

- 1.- **Sistemas, estados y funciones de estado.**
 - 2.- **Primer principio de la Termodinámica.**
 - 3.- **Energía interna y entalpía. Reacciones a volumen y a presión constante.**
 - 3.1. **Relación entre ambas.**
 - 4.- **Entalpía estándar de reacción.**
 - 4.1. **Ecuaciones termoquímicas.**
 - 5.- **Entalpía estándar de formación.**
 - 6.- **Ley de Hess.**
 - 7.- **Aplicación de la ley de Hess: Ciclo de Born-Haber**
 - 8.- **Cálculo de las entalpías de reacción a partir de entalpías de formación.**
 - 9.- **Energía o entalpía de enlace de enlace.**
 - 9.1. **Cálculo de la energía de reacción a partir de entalpías de enlace aplicando la ley de Hess.**
 - 10.- **Entropía.**
 - 10.1. **Segundo principio de la termodinámica.**
 - 11.- **Energía libre de Gibbs.**
 - 12.- **Espontaneidad de las reacciones químicas. Influencia de la temperatura.**
-

1.-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

Son magnitudes que pueden variar a lo largo de un proceso (por ejemplo, en el transcurso de una reacción química)

Ejemplos:

- Presión.
- Temperatura.
- Volumen.
- Concentración.

FUNCIONES DE ESTADO

Son variables de estado que tienen un valor único para cada estado del sistema.

Su variación sólo depende del estado inicial y final y no del camino desarrollado.

Son funciones de estado: Presión, temperatura, energía interna, entalpía.

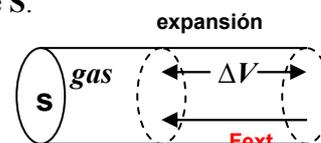
NO lo son: calor, trabajo.

TRABAJO TERMODINÁMICO:

En las reacciones químicas donde hay un incremento en el número de moles, hay una expansión de los gases contra la presión exterior. Para determinar el valor del trabajo realizado por una fuerza externa cuando el sistema se expande, consideramos un gas encerrado en un cilindro de superficie S .

A partir de la expresión del trabajo físico: $W = \vec{F} \cdot \vec{\Delta x}$

Como la fuerza y el desplazamiento tienen sentidos opuestos: $W = -F\Delta x$



La fuerza externa está relacionada con la presión exterior (pudiendo ser la presión atmosférica):

$$F = P \cdot S \rightarrow W = -P \cdot S \cdot \Delta x \rightarrow \boxed{W = -P \Delta V}$$

Si $\Delta V > 0$.Expansión del sistema, el trabajo lo realiza el sistema y es negativo. $W < 0$

Si $\Delta V < 0$.Compresión del sistema, el trabajo se realiza sobre el sistema y es positivo. $W > 0$.

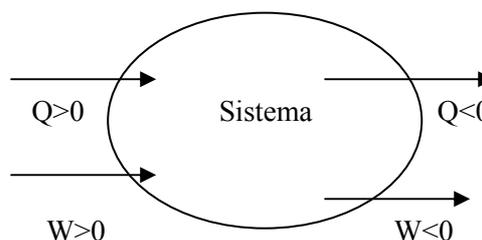
2.-PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

TODO SISTEMA POSEE UNA PROPIEDAD TERMODINÁMICA, LLAMADA ENERGÍA INTERNA, QUE TOMA UN VALOR DEFINIDO PARA CADA CASO Y QUE AUMENTA CUANDO EL SISTEMA ABSORBE CALOR O SOPORTA UN TRABAJO.

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

- Es imposible medirla.
- En cambio, sí se puede medir su variación.

$$\Delta U = Q + W$$



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.

Así, Q y $W > 0$ si se realizan a favor del sistema.

U es función de estado.

CALOR A VOLUMEN CONSTANTE (Q_V)

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

Si $V = \text{constante}$, es decir, $\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow$

$$Q_V = \Delta U$$

CALOR A PRESIÓN CONSTANTE (Q_p)

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

En este caso, como $p = \text{cte}$, se cumple que $W = -p \cdot \Delta V$ (el signo negativo se debe al criterio de signos adoptado). Si $\Delta V > 0$ el sistema realiza un trabajo hacia el entorno y en consecuencia pierde energía.

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

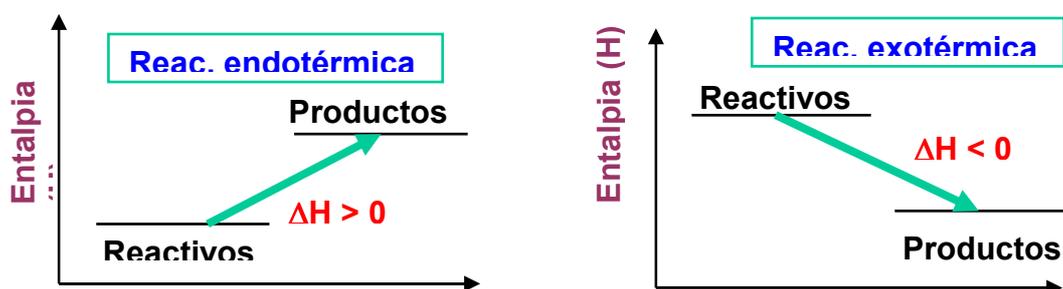
$$Q_p + U_1 + p V_1 = U_2 + p V_2$$

Llamaremos **entalpía "H"** a " $U + p V$ " de manera que:

$$H_1 = U_1 + p V_1 \quad H_2 = U_2 + p V_2$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

H es una función de estado



Relación Q_v con Q_p :

En gases aplicando la ecuación de los mismos:

$$pV = n R T$$

Si p y T son constantes, la ecuación se cumplirá para los estados inicial y final: ($p V_1 = n_1 R T$) ($p V_2 = n_2 R T$) con lo que restando ambas expresiones también se cumplirá que:

$$p \Delta V = \Delta n R T$$

Como $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ se cumplirá que: (a $p = \text{cte}$)

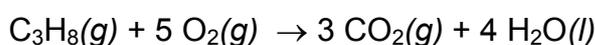
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

En reacciones de sólidos y líquidos apenas se produce variación de volumen y $Q_v \approx Q_p$, es decir:

$$\Delta U \cong \Delta H$$

Ejemplo:

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



$$\Delta H = -2219,8 \text{ kJ}$$

$$n_{\text{reactivos}} = 1 + 5 = 6 ; n_{\text{productos}} = 3 \text{ (sólo moles de gases)} \Rightarrow \Delta n = -3$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R T = -2219 \text{ kJ} + 3 \text{ mol} \times (8,3 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K} = \mathbf{-2214 \text{ kJ}}$$

4.-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 ($p = 1 \text{ atm}$; $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C}$; concentración de sustancias disueltas = 1 M).

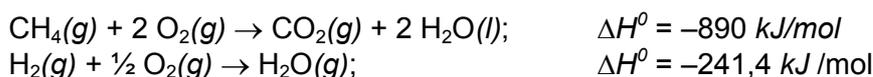
Se expresa como ΔH^0 y como se mide en J o kJ depende de cómo se ajuste la reacción.

$$\Delta H_0 = H_{\text{productos}}^0 - H_{\text{reactivos}}^0$$

Ecuaciones termoquímicas

Expresan tanto los reactivos como los productos indicando entre paréntesis su estado físico, y a continuación la variación energética expresada como ΔH (habitualmente como ΔH^0).

Ejemplos:



Nota: ΔH depende del número de moles que se forman o producen. Por tanto, si se ajusta poniendo coeficientes dobles, habrá que multiplicar ΔH° por 2:



5.-ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN (CALOR DE FORMACIÓN).

Es el incremento entálpico (ΔH) 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 expresa como ΔH_f° . Se trata de un “calor molar”, es decir, el cociente entre ΔH° y el número de moles formados de producto. Por tanto, se mide en kJ/mol.

Ejemplos:



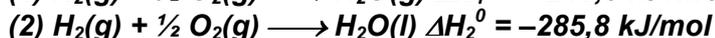
6.-LEY DE HESS. (SELECTIVIDAD)

" ΔH " en una reacción química es constante con independencia de que la reacción se produzca en una o más etapas.

Recuerda que H es función de estado. Por tanto, si una ecuación química se puede expresar como combinación lineal de otras, podremos igualmente calcular ΔH de la reacción global combinando los ΔH de cada una de las reacciones.

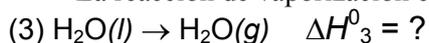
Ejemplo:

Dadas las reacciones:

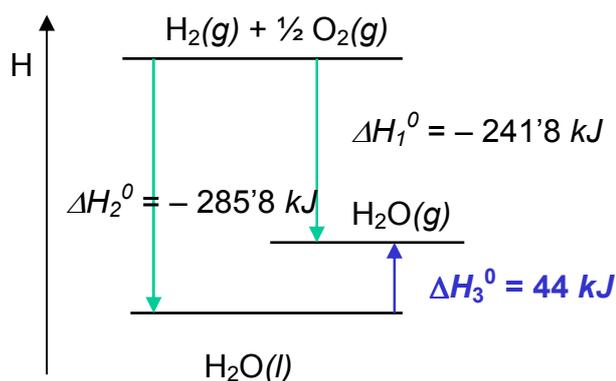


calcular la entalpía de vaporización del agua en condiciones estándar.

La reacción de vaporización es:



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



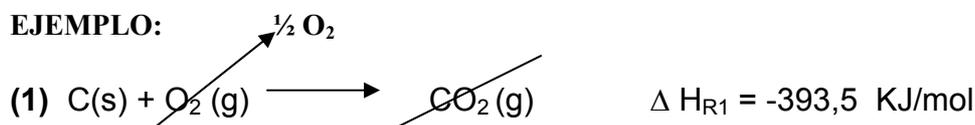
Esquema de la ley de Hess

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -241,8 \text{ kJ} - (-285,8 \text{ kJ}) = 44 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{vaporización}}^0 (\text{agua}) = 44 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

puesto que hay que dividir ΔH^0 entre en número de moles de agua vaporizados.

EJEMPLO:

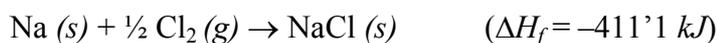


(invirtiendo el sentido de la reacción 2 y sumando la anterior (1) obtenemos la reacción 3)

$$\Delta H_{R3} = \Delta H_{R1} - \Delta H_{R2} = (-393,5) - (-283,0) = -110,5 \text{ KJ/mol}$$

7.-APLICACIÓN DE LA LEY DE HESS: CICLO DE BORN HABER.-

La reacción global de formación de NaCl es:



que puede considerarse suma de las siguientes reacciones:

- $\text{Na (s)} \rightarrow \text{Na (g)} \quad (\Delta H_{\text{subl}} = +107,8 \text{ kJ})$
- $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl (g)} \quad (\frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} = +121,3 \text{ kJ})$
- $\text{Cl (g)} \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) \quad (\Delta H_{\text{AE}} = -348,8 \text{ kJ})$
- $\text{Na (g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) \quad (\Delta H_{\text{EI}} = +495,4 \text{ kJ})$
- $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl (s)} \quad (U = ?)$

De donde puede deducirse su valor de energía reticular (Ver tema enlace químico):

$$U = \Delta H_f - (\Delta H_{\text{subl}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{AE}} + \Delta H_{\text{EI}})$$

$$U = -411,1 \text{ kJ} - (107,8 \text{ kJ} + 121,3 \text{ kJ} - 348,8 \text{ kJ} + 495,4 \text{ kJ}) = -786,8 \text{ kJ}$$

8.-CÁLCULO DE ΔH^0 (CALOR DE REACCIÓN) A PARTIR DE ΔH_f^0 .

Aplicando la ley de Hess podemos demostrar que:

$$\Delta H^0 = \sum n_p \times \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \times \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

ΔH_f^0 de todos los elementos en estado estándar es 0.

Ejemplo:

Conocidas las entalpías estándar de formación del butano (C_4H_{10}), agua líquida y CO_2 , 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:



$$\Delta H^0 = \sum n_p \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^0(\text{reactivos}) = \\ 4 \text{ mol}(-393,5 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol}(-285,8 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol}(-124,7 \text{ kJ/mol}) = -2878,3 \text{ kJ}$$

Luego la entalpía estándar de combustión será:

$$\Delta H_{\text{combustión}}^0 = -2878,3 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

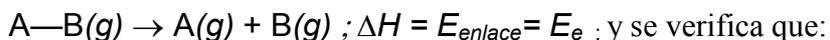
puesto que hay que dividir ΔH^0 entre en número de moles de butano quemados.

9.-ENERGÍA DE ENLACE.

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

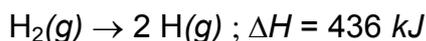
En el caso de moléculas diatómicas con un solo enlace, se corresponde con la energía necesaria para disociar 1 mol de dicha sustancia en los átomos que la constituyen.

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 H_2O 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.



$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum n \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum n \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

Ejemplo:



- 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.

Enlace	E_e (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

9.1.-Ejemplo de cálculo de energías de enlace.

Calcular la energía del enlace H-Cl en el cloruro de hidrógeno conociendo $\Delta H_f^0(\text{HCl})$ cuyo valor es $-92,3 \text{ kJ/mol}$ y las entalpías de disociación (energías de enlace) del H_2 y del Cl_2 de la tabla adjunta.

La reacción de disociación del HCl será:



$$\Delta H^0_4 = -\Delta H^0_1 + \frac{1}{2} (\Delta H^0_2) + \frac{1}{2} (\Delta H^0_3)$$

$$\Delta H^0 = -(-92,3 \text{ kJ}) + \frac{1}{2} \times (436,0 \text{ kJ}) + \frac{1}{2} \times (243,4 \text{ kJ}) = 432,0 \text{ kJ}$$

$$E_e(\text{HCl}) = 432,0 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

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

10.-ENTROPÍA (S)

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

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

Existen tablas de S^0 (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.

En una reacción química:

$$\Delta S^0 = \sum n_p \times S^0(\text{productos}) - \sum n_r \times S^0(\text{reactivos})$$

La entropía es una función de estado.

Ejemplo:

Calcula ΔS^0 para las siguientes reacciones químicas: a) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO(g)$; b) $3 H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$. Datos: S^0 ($J \cdot mol^{-1} \times K^{-1}$): $H_2(g) = 130,6$; $O_2(g) = 205$; $N_2(g) = 191,5$; $NO(g) = 210,7$; $NH_3(g) = 192,3$

$$\Delta S^0 = \sum n_e \times S^0(\text{productos}) - \sum S^0(\text{reactivos})$$

$$\text{a) } \Delta S^0 = 2 \text{ mol} \times 210,7 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times K^{-1} - (191,5 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times K^{-1} + 205 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times K^{-1}) = \\ \mathbf{24,9 \text{ J} \times K^{-1}}$$

$$\text{b) } \Delta S^0 = 2 \times 192,3 \text{ J} \times K^{-1} - (3 \text{ mol} \times 130,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times K^{-1} + 191,5 \text{ J} \times K^{-1}) = \\ \mathbf{-198,7 \text{ J} \times K^{-1}}$$

10.1.-SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

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

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) \geq 0$$

A veces el sistema pierde entropía (se ordena) espontáneamente. En dichos casos el entorno se desordena. Esto explica los procesos de condensación de sustancias.

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

- 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 ΔS de un sistema como:

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

y si el proceso químico se produce a presión constante:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}}/T \quad \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta H_{\text{entorno}}/T$$

La energía transferida del sistema al entorno será la misma pero de signo opuesto:

$$-\Delta H_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{entorno}}$$

S^0 (entropía molar estándar) se mide en $J \times mol^{-1} \times K^{-1}$.

$\Delta S_{\text{reacción}}$ se mide en $J \times K^{-1}$.

Realmente esto no ocurre casi nunca y realmente en procesos espontáneos:

$$\Delta S > Q/T$$

11.-ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (ΔG) (ENERGÍA LIBRE O ENTALPÍA LIBRE).

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) > 0 \quad (\text{p. espontáneos})$$

Multiplicando por T:

$$T \Delta S(\text{universo}) = T \Delta S(\text{sistema}) - \Delta H_{\text{sistema}}$$

Si consideramos el producto de $-T\Delta S(\text{universo})$ como la disminución de una nueva magnitud denominada ΔG (*energía libre de gibbs*), la expresión que queda es:

$$- T \Delta S(\text{sistema}) + \Delta H(\text{sistema}) = \Delta G < 0$$

Definiéndose una nueva función termodinámica que se expresa :

$$G = H - TS$$

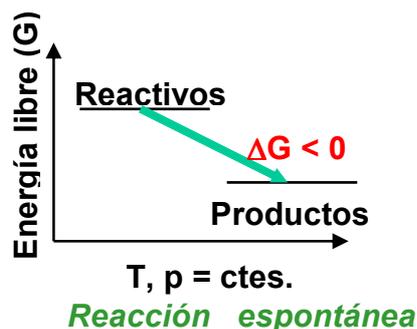
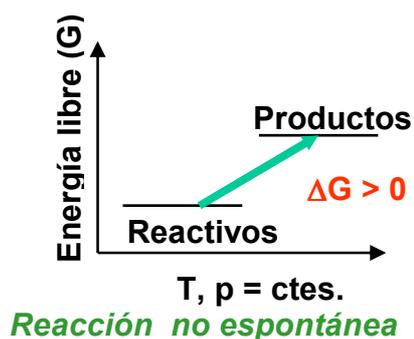
En procesos espontáneos se cumple siempre que: $\Delta G < 0$

- Si $\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea.
- Si $\Delta G = 0$ 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 ΔG_f^0 de reactivos y productos:

$$\Delta G^0 = \sum n_p \times \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \times \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$



12.-ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

No siempre las reacciones exotérmicas son espontáneas.

Hay reacciones endotérmicas espontáneas:

- Evaporación de líquidos.
- Disolución de sales...

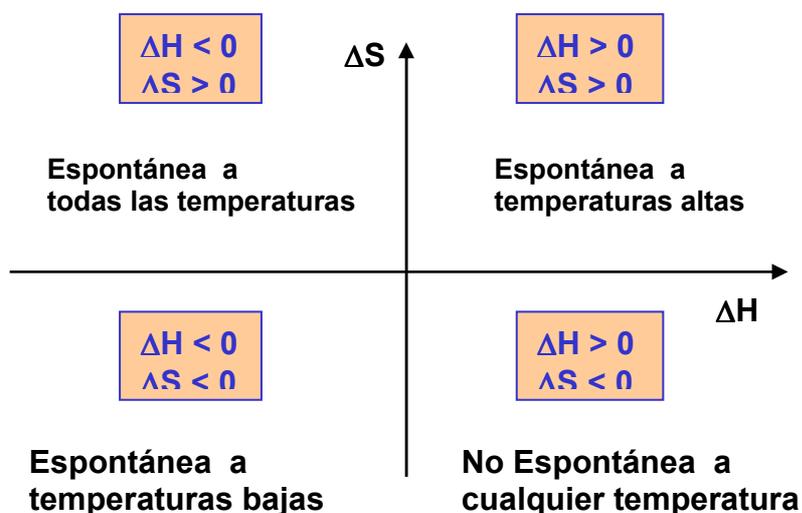
Ejemplos de reacciones endotérmicas espontáneas:

- $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_4^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \quad \Delta H^0 = 14,7 \text{ kJ}$
- $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) \quad \Delta H^0 = 44,0 \text{ kJ}$

Una reacción es espontánea cuando $\Delta G = (\Delta H - T \times \Delta S)$ es negativo.

Según sean positivos o negativos los valores de ΔH y ΔS (T siempre es positiva) se cumplirá que:

- $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow$ Espontánea
- $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow$ No espontánea
- $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ a T bajas $\Rightarrow \Delta G > 0$ a T altas
- $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ a T altas $\Rightarrow \Delta G > 0$ a T bajas



Ejemplo:

¿Será o no espontánea la siguiente reacción $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$ sabiendo que ΔH_f^0 (kJ/mol) $\text{H}_2\text{O} = -285,8$; $\text{H}_2\text{O}_2 = -187,8$ y que S (J/molK) $\text{H}_2\text{O} = 69,9$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 109,6$; $\text{O}_2 = 205,0$?

$$\Delta H^0 = \sum n_p \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^0(\text{reactivos}) =$$

$$2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0(\text{O}_2) - 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_2) =$$

$$2 \text{ mol} \times (-285,8 \text{ kJ/mol}) + 0 - 2 \text{ mol} \times (-187,8 \text{ kJ/mol}) = -196,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = \sum n_p \times S^0(\text{productos}) - \sum n_r \times S^0(\text{reactivos}) =$$

$$2 S^0(\text{H}_2\text{O}) + S^0(\text{O}_2) - 2 S^0(\text{H}_2\text{O}_2) =$$

$$2 \text{ mol} \times (69,9 \text{ J/mol} \times \text{K}) + 1 \text{ mol} \times (205,0 \text{ J/mol} \times \text{K}) - 2 \text{ mol} \times (109,6 \text{ J/mol} \times \text{K}) = 126,0 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0 = -196,0 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \times 0,126 \text{ kJ/K} = -233,5 \text{ kJ}$$

luego será espontánea.

