

Termoquímica

Introducción

La **termodinámica** es la ciencia dedicada al estudio de los cambios energéticos que tienen lugar en procesos físicos y químicos. La **termoquímica** es la parte de la química que estudia los cambios energéticos en las reacciones químicas.

Las reacciones químicas se pueden clasificar, desde un punto de vista energético, en:

- **Exotérmicas**: aquellas que desprenden calor a la vez que se forman nuevas sustancias.
- **Endotérmicas**: aquellas que sólo tienen lugar si se suministra calor a los reactivos.

En cualquier investigación se toma una parte del universo, que separamos arbitrariamente del resto mediante límites definidos (reales o ficticios), que recibe el nombre de **sistema termodinámico**.

Estos se clasifican en:

- **Sistemas abiertos**. Es aquel que intercambia materia y energía con el entorno, por ejemplo, la evaporación del agua contenida en un vaso.
- **Sistemas cerrados**. Es aquel que puede intercambiar energía con el entorno pero no materia, por ejemplo, el agua contenida en un recipiente cerrado.
- **Sistemas aislados**. Es aquel que no puede intercambiar ni materia ni energía con el entorno, por ejemplo, un calorímetro.

Variables termodinámicas de un sistema. Son magnitudes que permiten describir un sistema.

Pueden ser:

- **Extensivas**, que dependen del tamaño del sistema, por ejemplo, la masa, el volumen, etc.
- **Intensivas**, que no dependen del tamaño del sistema, por ejemplo, la densidad, la presión, la temperatura, etc.

Algunas de estas variables se denominan **funciones de estado** ya que su valor solo depende del estado actual del sistema y no del procedimiento por el cual el sistema llegó al estado actual. Las funciones de estado termodinámicas son la presión (P), el volumen (V) y la temperatura (T).

El calor y el trabajo no son funciones de estado.

Procesos termodinámicos. Son transformaciones en las que un sistema intercambia energía con su entorno pasando desde un estado inicial de equilibrio a otro estado final de equilibrio. Tipos:

- **Reversibles**: se produce a través de etapas tan cortas que, en cualquier momento, las propiedades del sistema no varían apreciablemente respecto de la etapa anterior ni la siguiente. El sistema se encuentra en equilibrio.
- **Irreversibles**: el sistema cambia de manera tan rápida que no tiene oportunidad de restablecer el equilibrio con su entorno.

Calor y trabajo en los procesos

La energía de un sistema es la capacidad para realizar un trabajo. Su unidad en el S.I. es el Julio. La energía **cinética**, la **potencial**, la **térmica**, la **química**, la **interna**... son propias de los cuerpos. Por el contrario, el **calor** y el **trabajo** son energías en tránsito: los sistemas no poseen ni calor ni trabajo, sino que transfieren energía en forma de calor o trabajo a otro sistema.

Se define el **TRABAJO** elemental realizado por una fuerza \vec{F} , al desplazar su punto de aplicación un pequeño trayecto $d\vec{r}$, al producto escalar de la fuerza por el camino recorrido:

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r} = F \cdot dr \cdot \cos \phi \implies W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int F \cdot \cos \phi \cdot dr$$

O bien, expresando \vec{F} y $d\vec{r}$ a partir de sus componentes, el trabajo viene dado por la ecuación:

$$W = \int F_x \cdot dx + \int F_y \cdot dy + \int F_z \cdot dz$$

En el caso de que la fuerza aplicada sea constante, el trabajo toma la forma:

$$W = \vec{F} \cdot \Delta\vec{r} = F \cdot \Delta s \cdot \cos \phi$$

Dimensiones del trabajo: $W = M \cdot L^2 \cdot T^{-2}$

"La unidad del trabajo se define como el trabajo que realiza la unidad de fuerza al desplazar su punto de aplicación la unidad de longitud a lo largo de su línea de acción."

En el **S.I.** el Joule es: 1 Joule = 1 Newton·1 metro.

En el caso de gases, una magnitud muy importante es la **presión**, que es la fuerza ejercida por unidad de superficie:

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

Su unidad en el S.I. es el pascal (**Pa**).
También se puede medir en atmósferas, 1
atm = 101300 Pa.

El volumen del gas es: $V = x \cdot S$

El trabajo en un desplazamiento en el eje X podemos ponerlo:

$$dW = -F \cdot dx = -P \cdot S \cdot dx = -P \cdot dV \quad (\text{expansión de un gas})$$

Procesos isocóricos (volumen constante).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

Procesos isobáricos (presión constante).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P \cdot (V_2 - V_1)$$

Procesos isotérmicos (temperatura constante).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

El trabajo puede expresarse también en atm·L: 1 atm·L = 101,3 J.

- 1) Calcula el trabajo de expansión que experimenta un sistema formado por 7 g de nitrógeno gaseoso, que se hallan inicialmente a 1 atm de presión y a una temperatura de 27°C cuando sigue estos procesos:
- Expansión a presión constante hasta duplicar su volumen, seguida de una transformación a volumen constante hasta reducir su presión a la mitad.
 - Transformación a volumen constante hasta reducir su presión a la mitad, seguida de expansión a presión constante hasta duplicar su volumen.
 - Expansión isotérmica hasta que la presión se reduce a la mitad.
- Sol.:** a) -623 J; b) -311,5 y c) -432 J.

El **CALOR** suministrado a un cuerpo puede proporcionar dos consecuencias:

- a) Aumentar la temperatura de este. En este caso relacionamos el calor con el calor específico:

$$Q = mc_e \Delta T$$

El calor específico (c_e) es la cantidad de calor necesario para elevar 1°C la temperatura de la unidad de masa de una sustancia sin que se produzca ningún cambio de estado. Se mide en $J/kg \cdot K$ en el SI.

En el caso de procesos a presión y volumen constante:

$$Q_P = nc_P \Delta T$$

$$Q_V = nc_V \Delta T$$

- b) Cambiar de estado. En este caso, el calor se relaciona con los calores latentes, de fusión y vaporización:

$$Q = mL_f$$

$$Q = mL_v$$

El **calor latente de fusión** (L_f) es la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia pura para que pase del estado sólido al líquido sin que su temperatura varíe. Se mide en J/kg en el SI.

El **calor latente de vaporización** (L_v) es la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia pura para que pase del estado líquido al de vapor sin que su temperatura varíe. Se mide en J/kg en el SI.

En el caso del calor, es muy frecuente que se mida en calorías: es la cantidad de calor que se necesita para que, a la presión atmosférica, 1 g de agua pase de 14,5°C a 15,5°C.

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

Finalmente, los criterios a seguir será: cuando el **trabajo** y el **calor** son positivos ($W > 0 \text{ J}$, $Q > 0 \text{ J}$), significa que la energía ha sido suministrada al sistema, y ha contribuido al aumento de la energía interna; cuando el **trabajo** y el **calor** son negativos ($W < 0 \text{ J}$, $Q < 0 \text{ J}$) significa que la energía del sistema ha disminuido, reduciéndose la energía interna del sistema.

- 2) Calcula la cantidad de calor que hay que suministrar a un sistema formado por 100 g de agua que se encuentra a 20°C para que alcance una temperatura de: a) 80°C; b) 110°C.

Datos: $c_{e_{\text{agua líquida}}} = 4180 \text{ J/kg} \cdot K$; $c_{e_{\text{vapor de agua}}} = 1850 \text{ J/kg} \cdot K$ y $L_v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

Sol.: $2,55 \cdot 10^5 \text{ J}$.

Primer principio de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = dQ + dW$$

Procesos isocóricos (volumen constante).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0 \implies \Delta U = Q_v = nc_v \Delta T$$

Procesos isobáricos (presión constante).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P \cdot (V_2 - V_1) \implies \Delta U = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

Procesos isotérmicos (temperatura constante).

$$\Delta U = 0 \implies Q = -W$$

Procesos adiabáticos ($Q = 0$ J).

$$\Delta U = W$$

3) Calcula la variación de energía interna que experimenta un sistema formado por 1 mol de agua líquida a 100°C que se calienta hasta que su temperatura alcanza los 200°C. Se considera que la presión se mantiene en todo momento a 1 atm y que el vapor de agua se comporta siempre como un gas ideal.

Datos: $c_{\text{evapor de agua}} = 1850 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$; $L_v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ y $\rho_{\text{agua líquida}} = 1 \text{ g/mL}$

Sol.: $3,9 \cdot 10^4 \text{ J}$.

Entalpía

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

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Sólidos y líquidos. En estos el trabajo de expansión es cero, pues la presión y el volumen prácticamente no varía.

$$\Delta H = \Delta U \implies Q_p = Q_v$$

Gases ideales.

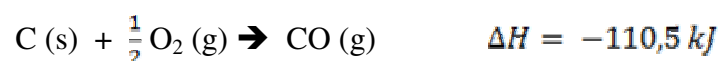
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + \Delta nRT$$

$$Q_p = Q_v + (\Delta n)RT$$

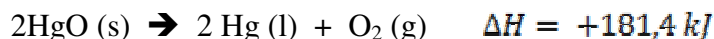
Ecuación termoquímica. Diagramas entálpicos

La **ecuación termoquímica** representa además de las sustancias que intervienen y los coeficientes estequiométricos para cada una de ellas, el estado físico en el que se encuentra cada sustancia y la cantidad de calor que interviene en el proceso. También se indica la presión y la temperatura. Como la mayoría de las veces los procesos se realizan a presión constante, el calor se expresa como entalpía (ΔH).

En los **procesos exotérmicos** la variación de entalpía es negativa ($\Delta H < 0$ J):



En los **procesos endotérmicos** la variación de entalpía es positiva ($\Delta H > 0 \text{ J}$):



- 4) La variación de entalpía del proceso en el que se quema 1 mol de gas butano para dar dióxido de carbono y agua líquida es de -2878 kJ/mol . Determina el calor que se desprenderá si el proceso tiene lugar a volumen constante y a 25°C . **Sol.:** $-2869,3 \text{ J}$.

Entalpías de reacción y de formación

En un proceso químico la entalpía depende del estado físico de los componentes de dicho proceso. Por este motivo se decide estandarizar las condiciones en las que se tabulan los valores de entalpía: $P = 1 \text{ atm}$, concentración = 1 M y $t = 25^\circ\text{C}$.

La **entalpía estándar de reacción** (que se simboliza ΔH^0) es la variación de entalpía de una reacción en la que tanto reactivos como productos están en estado estándar.

La **entalpía estándar de formación** es la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de sustancia en su estado estándar (estado termodinámico más estable) a partir de sus elementos en dicho estado.

Matemáticamente podemos expresar estas:

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

Algunos ejemplos importantes:

Entalpías de combustión estándar de una sustancia es la variación de entalpía del proceso en el cual 1 mol de dicha sustancia reacciona con O_2 para dar $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ y $\text{H}_2\text{O (l)}$.

Entalpía de hidrogenación estándar de una sustancia es la variación de entalpía del proceso en el cual 1 mol de una sustancia insaturada capta H_2 para convertirse en la sustancia saturada correspondiente.

Entalpía de enlace es la energía que se requiere para romper 1 mol de enlaces entre dos átomos:

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

Ley de Hess

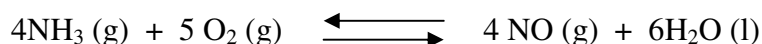
La ley de Hess fue enunciada en 1840, cuando la termoquímica aún no se había desarrollado teóricamente, de ahí su gran importancia posterior. La ley establece que el calor absorbido o desprendido en una reacción química a presión constante es siempre el mismo, ya se efectúe la reacción de una vez o escalonada en varias etapas. Esta dice:

“La entalpía de reacción estándar es la suma de las entalpías estándar de las reacciones, a la misma temperatura, en las cuales la reacción total puede dividirse formalmente”.

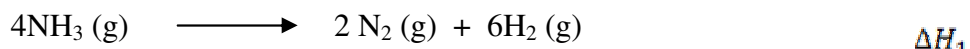
Esto se debe a que al ser la entalpía una función de estado su valor es independiente del camino entre el estado inicial especificado (reactantes) y el estado final especificado (productos).

Por tanto, la entalpía de una reacción puede expresarse como la suma y diferencia apropiada de las entalpías de formación de todos los componentes.

Es decir, considera formalmente cualquier reacción química por descomposición de los reactivos en sus elementos químicos y, a continuación, la formación de los productos a partir de aquellos elementos:



Esta reacción se puede obtener a partir de estas otras dos:



De esta forma, la entalpía de la reacción se puede obtener:

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

Entropía. Segundo principio de la termodinámica

En la Naturaleza se observan procesos que transcurren espontáneamente, es decir, sin una fuerza externa que los realice:

- 1) Un **gas comprimido** en un recipiente cerrado, sujeto por una válvula. Cuando ésta se abre, el gas se expande espontáneamente hasta ocupar todo el volumen del sistema. Nunca se ha observado que de una forma espontánea, sin fuerza externa, el gas se concentre en un volumen pequeño del sistema.
- 2) Dos cuerpos en contacto a la **misma temperatura**. No se observa que espontáneamente, al cabo de un tiempo, uno tenga mayor temperatura que el otro.
- 3) Un hidrocarburo en estado gaseoso está encerrado en un volumen con oxígeno y salta una chispa eléctrica, el hidrocarburo reacciona con el oxígeno, espontáneamente, para dar dióxido de carbono y agua. El proceso inverso, de formación de un hidrocarburo a partir de dióxido de carbono y agua, no se ha observado nunca espontáneamente.

Al final de todos estos procesos espontáneos se alcanza un equilibrio físico o químico y el sistema permanece estable externamente.

Para explicar la espontaneidad de las reacciones químicas el primer principio no es suficiente. Por tanto, para conocer cuándo transcurrirá espontáneamente un proceso físico o químico, será necesario cuantificar esta tendencia espontánea al cambio físico o químico y del sentido en que éste se produce.

Durante bastantes años se pensó que los procesos espontáneos estaban relacionados con los **procesos exotérmicos**. Pero hay muchos **procesos espontáneos endotérmicos**.

En 1860 Clausius publicó su segundo gran trabajo en el que introdujo otra nueva función de estado termodinámica llamada **entropía, S**, y expresó la **segunda Ley de la termodinámica** en términos de la entropía.

La palabra entropía procede del griego y significa transformación. Es una medida de la aptitud o capacidad para el cambio. Finalmente, la entropía es la medida del grado de desorden de un sistema, a mayor **desorden**, mayor es la entropía.

Se considera la entropía una función de estado, es decir, que no depende del tipo de transformación sino de los estados inicial y final, y para cualquier cambio en el estado termodinámico del sistema debe cumplir la expresión:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

donde el signo igual se aplica si el cambio se realiza **reversiblemente** (proceso en el que el sistema permanece esencialmente en equilibrio durante el proceso entero), y el signo de la desigualdad se aplica si el cambio se realiza **irreversiblemente**.

El segundo principio de la termodinámica está unido al concepto de espontaneidad, es decir, nos va a determinar si un sistema pasa de un estado a otro mediante un cambio espontáneo, o bien, forzado.

Enunciado del segundo principio: un sistema evoluciona de forma espontánea si la entropía del universo aumenta con esa transformación, es decir, aumenta el desorden ($\Delta S_{\text{universo}} > 0 \text{ J/K}$):

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

Los procesos son espontáneos si ocurre:

Exotérmicos. Se pueden dar los casos:

- 1) Se incrementa la entropía del sistema (elevación del número de partículas en estado gaseoso...).
- 2) Disminuye la entropía del sistema, pero menos que el aumento que experimenta la entropía del entorno.

Endotérmicos. La entropía del entorno disminuye menos de lo que aumenta la entropía del sistema.

La entropía de una sustancia a una presión y temperatura dadas se puede conocer, cosa que no ocurre con la energía interna o la entalpía de las que solamente es posible conocer su variación.

Para conocer la entropía se aplica el **tercer principio de la Termodinámica:** la entropía de una sustancia (elemento o compuesto) cristalina pura, con ordenamiento perfecto, es nula en el cero absoluto.

Este principio permite establecer un punto de referencia que permite conocer la entropía de un sistema dado: se define la entropía molar estándar, S° (J/mol·K), de una sustancia como la entropía de un mol de la misma a la presión de una atmósfera y a la temperatura de 25 °C. Los valores de S° suelen aparecer tabulados (en tablas).

Como la entropía es una función de estado, se puede conocer la variación de entropía de un proceso si se conocen las de las sustancias que intervienen:

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

Se puede deducir:

- 1) La entropía es una magnitud extensiva: la S de una sustancia se multiplica por el coeficiente estequiométrico (n).
- 2) La variación de entropía es igual y de signo contrario a la del proceso inverso.
- 3) En los gases lo que más influye es el número de partículas: a mayor número de partículas en los productos, $\Delta S > 0 \text{ J/K}$; si es menor, $\Delta S < 0 \text{ J/K}$; y si no varía, $\Delta S \approx 0 \text{ J/K}$.

Energía libre de Gibbs. Espontaneidad de las reacciones químicas

El físico americano J. W. Gibbs definió una nueva función termodinámica, **energía libre**, que nos expresa si un proceso químico se produce espontáneamente en unas determinadas condiciones de P y T.

Consideremos un sistema químico cerrado, en equilibrio térmico con sus alrededores y siendo la presión externa constante durante la transformación. Por tanto, P y T constantes. A partir, de la desigualdad de Clausius, podemos obtener la forma de expresar qué cambios químicos son espontáneos tomando solamente las propiedades del sistema:

$$\Delta S_{\text{sistema}} \geq \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \implies T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} \geq \Delta H_{\text{sistema}}$$

$$\Delta H^{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S^{\text{sistema}} \leq 0$$

$$\Delta G^{\text{sistema}} = \Delta H^{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S^{\text{sistema}} \leq 0$$

La función de Gibbs depende de la presión y de la temperatura, se define como: $G = H - TS$.

Como hicimos con H y S, en una reacción química podemos obtener la energía libre de Gibbs (kJ/mol) de la forma:

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

Por convenio, la energía libre de formación (1 mol a 25°C) de los elementos en condiciones estándar y en su estado termodinámico más estables es 0 kJ/mol.

Variación de entalpía	Variación de entropía	Variación de energía libre
Proceso exotérmico ($\Delta H < 0$)	$\Delta S > 0 \implies$ aumenta el desorden	$\Delta G < 0 \implies$ proceso siempre espontáneo
Proceso exotérmico ($\Delta H < 0$)	$\Delta S < 0 \implies$ aumenta el orden	Depende de la temperatura: Si $ \Delta H > T \cdot \Delta S \implies \Delta G < 0$ Si $ \Delta H < T \cdot \Delta S \implies \Delta G > 0$
Proceso endotérmico ($\Delta H > 0$)	$\Delta S > 0 \implies$ aumenta el desorden	Depende de la temperatura: Si $ \Delta H > T \cdot \Delta S \implies \Delta G > 0$ Si $ \Delta H < T \cdot \Delta S \implies \Delta G < 0$
Proceso endotérmico ($\Delta H > 0$)	$\Delta S < 0 \implies$ aumenta el orden	$\Delta G > 0 \implies$ proceso siempre no espontáneo