TERMOQUÍMICA

**Sistemas**

Es una parte pequeña del universo que se aísla para someterla a estudio.

El resto se denomina **ENTORNO.**

Pueden ser:

* **Abiertos** (intercambia materia y energía con el entorno).
* **Cerrados** (no intercambia materia y sí energía).
* **Aislados** (no intercambia ni materia ni energía).

En las reacciones químicas:

**SISTEMAS = Conjunto de Sustancias químicas (reactivos y productos)**

**DEFINICIÓN de Termoquímica.**

Es la parte de la Química que se encarga del estudio del intercambio energético de un sistema químico con el exterior.

Hay sistemas químicos que evolucionan de reactivos a productos desprendiendo energía. Son las reacciones **exotérmicas**.

Otros sistemas químicos evolucionan de reactivos a productos precisando energía. Son las reacciones **endotérmicas**.

**Variables de estado**

El estado de un sistema viene definido por un número mínimo de propiedades macroscópicas que se pueden medir, llamadas variables de estado.

Pueden ser:

EXTENSIVAS: Dependen de la cantidad de materia (masa, volumen, etc)

INTENSIVAS: No dependen de la cantidad de materia (presión, temperatura, densidad, concentración.

Las variables de estado pueden variar a lo largo de un proceso (por ejemplo, en el transcurso de una reacción química)

**Funciones de estado**

Se dice que una función termodinámica es función de estado cuando su variación sólo depende del estado inicial y final del sistema, y no del camino seguido entre ambos.

Las funciones de estado que estudiaremos son la ENTALPÍA (H), la ENERGÍA INTERNA (U), la ENTROPÍA (S) y la ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G).

Las variables de estado tienen un **valor único para cada estado del sistema**.

El Calor y el Trabajo NO son funciones de estado.

**Primer principio de la Termodinámica**

Supongamos un gas encerrado en un recipiente cilíndrico con un pistón móvil.



•Si calentamos el gas aumentará la velocidad de sus partículas y desplazará el pistón pudiendo realizar un trabajo. ¡Así funciona una locomotora!

•Entonces podemos escribir Q = ∆U +W, o bien:

**∆U=Q - W**

ENERGÍA INTERNA (*U*): es la energía total del sistema.

* Es imposible medirla.
* En cambio, sí se puede medir lo que cambia, o sea, su variación.

Actualmente, se sigue el criterio de que toda energía aportada al sistema (desde el entorno) se considera positiva, mientras que la extraída del sistema (al entorno) se considera negativa.



**Calor a volumen constante (*Qv*) -Proceso isócoro-**

Es el intercambio de energía en un recipiente cerrado que no cambia de volumen.

Si *V* = constante, es decir, *V* = 0  *W* = 0 



**Calor a presión constante (*Qp*) –proceso isóbaro-**

La mayoría de los procesos químicos ocurren a presión constante, normalmente la atmosférica.

En este caso, como *p* = cte, se cumple que *W = – p · V* (el signo negativo se debe al criterio de signos adoptado). Si *V > 0* el sistema realiza un trabajo hacia el entorno y en consecuencia pierde energía.

*U = Qp – p* x* V U2 – U1 = Qp – p* x *(V2 – V1)*

*Qp + U1 + p* x *V 1 = U2 + p* x *V2*

Llamaremos **entalpía** **“*H*”** a “*U + p* x *V*” de manera que:

*H1 = U1 + p* x *V 1 H2 = U2 + p* x *V2*

Con lo que queda:  *Qp + H1 = H2  *

**H es una función de estado**.



**Relación entre *Qv* y *Qp*.**

En gases aplicando la ecuación de los mismos:

*p* x *V = n* x *R* x *T*

Si *p* y *T* son constantes, la ecuación se cumplirá para los estados inicial y final: (*p*x*V1 = n1*x*R*x*T*) (*p*x*V2= n2*x*R*x *T*) con lo que restando ambas expresiones también se cumplirá que:

*p* x*V =* *n* x *R* x *T*

Como  *H* = *U* + *p* x *V* se cumplirá que:



En reacciones de sólidos y líquidos apenas se produce variación de volumen y *QvQp*, es decir: 

Ejemplo:

*Determinar la variación de energía interna para el proceso de combustión de 1 mol de propano a 25ºC y 1 atm, si la variación de entalpía, en estas condiciones, vale ‑2219,8 kJ.*

C3H8*(g)* + 5 O2*(g)*   3 CO2*(g)* + 4 H2O*(l)*

*H* = –2219,8 kJ

*nreactivos* = 1 + 5 = 6 ; *nproductos* = 3 (sólo moles de gases)  *n* = ‑3

*U =* *H –* *n* x *R* x *T* = –2219 kJ + 3 mol x (8,3 Jxmol–1xK–1) x 298 K = 

**Entalpía estándar de la reacción**

Se llama entalpía de reacción al incremento entálpico de una reacción en la cual, tanto reactivos como productos están en condiciones estándar (*p* = 1 *atm*; *T* = 298 *K* = 25 º*C*; concentración de sustancias disueltas = 1 *M*).

Se expresa como ***H0*** y como se mide en *J* o *kJ* depende de cómo se ajuste la reacción.



**Ecuaciones termoquímicas**

Expresan tanto los reactivos como los productos indicando entre paréntesis su estado físico, y a continuación la variación energética expresada como *H* (habitualmente como *H0*).

Ejemplos:

CH4*(g)* + 2 O2*(g)*  CO2*(g)* + 2 H2O*(l)*; *H0* = –890 *kJ*
 H2*(g)* + ½ O2*(g)*  H2O*(g)*; *H0* = –241,4 *kJ*

**¡CUIDADO!:** H depende del número de moles que se forman o producen. Por tanto, si se ajusta poniendo coeficientes dobles, habrá que multiplicar H0 por 2:

2 H2*(g)* + O2*(g)*  2 H2O*(g)* *H0* = 2 x (–241,4 *kJ*)

Con frecuencia, suelen usarse coeficientes fraccionarios para ajustar las ecuaciones:

H2*(g)* + ½ O2*(g)* H2O*(g)* ; *H0*= –241,4 *kJ*

**Entalpía estándar de FORMACIÓN (calor de formación).**

Es el incremento entálpico (*H*) que se produce en la reacción de formación de **un mol** de un determinado compuesto a partir de los elementos en el estado físico normal (en condiciones estándar).

Se representa por *Hf0*

De la propia definición se desprende que la entalpía estándar de formación de los elementos o sustancias elementales, en sus estados más estables, es 0

Se trata de un “calor molar”, es decir, el cociente entre *H0* y el número de moles formados de producto. Por tanto, se mide en kJ/mol.

Ejemplos:

C*(s)* + O2*(g)*  CO2*(g)* *Hf0* = – 393,13 *kJ/mol*
 H2*(g)* + ½ O2*(g)*  H2O*(l)* *Hf0* = – 285,8 *kJ/mol*

**Cálculo de H0 (calor de reacción) a partir de H0f.**

Aplicando la ley de Hess que veremos después podremos demostrar que:

******

Recuerda que *Hf0* de todos los elementos en estado original es 0.

Ejemplo:

*Conocidas las entalpías estándar de formación del butano (C4H10), agua líquida y CO2, cuyos valores son respectivamente ‑124,7, ‑285,8 y ‑393,5 kJ/mol, calcular la entalpía estándar de combustión del butano (entalpía molar).*

La reacción de combustión del butano es:

C4H10*(g)* +13/2O2*(g)*4 CO2*(g)* + 5H2O*(l)* *H0*= ?

Δ*H0* = Σ *np*Δ*Hf0*(productos) – Σ *nr*Δ*Hf0*(reactivos) =
4 *mol*(–393,5 *kJ/mol*) + 5 mol(–285,8 *kJ/mol*) –1 mol(–24,7 *kJ/mol*) = –2878,3 *kJ*

Luego la entalpía estándar de combustión será: 

**Ley de Hess.**

**"*H*” en una reacción química es constante con independencia de que la reacción se produzca en una o más etapas.**

Supongamos el siguiente proceso:



Podemos ir de A hasta B por dos caminos diferentes.

La ley de Hess dice:

“La variación de entalpía asociada a una reacción química es la misma si la reacción se verifica en una sola etapa o si tiene lugar en varias etapas”

∆H1=∆H2+∆H3

Si la reacción se realizara en etapas, la entalpía de la reacción sería la suma de las entalpías de todas las etapas. Esto nos permite operar con las ecuaciones termoquímicas como si fueran ecuaciones matemáticas.

Recuerda que *H* es función de estado.

Ejemplo:

*Dadas las reacciones:
(1) H2(g) + ½ O2(g)  H2O(g) H10 = –241,8 kJ
(2) H2(g) + ½ O2(g)  H2O(l) H20 = –285,8 kJ
calcular la entalpía de vaporización del agua en condiciones estándar.*

La reacción de vaporización es:
 (3) H2O*(l)*  H2O*(g)*    *H*03 = ?

|  |
| --- |
| *ΔH10* = – 241’8 *kJ* |

|  |
| --- |
| *ΔH20* = – 285’8 *kJ* |

|  |
| --- |
| **Δ*H*30 = 44 *kJ*** |

|  |
| --- |
| H |

|  |
| --- |
| H2*(g)* + ½ O2*(g)* |

|  |
| --- |
| H2O*(g)* |

|  |
| --- |
|  |

|  |
| --- |
| H2O*(l)* |

|  |
| --- |
| ***Esquema de la ley de Hess*** |

(3) puede expresarse como (1)–(2), luego  



puesto que hay que dividir *H0*entre el número de moles de agua vaporizados.

**Energía de enlace.**

“**Es la energía necesaria para romper un mol de un enlace de una sustancia en estado gaseoso**”.

En el caso de moléculas diatómicas con un solo enlace, se corresponde con la energía necesaria para disociar 1 mol de dicha sustancia en los átomos que la constituyen.

Para moléculas poliatómicas, la energía de enlace se toma como el valor medio necesario para romper cada uno de los enlaces iguales. Así por ejemplo, se sabe que para romper el primer enlace H–O del H2O se precisan 495 kJ/mol mientras que sólo se precisan 425 kJ/mol para romper el segundo, por lo que se suele tomar el valor medio (460 kJ/mol) como energía del enlace H–O.

A—B*(g)*  A*(g)* + B*(g)* ***H = Eenlace= Ee*

Ejemplo:

|  |  |
| --- | --- |
| **Enlace** | ***Ee* (kJ/mol)** |
| H–H | 436 |
| C–C | 347 |
| C=C | 620 |
| C≡C | 812 |
| O=O | 499 |
| Cl–C | 243 |
| C–H | 413 |
| C–O | 315 |
| C=O | 745 |
| O–H | 460 |
| Cl–H | 432 |
| Cl–Cl | 243 |

H2*(g)*  2 H*(g)* *H* = 436 *kJ*

* Es positiva (es necesario aportar energía al sistema)
* Es una entalpía molar que se mide en kJ/mol.
* Es difícil de medir.
* Se suele calcular aplicando la ley de Hess.

Ejemplo de cálculo de energías de enlace.

*Calcular la energía del enlace H‑Cl en el cloruro de hidrógeno conociendo Hf0(HCl) cuyo valor es –92,3 kJ/mol y las entalpías de disociación (energías de enlace) del H2 y del Cl2 de la tabla adjunta.*

La reacción de disociación del HCl será:

(4) HCl(g)  H(g) + Cl(g) *H0* = ?

(1) ½ H2(g) + ½ Cl2(g)  HCl(g) *Hf0(HCl)* = –92,3 kJ
(2) H2(g)  2H(g) *Ee(H2)* = 436,0 kJ
(3) Cl2(g)  2Cl(g) *Ee (Cl2)* = 243,4 kJ

(4) = –(1) + ½ (2) + ½ (3)
*H0* = – (–92,3 kJ ) + ½ x(436,0 kJ) + ½ x (243,4 kJ) = 432,0 *kJ*



puesto que en la reacción (4) se disocia un mol de enlaces H–Cl.

**Cálculo de H0 a partir de las Energía de enlace.**

Aplicando la ley de Hess también puede obtenerse la energía de una reacción si sabemos qué enlaces se tienen que romper y cuáles se tienen que formar. Para ello utilizaremos la siguiente expresión:

******

en donde ni representa el número de enlaces rotos y formados de cada tipo.

Ejemplo:

*Partiendo de los datos de la tabla, calcular el valor de H0 de la reacción de hidrogenación del eteno.*

La reacción es: CH2=CH2*(g)* + H2*(g)* CH3–CH3*(g)*

En el proceso se rompe un enlace C=C y otro H–H y se forman 2 enlaces C–H nuevos (el etano tiene 6 mientras que el eteno tenía sólo 4) y un enlace C–C.

*H0 =*  *Ee*(enl. rotos) *–*  *Ee*(enl. formados) *=
 1*x*Ee(C=C) + 1*x*Ee(H–H) – 1*x*Ee(C–C) – 2*x*Ee(C–H)*
 1 mol · 611 kJ/mol + 1mol x 436 kJ/mol
 – (1 mol x 347 kJ/mol – 2 mol x 413 kJ/mol) = –126 kJ



**Entropía (S)**

Es una medida del desorden del sistema que sí puede medirse y tabularse.

******

Existen tablas de *S0* (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.

En una reacción química:

******

**La entropía es una función de estado**.

Ejemplo:

*Calcula S0 para las siguientes reacciones químicas:* ***a)*** *N2(g) + O2(g) → 2 NO(g);* ***b)****3 H2(g) + N2(g) → 2 NH3(g).* ***Datos:*** *S0 (J·mol–1 x K–1): H2(g) = 130,6; O2(g) =205; N2(g) = 191,5; NO(g) = 210,7; NH3(g) =192,3*



**a)** S0 = 2 *mol* x 210,7 *J* x *mol*‑1 x *K*‑1 –(191,5 *J* x *mol*‑1 x *K*‑1 + 205 *J* x *mol*‑1 x *K*‑1) = 

**b)** S0 = 2 x 192,3 *J* x *K*‑1 –(3 *mol* x 130,6 *J*· *mol*‑1 x *K*‑1 + 191,5 *J* x *K*‑1) = 

**Segundo principio de la Termodinámica.**

“En cualquier proceso espontáneo la entropía total del universo tiende a aumentar siempre”.

******

A veces el sistema pierde entropía (se ordena) espontáneamente. En dichos casos el entorno se desordena.

**Tercer principio de la Termodinámica**

“La entropía de cualquier sustancia a 0 *K* es igual a 0” (máximo orden).

**¡CUIDADO!:** Las *S* de los elementos en condiciones estándar no son “0” sino que son positivas.

Equivale a decir que no se puede bajar de dicha temperatura.

En **procesos reversibles** y a **temperatura constante** se puede calcular *S* de un sistema como:



y si el proceso químico se produce **a presión constante**:



*S0 (entropía molar estándar)* se mide en *J* x *mol*–1 x *K*–1.

*Sreacción* se mide en *J* x *K*–1*.*

**Energía libre de Gibbs (*G*) (energía libre o entalpía libre).**

En procesos a *T* constante se define como: *G = H – T* x *S*;

Por tanto: 

En condiciones estándar: *G0* = *H0 – T* x*S0*

*S*(universo) *=* *S*(sistema) *+**S*(entorno)*> 0* (p. espontáneos)

Multiplicando por “*–T*” y como *“–T* x*S*(entorno)*=**H*(sistema)

*– T* x*S*(universo) *= – T* x*S*(sistema)*+* *H*(sistema)*=* *G < 0*

En procesos espontáneos se cumple siempre que: 

* Si *G* > 0 la reacción no es espontánea.
* Si *G* = 0 el sistema está en equilibrio.

G es una función de estado.

Al igual que el incremento entálpico el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de ΔGf0 de reactivos y productos:

******

|  |
| --- |
| **ΔG > 0** |

|  |
| --- |
| **Productos** |

|  |
| --- |
| **Reactivos** |

|  |
| --- |
| **T, p = ctes.** |

|  |
| --- |
| ***Reacción no espontánea*** |

|  |
| --- |
| **Reactivos** |

|  |
| --- |
| **Productos** |

|  |
| --- |
| **ΔG < 0** |

|  |
| --- |
|  ***Reacción espontánea*** |

|  |
| --- |
| **T, p = ctes.** |

**Espontaneidad de las reacciones químicas**

No siempre las reacciones exotérmicas son espontáneas.

Hay reacciones endotérmicas espontáneas:

* Evaporación de líquidos.
* Disolución de sales...

Ejemplos de reacciones endotérmicas espontáneas:

* NH4Cl*(s)*  NH4+*(aq)* + Cl– *(aq)* *H0* = 14,7 *kJ*
* H2O*(l)*  H2O*(g)* *H0* = 44,0 *kJ*

Una reacción es espontánea cuando*G (**H – T* x*S)* es negativo.

Según sean positivos o negativos los valores de *H* y *S* (*T* siempre es positiva) se cumplirá que:

* ***H < 0* y *S > 0***  *G < 0* Espontánea
* ***H > 0* y S < 0**  *G > 0* No espontánea
* ***H < 0* y *S < 0***  *G < 0* a *T* bajas  *G > 0* a *T* altas
* ***H > 0* y *S > 0***  *G < 0* a *T* altas  *G > 0* a *T* bajas

|  |
| --- |
| ΔH > 0ΔS > 0 |

|  |
| --- |
| Espontánea a temperaturas altas |

|  |
| --- |
| Espontánea a todas las temperaturas |

|  |
| --- |
| Espontánea a temperaturas bajas |

|  |
| --- |
| No Espontánea a cualquier temperatura |

|  |
| --- |
| **ΔH** |

|  |
| --- |
| **ΔS** |

|  |
| --- |
| ΔH < 0ΔS > 0 |

|  |
| --- |
| ΔH < 0ΔS < 0 |

|  |
| --- |
| ΔH > 0ΔS < 0 |

Ejemplo:

*¿Será o no espontánea la siguiente reacción 2H2O2(l)  2H2O(l) + O2(g) sabiendo que Hf0 (kJ/mol) H2O = –285,8; H2O2 = –187,8 y que S (J/molK) H2O = 69,9; H2O2 = 109,6; O2 = 205,0?*

H0 *=*  *npHf0*(productos)*–*  *nrHf0*(reactivos)*=*

 *= 2 Hf0(*H2O*) + Hf0(*O2*) – 2 Hf0(*H2O2*) =*

 *=* 2 mol x (‑285,8 *kJ/mol*) + 0 – 2 *mol* x (–187,8 *kJ/mol*) = –196,0 *kJ*

*S0**=*  *np* x *S0*(productos) *–*  *nr* x *S0*(reactivos)*=*

 *= 2 S0(*H2O*) + S0(*O2*) – 2 S0(*H2O2*) =*

 *=* 2 *mol* x (69,9 *J/mol* x *K*) + 1 *mol* x (205,0 *J/mol* x *K*) –

 – 2 *mol* x (109,6 *J/mol* x *K*) = 126,0 *J/K*

*G0 =  H0 – T* x*S0*= –196,0 *kJ* – 298 *K* x 0,126 *kJ/K* = **–233,5 *kJ***

luego será **espontánea.**