

TERMOQUÍMICA



1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA
2. ENTALPIA DE REACCIÓN
3. ENTROPIA
4. REACCIONES ESPONTÁNEAS
5. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA

¿Qué es la
termodinámica
química?

Es la parte de la química que se ocupa de las variaciones de energía que acompañan a una reacción química

Recordemos que un sistema puede intercambiar energía con su entorno de dos formas posibles: mediante **calor** (cuando existe una diferencia de temperatura) o mediante **trabajo** (cuando se realiza una fuerza a lo largo de un desplazamiento)

¿Qué es entonces la
termoquímica?

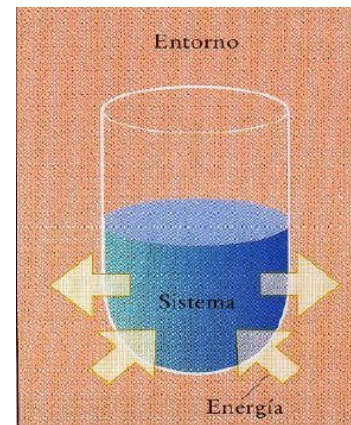
Es la parte de la química que se ocupa del **calor** cedido o absorbido en una **reacción química**.

1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA

Para analizar los cambios de energía asociados a las reacciones químicas es importante delimitar bien qué es el **sistema** y qué es el **entorno**

En termoquímica se considera que el **SISTEMA** es el conjunto de sustancias implicadas en la reacción química, es decir, **los reactivos y los productos**

El **ENTORNO** es, por tanto, el resto del universo



Sistema aislado

No puede intercambiar ni materia ni energía con el entorno

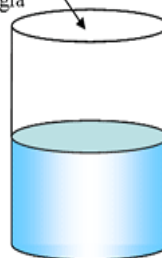
Sistema cerrado

Puede intercambiar energía con el entorno, pero no materia

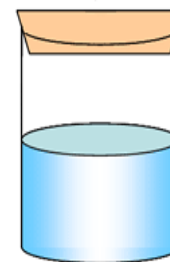
Sistema abierto

Puede intercambiar materia y energía con el entorno

Sistema abierto
Intercambio de:
masa y energía



Sistema cerrado
Intercambio solo
energía



Sistema aislado
No existe intercambio



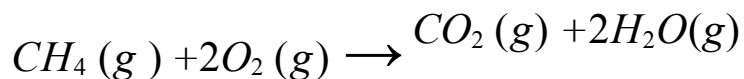
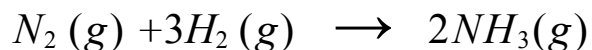
La mayoría de las reacciones químicas ocurren en sistemas abiertos. Estos son los que vamos a considerar a lo largo de este tema en la mayoría de los casos

1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA

Según sean los estados de agregación de sus componentes un sistema puede ser:

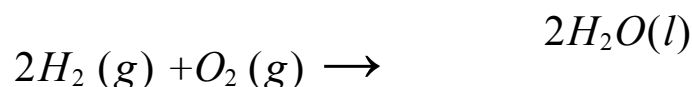
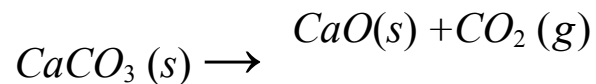
Sistema homogéneo

Cuando todos los reactivos y productos se encuentran en el mismo estado de agregación



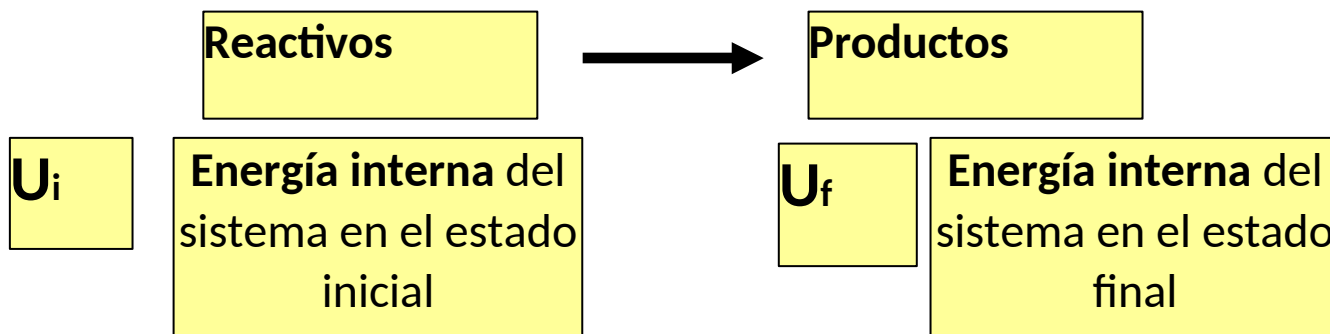
Sistema heterogéneo

Cuando el estado de agregación de reactivos y productos no es el mismo



1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA

¿Cómo podemos cuantificar la **energía que gana o pierde** un sistema cuando ocurre una reacción química?



La **energía interna U** de un sistema está relacionada con la composición química de las sustancias que lo constituyen, y depende del movimiento de las partículas que conforman las sustancias (electrones, átomos, moléculas...) y de las interacciones que se establecen entre ellas

Así pues, es imposible conocer la energía interna de un sistema en un estado determinado, pero sí que podemos conocer experimentalmente la variación de su energía interna entre un estado inicial y otro final:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA

Primer principio de la termodinámica

Reactivos



Productos

El cambio de energía interna del sistema es igual a la **energía que intercambia** con el entorno **mediante calor** (debido a una diferencia de temperatura entre el sistema y el entorno) **más la que intercambia con el entorno mediante trabajo** (bien porque el sistema realice trabajo sobre el entorno, bien porque el entorno realice trabajo sobre el sistema)

$$\Delta U = Q + W$$

Para utilizar esta expresión hay que tener en cuenta el criterio de signos que propuesto por la IUPAC, que se denomina “**criterio egoísta**”, porque establece que toda la energía (Q y/o W) que entra en el sistema es positiva, mientras que la que sale es negativa

El sistema absorbe calor del entorno **R. endotérmica**

$$Q > 0$$

$$W < 0$$

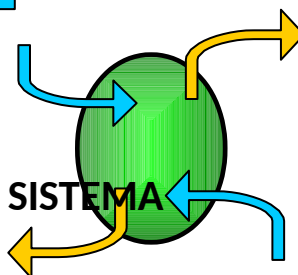
El sistema realiza W sobre el entorno **Expansión**

El sistema cede calor al entorno **R. exotérmica**

$$Q < 0$$

$$W > 0$$

El entorno realiza W sobre el sistema **Compresión**



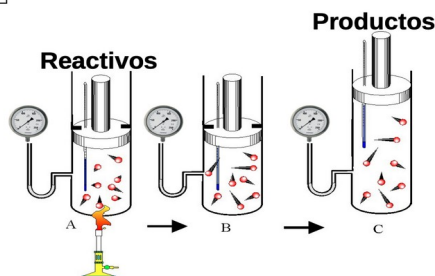
1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA

¿Y cómo se pueden medir experimentalmente el Q y el W?

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

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

$$Q = m \cdot L$$



La mayoría de las reacciones químicas ocurren a **presión constante** (recipientes abiertos), pero también pueden ser a **volumen constante** (recipientes cerrados de paredes rígidas)

El calor absorbido o cedido no es el mismo en estos dos casos.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

$$\Delta U = Q + W \quad W = -p \cdot \Delta V$$

$$V = cte$$

$$p = cte$$

$$\Delta U = Q_v - p \cdot \Delta V \quad (W=0)$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V \Rightarrow$$

$$Q_p = \Delta(U + pV)$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

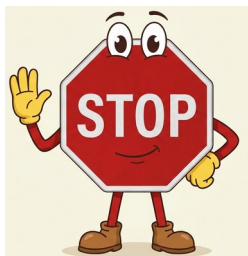
¡¡¡CUIDADO UNIDADES!!!

Dpto. Física y Química
IES Turaniana

¿Cuándo será $Q_p = Q_v$ $\Delta H = \Delta U$?

- sólo sustancias sólidas y/o líquidas ($\Delta V \approx 0$)
- no variación en el número de moles ($\Delta n = 0$)

1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMOQUÍMICA



Calcula la cantidad de energía desprendida en la formación a 300 °C de 50 g de amoníaco:



*Se desprenden 92,2 kJ
x cada 2 moles de NH₃*

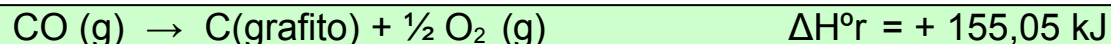
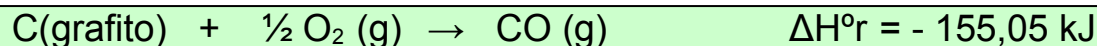
- a) Cuando la reacción ocurre a presión constante
- b) Cuando la reacción se realiza a volumen constante

Datos: N=14; H=1; R=8,314 J/mol.K

2. ENTALPIA DE REACCIÓN

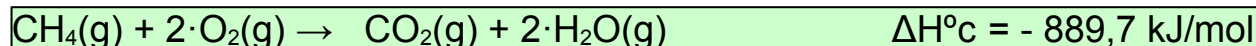
Entalpía de reacción ΔH_r : calor puesto en juego en una reacción que ocurre a presión cte, se suelen dar en **condiciones estándar (25 °C y 1 atm)**, por lo que se llamará **entalpía de reacción estándar ΔH°_r**

Ejemplos



Para las reacciones de combustión, se usa la **entalpía de combustión ΔH_c**

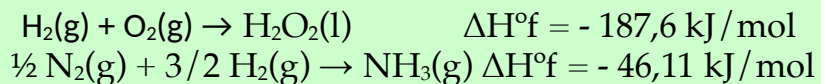
Ejemplo



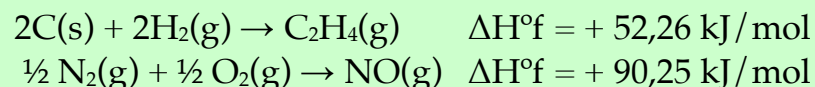
Se trata de la combustión de 1 mol de metano que ocurre a 1 atm y 25°C

Entalpía de formación estándar ΔH°_f : calor que se absorbe/desprende cuando se forma **1 mol** de compuesto a partir de los elementos que lo forman en su estado más estable en condiciones estándar.

Ejemplos reacciones de formación **exotérmicas**



Ejemplos reacciones de formación **endotérmicas**

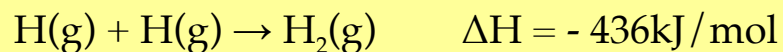


ΔH°_f de los elementos en su estado más estable es **0**

2. ENTALPIA DE REACCIÓN

Entalpía de enlace: energía que se desprende cuando se forma 1 mol de enlaces entre dos átomos de una sustancia **en fase gaseosa**, o la energía que hay que aportar para romper 1 mol de enlaces químico en distintas sustancias **en fase gaseosa**.

Ejemplo

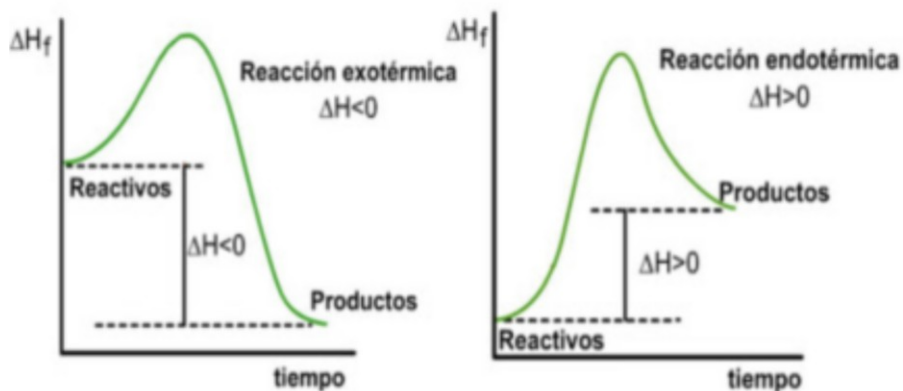


Cuidado!!



La energía de sublimación no es igual a $E(\text{C}-\text{C})$, pues al principio no está en fase gaseosa.

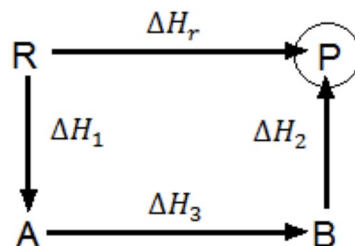
DIAGRAMAS ENTÁLPICOS



Dpto. Física y Química
IES Turaniana

2. ENTALPIA DE REACCIÓN

Ley de Hess: Calor puesto en juego en una reacción química, que solo depende de los estados inicial y final del sistema, no de los estados intermedios por los que ha transcurrido



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

Podemos calcular ΔH_r a partir de **entalpías de otras reacciones**: La ley de Hess permite tratar las ecuaciones termoquímicas como ecuaciones algebraicas, sumarlas, restarlas o multiplicarlas por un número, haciendo lo mismo con las ΔH_r correspondientes.

A partir de entalpías de formación

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H^\circ_f (\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H^\circ_f (\text{reactivos})$$

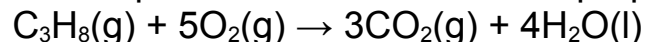
$$aA + bB \rightarrow cC + dD \quad \Delta H^\circ_r = c \cdot \Delta H^\circ_f(C) + d \cdot \Delta H^\circ_f(D) - a \cdot \Delta H^\circ_f(A) - b \cdot \Delta H^\circ_f(B)$$

A partir de entalpías de enlace

$$\Delta H = \sum (\text{Energía de los enlaces rotos}) - \sum (\text{Energía enlaces formados})$$

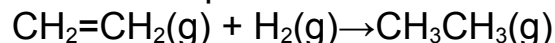


1. Dada la siguiente reacción química de combustión del propano:



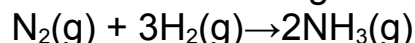
Calcule la entalpía estándar de esta reacción a 25 °C a partir de los siguientes datos de entalpías estándar de formación: ΔH°_f (kJ/mol): $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = -103,8$; $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$. S: 2219,9 kJ

2. Dada la reacción de hidrogenación del eteno para dar etano:



Calcule la entalpía estándar de la reacción utilizando los siguientes datos de entalpías estándar de enlace a 25 °C. Entalpías de enlace (KJ/mol): $E(\text{C}=\text{C})=611$; $E(\text{C}-\text{C})=347$; $E(\text{C}-\text{H})=414$; $E(\text{H}-\text{H})=436$. S: -128 kJ

3. Considere la reacción de síntesis del amoníaco en fase gaseosa:



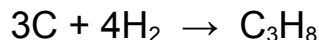
A partir de los datos de entalpías estándar de enlace suministrados, calcule la entalpía estándar de esta reacción a 298 K. Entalpías de enlace (KJ/mol): $E(\text{N}\equiv\text{N})=945$; $E(\text{H}-\text{H})=436$; $E(\text{N}-\text{H})=391$ S: -93 kJ

4. En la reacción de combustión del metano, se desprenden 890 kJ.

a) Calcula la energía liberada por 64 g de metano

b) ¿Qué cantidad de metano sería necesario para desprender 2000 kJ? S: -3561,6 kJ; 35,94 g

5. Calcula la variación de entalpía de la siguiente reacción:



Datos: ΔH°_c (C_3H_8)= -2219,9 kJ/mol; ΔH°_f CO_2 = -393,5 kJ/mol; ΔH°_f H_2O = -285,8 kJ/mol

S: -103,8 kJ

3. ENTROPÍA

Veamos una nueva magnitud, la **ENTROPÍA (S)** con la que mide el desorden de un sistema, su unidad es el Julio/Kelvin: **J/K**

A medida que aumenta el desorden de un sistema mayor será su entropía.
Por el contrario, cuanto más grande sea el orden de un sistema menor será su entropía.

Teniendo en cuenta que la entropía de un sistema, al igual que la entalpía, es una **función de estado**, la ΔS de una reacción sólo dependerá de los estados inicial y final, y no de cómo se haya pasado del uno al otro.

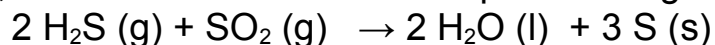


$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{productos}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta S^\circ_r = c \cdot S^\circ (C) + d \cdot S^\circ (D) - a \cdot S^\circ (A) - b \cdot S^\circ (B)$$



6. A partir de las entropías, calcula la variación de entropía de la siguiente reacción:



Entropías (s°) ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$): $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = -205,8$; $\text{SO}_2(\text{g}) = 248,2$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,9$; $\text{S}(\text{s}) = 31,8$
 S : $-424,6 \text{ J/K}$

3. ENTROPÍA

Segundo principio de la termodinámica

En todo proceso espontáneo se produce un aumento de la entropía total del universo.

Esto no se opone a que la entropía de un sistema disminuya, solo que la variación global de entropía sea positiva.

Tercer principio de la termodinámica

La entropía de un sólido cristalino perfectamente ordenado en el cero absoluto de temperatura es 0.

3. ENTROPÍA

Es también importante razonar de forma cualitativa si aumentará o disminuirá la S

Cambios de estado

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$$

Cambios de T^a

$$S_{T^a \text{ alta}} > S_{T^a \text{ baja}}$$

Disoluciones gas/líqu

$$S_{\text{disolución}} < S_{\text{líquido}} + S_{\text{gas}}$$

Disoluciones

$$S_{\text{disolución}} > S_{\text{solute}} + S_{\text{disolvente}}$$

Reacciones químicas con variación de moles

$$S_{\text{productos}} > S_{\text{reactivos}} \quad \text{si } \Delta n > 0$$

$$S_{\text{productos}} < S_{\text{reactivos}} \quad \text{si } \Delta n < 0$$

EJEMPLOS

Evaporación H_2O : las moléculas gaseosas están más desordenadas que en estado líquido.

Fusión hielo: las moléculas del líquido están más desordenadas que están en estado sólido.

Cuando una sal se disuelve, también aumenta el desorden de las partículas, pues los iones disueltos ya no están tan ordenados como lo están en la red iónica.

Mezcla de dos gases: aumenta el desorden, ya que al mezclarse hay más desorden que cuando está cada gas por su lado.

4. REACCIONES ESPONTÁNEAS

No hay que confundir espontaneidad con instantaneidad.

Una reacción espontánea es aquella que tiene lugar por si misma, sin intervención externa.

Por el contrario, una reacción no espontánea no se produce a menos que se aplique de forma continua alguna acción desde el exterior.

Una reacción instantánea es una reacción que transcurre muy rápida. Es un concepto relacionado con la velocidad de la reacción.

5. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Energía libre de Gibbs (G) es la magnitud que permite predecir la espontaneidad de las reacciones (se mide en J)

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

Dependiendo de los valores de ΔH y de $T \cdot \Delta S$ se puede predecir cualitativamente cómo será ΔG y si la reacción será espontánea o no

Si $\Delta G < 0$



Reacción espontánea

Si $\Delta G > 0$



Reacción no espontánea

Si $\Delta G = 0$



Reacción en equilibrio

5. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

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

ΔH	ΔS	ΔG
$\Delta H < 0$ Exotérmica	$\Delta S > 0$ ↑ Desorden	$\Delta G < 0$ Espontánea
$\Delta H < 0$ Exotérmica	$\Delta S < 0$ ↓ Desorden	Depende de T Si $ T \cdot \Delta S < \Delta H $ es espontánea
$\Delta H > 0$ Endotérmica	$\Delta S > 0$ ↑ Desorden	Depende de T Si $ T \cdot \Delta S > \Delta H $ es espontánea
$\Delta H > 0$ Endotérmica	$\Delta S < 0$ ↓ Desorden	$\Delta G > 0$ No espontánea

Dpto

Dpto. Física y Química
IES Turaniana

5. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Igual que con la entalpía, se toma como **valor nulo** de energía libre de Gibbs el correspondiente a los elementos químicos en su forma más estable y en condiciones estándar

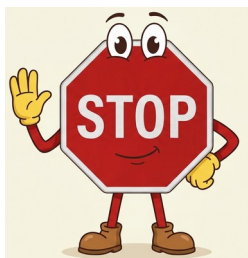
La **energía libre estándar de formación de un compuesto, ΔG°_f** (están tabulados), corresponde a la formación de 1 mol de dicho compuesto en condiciones estándar a partir de sus elementos en su estado más estable

La energía libre de Gibbs de un sistema también es una **función de estado** que sólo depende de los estados inicial y final y no de cómo se haya pasado del uno al otro.

Dada la reacción



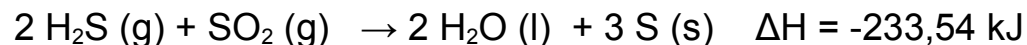
$$\Delta G^\circ_r = c \cdot \Delta G^\circ_f(C) + d \cdot \Delta G^\circ_f(D) - a \cdot \Delta G^\circ_f(A) - b \cdot \Delta G^\circ_f(B)$$



7. Justifica para cada uno de los siguientes procesos, si será siempre espontáneo, si no lo será nunca o si lo será dependiendo de la temperatura:

- a) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{HCHO} (\text{g})$ $\Delta H > 0$
- b) $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{C} (\text{s}) \rightarrow 4 \text{Fe} (\text{s}) + 3 \text{CO}_2 (\text{g})$ $\Delta H > 0$
- c) $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO} (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\Delta H < 0$
- d) $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ $\Delta H < 0$

8. Dada la reacción:



- a) Calcula la entropía de esta reacción en condiciones estándar. (ya hecho: ejercicio 6)
- b) Calcula el valor de la energía libre de Gibbs y si es espontánea.
- c) Determina la temperatura a la cual el proceso estará en equilibrio.

Datos: $S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = -205,8$; $\text{SO}_2(\text{g}) = 248,2$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,9$; $\text{S}(\text{s}) = 31,8$

S: $-424,6 \text{ J/K}$; -107 kJ si espont; 550 K