema aislado y las reacciones no lo son porque intercambian energía con el entorno. En una reacción, el sistema busca no solo el estado de mínima energía, también el máximo desorden o entropía.

Para determinar la espontaneidad de una reacción se define una nueva magnitud, función de estado, la energía de Gibbs (G), que se mide en KJ:

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

Al igual que se procedía con las entalpías, la  $\Delta G^\circ_{\text{formación}}$  es nula para los elementos en su estado más estable a 1 atm y 25°C y la variación de  $\Delta G^\circ_R$  de una reacción, puede obtenerse a partir de  $\Delta G^\circ_f$  de reactivos y productos:

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

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

En condiciones estándar:

Variación de la energía de Gibbs estándar (kJ/mol)

Variación de la entalpía estándar (kJ/mol)

Variación de la entropía estándar (kJ/K.mol)

se da, normalmente en  $J/K \cdot mol$  por lo que hay que transformarla a  $kJ/K \cdot mol$

“Una reacción es espontánea si la  $\Delta G$  correspondiente a ese proceso es negativa”

Proceso espontáneo :  $\Delta G < 0$   
 Proceso no espontáneo :  $\Delta G > 0$

Si  $\Delta G = 0$  decimos que el sistema está en equilibrio.

Según los signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , ya que la temperatura siempre es positiva, se cumplirá que:

Procesos para los que:		Signo de $\Delta G^\circ$	Espontaneidad
$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta S^\circ < 0$	$\Delta G^\circ > 0$	No espontánea a cualquier T
$\Delta H^\circ < 0$	$\Delta S^\circ > 0$	$\Delta G^\circ < 0$	Espontánea a cualquier T
$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta S^\circ > 0$	$\Delta G^\circ < 0$ a T alta	Espontánea al elevar T
$\Delta H^\circ < 0$	$\Delta S^\circ < 0$	$\Delta G^\circ < 0$ a T baja	Espontánea al bajar T