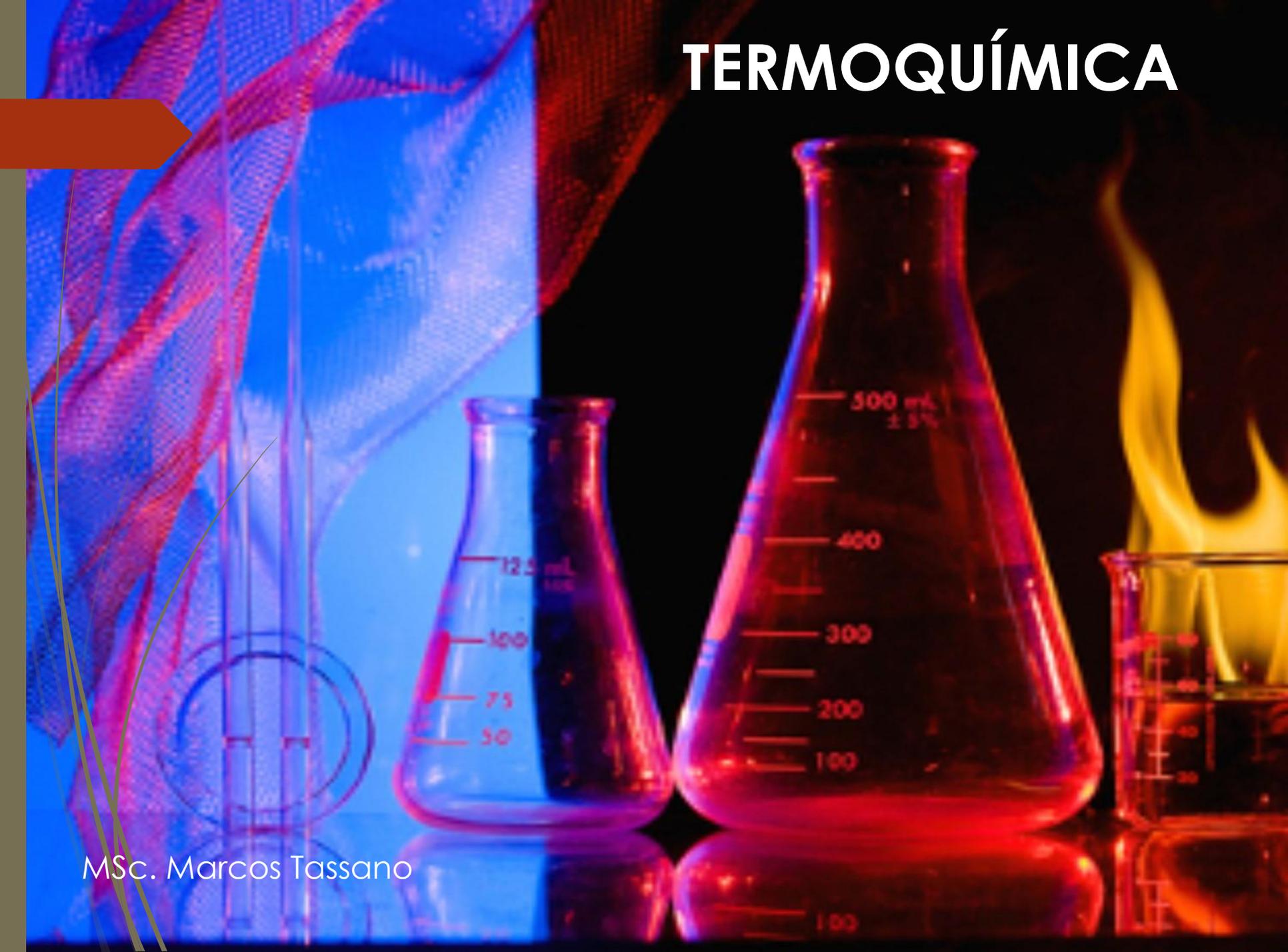
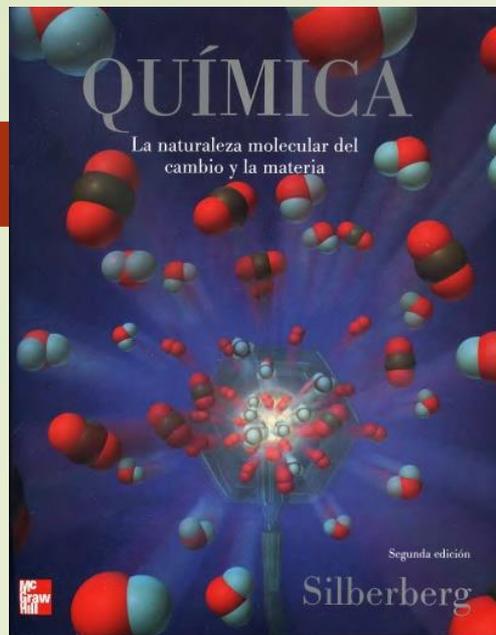


TERMOQUÍMICA

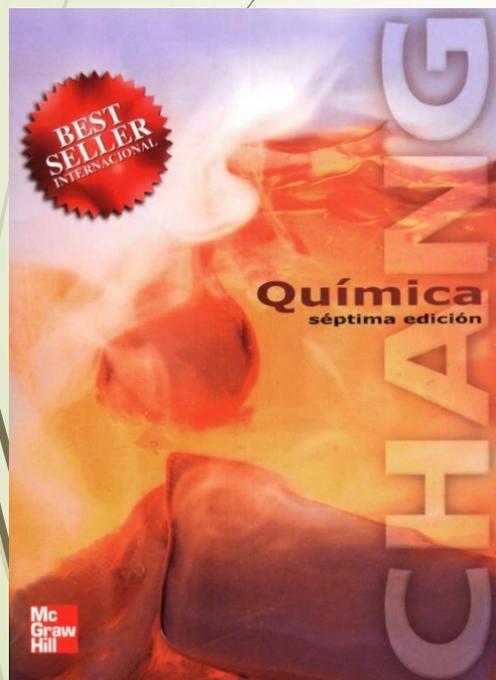
MSc. Marcos Tassano





6 Termoquímica: Flujo de energía y cambio químico

227



CAPÍTULO 6 Termoquímica 205

CAPÍTULO 18 Entropía, energía libre y equilibrio

733



El estudio de la energía y sus transformaciones se llama **TERMODINÁMICA**.

La rama de la termodinámica que estudia los cambios de energía asociados a las reacciones químicas se llama **TERMOQUÍMICA**.

Concepto de Energía:

- Capacidad de realizar un trabajo $E = F \times d$
- Calor: Energía que se transfiere de un objeto a otro debido a una diferencia de temperatura.

En el estudio de la termoquímica, veremos el trabajo de los sistemas químicos y el flujo de calor entre ellos.

Sistema y Entorno.

La porción de universo cuyo detalle se estudia, es denominado **SISTEMA**.

El resto es el **ENTORNO**.

Flujo de energía

SISTEMA + ENTORNO = UNIVERSO

1er principio de la TERMODINAMICA.

La energía *no* puede ser creada *ni* destruida, se conserva.

Se llama **Energía Interna (E)**, a la energía total de un sistema. Su unidad es el Joule (J)

1 J = Kg. m²/s² · Antiguamente 1 cal = 4.184 J

Sistemas



Pueden ser:

- **ABIERTOS** (intercambia materia y energía).
- **CERRADOS** (no intercambia materia y sí energía).
- **AISLADOS** (no intercambia ni materia ni energía).

SISTEMA CERRADO

En un sistema cerrado, solo hay intercambio de energía del sistema con el entorno



En reacciones químicas...
SISTEMAS = Sustancias químicas



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 **ganando** energía.

Son las reacciones **ENDOTÉRMICA**.



Funciones de estado

Tienen un *valor único* para cada estado del sistema.

Su variación solo *depende del estado inicial y final*, y no del camino desarrollado.

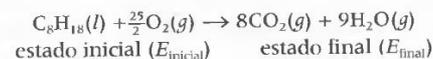
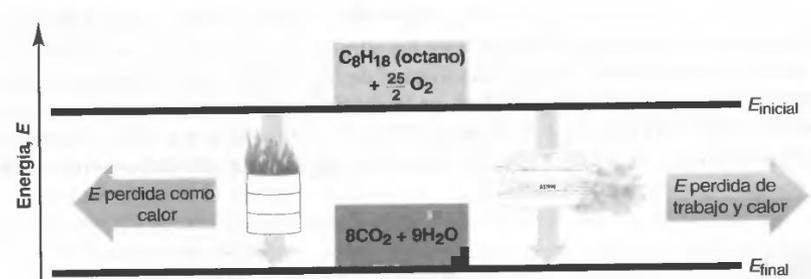


234

Figura 6.6 Dos diferentes rutas de cambio de energía en un sistema.

El cambio en la energía interna cuando una cantidad dada de octano se quema en aire es la misma, no importando cómo sea transferida la energía. A la izquierda, el combustible se quema en una lata abierta, y la energía se pierde casi totalmente como calor. A la derecha, se quema en un motor, por lo que una porción de la energía se pierde como trabajo que mueve el auto, y disminuye la pérdida como calor.

Capítulo 6 Termoquímica: Flujo de energía y cambio químico



1er principio de la Termodinámica

La energía **no** puede ser creada **ni** destruida, se conserva.

Se llama **Energía Interna (E o U)** a la energía total de un sistema

- **No** es posible medirla
- Se mide su **variación**

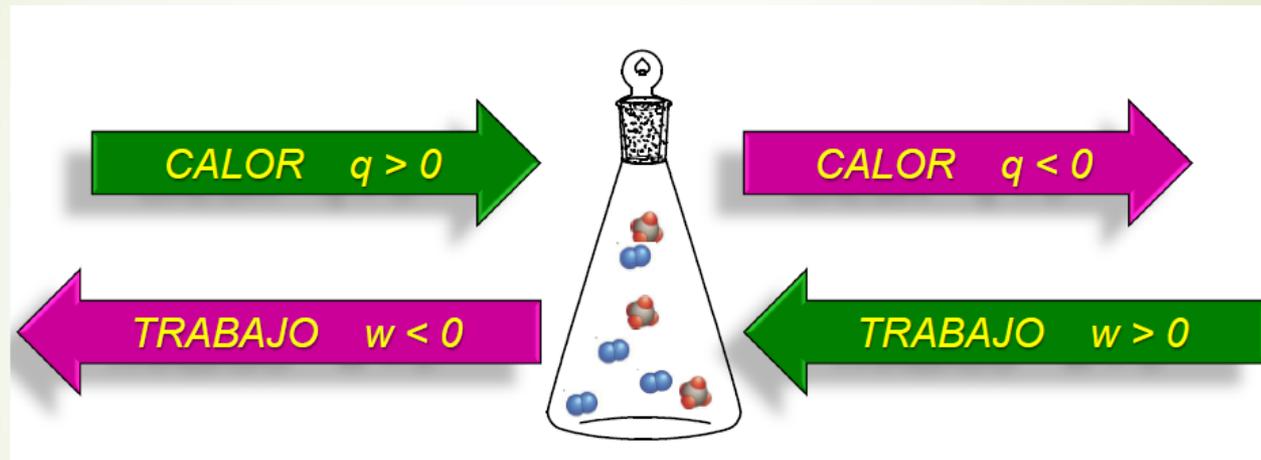
El cambio de energía de un sistema resulta del intercambio de calor entre sistema y entorno y del trabajo realizado sobre o por el sistema

$$\Delta E = Q + W$$

1er principio de la Termodinámica

Q y W > 0 si se realizan a favor del sistema

Q y W < 0 en caso contrario



$$\Delta E = Q + W$$

1er principio de la Termodinámica

Q y W > 0 si se realizan a favor del sistema
Q y W < 0 en caso contrario



$$\Delta E = Q + W$$



Por lo tanto, para determinar ΔE :

- ▶ Debemos medir calor (Q) y trabajo (W).
- ▶ Los tipos mas importantes de W en quimica son:
 - ▶ Trabajo electrico
 - ▶ Trabajo realizado por particulas cargadas en movimiento
 - ▶ Trabajo hecho por un gas en expansion, trabajo PV

Calor a volumen constante (Qv)

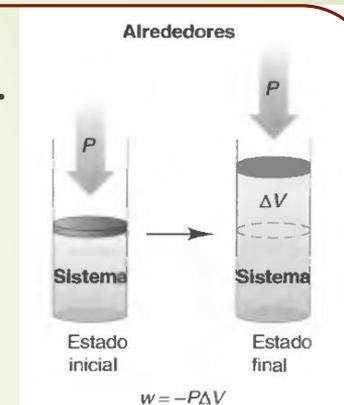
Es el intercambio de energía en un recipiente cerrado que no cambia de volumen.

$$\Delta E = Q + W$$

En un frasco abierto el gas realiza trabajo empujando la atmosfera.

El sistema pierde energía, por lo tanto:

$$W = -P \Delta V$$



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

$$\rightarrow W = 0 \quad \rightarrow$$

$$Q_v = \Delta E$$



Bomba calorimétrica a volumen constante.

Calor a presión constante (Qp)

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

Para reacciones a P cte, la variable **entalpía (H)** elimina la necesidad de considerar el trabajo PV.

$$\Delta E = Q + W \quad (\text{eq. 1})$$

$$p = \text{cte} \rightarrow W = -P \cdot \Delta V \quad (\text{eq. 2})$$

La **entalpía** de un sist. se define como la energía interna mas el producto de la presión y el volumen.

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

Combinamos eq. 1 y eq. 2:

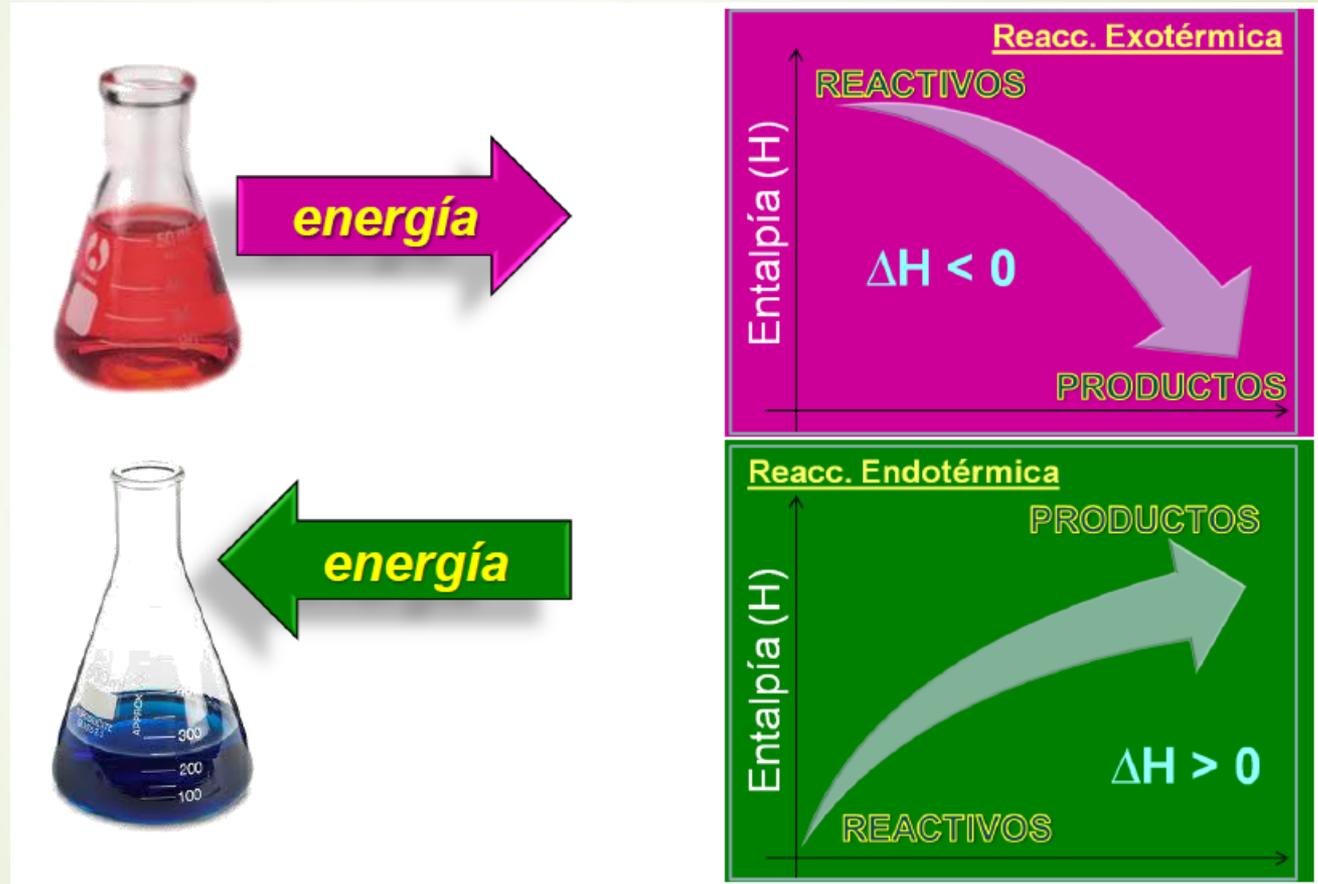
$$\Delta E = Q + W = Q + (-P \Delta V) = Q - P\Delta V \quad \text{despejamos } Q$$

$$Q_p = \Delta E + P \Delta V$$

El cambio de entalpía es igual al calor (Q) ganado o perdido a P cte.

Calor a presión constante (Qp)

$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ la **entalpía** es función de estado



Entalpia= El flujo de energía térmica en los procesos químicos efectuados a presión constante cuando el único trabajo es de presión-volumen, es decir, *la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno.*

Relación entre Q_v con Q_p = Relación entre ΔH y ΔE
(Sólidos y líquidos)

En reacciones de sólidos y líquidos apenas se produce variación de volumen y ...

$$Q_v \cong Q_p$$

es decir:

$$\Delta E \cong \Delta H$$

Relación entre Q_v con Q_p = Relación entre ΔH y ΔE (Gases)

$$\Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V$$

Aplicando la ecuación de los gases:

$$pV = n \cdot R \cdot T$$

y si p y T son constantes, la ecuación se cumplirá para los estados inicial y final:

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

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

Ecuaciones termoquímicas: Expresiones y Conceptos con entalpia (ΔH)

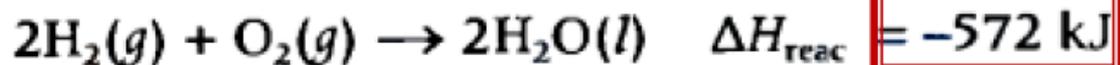
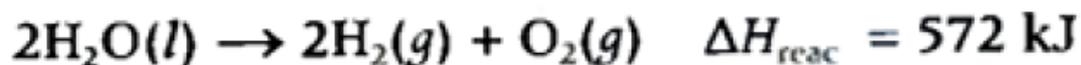
Expresan tanto los reactivos como los productos indicando entre paréntesis su estado físico, y a continuación la variación energética expresada como ΔH .

Ejemplo:

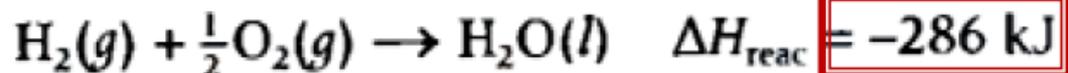
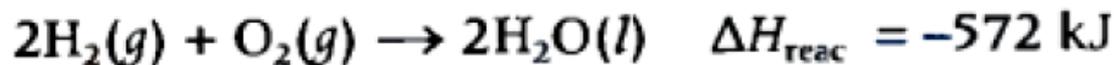


Ecuaciones termoquímicas: Expresiones y Conceptos con entalpia (ΔH)

1) *Signo*. El signo de ΔH depende de la dirección del cambio. El signo del calor de la reacción directa es el *opuesto* al de la reacción inversa



2) *Magnitud*. La magnitud de ΔH es *proporcional a la cantidad de sustancia* en la reacción



Ecuaciones termoquímicas: Expresiones y Conceptos con entalpia (ΔH)

1) Entalpía estándar de reacción

Es el cambio 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 = 1 M)

Se expresa como ΔH^0

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

1.1. Entalpía Estándar de Formación (ΔH_f^0)

Es el cambio entálpico de una reacción de formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos como sustancias en *estado estándar*

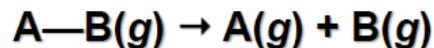


Ecuaciones termoquímicas: Expresiones y Conceptos con entalpia (ΔH)

2) Energía de enlace

Es la energía necesaria para romper un enlace de un mol de sustancia en estado gaseoso

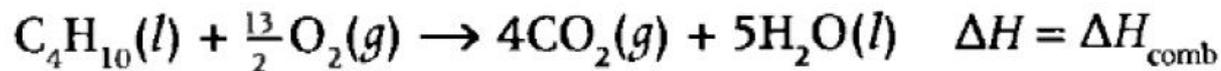
En el caso de moléculas diatómicas es igual a la energía de disociación:



$$\Delta H_{\text{dis}} = E_{\text{enlace}} = E_e$$

3) Calor de Combustión

Es el calor asociado a la reacción entre el O_2 y un mol de sustancia en un proceso de combustión



etc..

Ley de Hess

Recuerda que **H** es función de estado.

“Si una serie de reactivos (por ej. A y B) reaccionan para dar una serie de productos (por ej. C y D), la cantidad de calor involucrado (liberado o absorbido), es siempre la misma, independientemente de si la reacción se lleva a cabo en una, dos o más etapas; siempre y cuando, las condiciones de presión y temperatura de las diferentes etapas sean las mismas”.

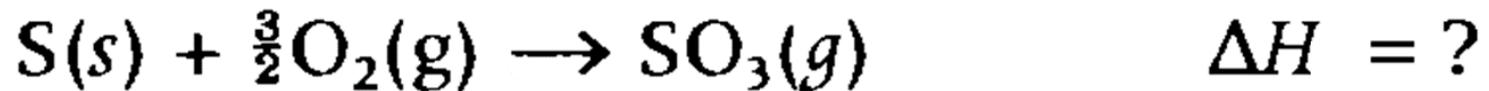


Los cambios de entalpía son aditivos: $\Delta H_{\text{neto}} = \Sigma \Delta H_r$.

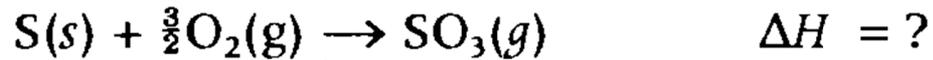
Ley de Hess

- Por ej. suponiendo que se desea determinar la entalpía del siguiente proceso a cierta T y P cte

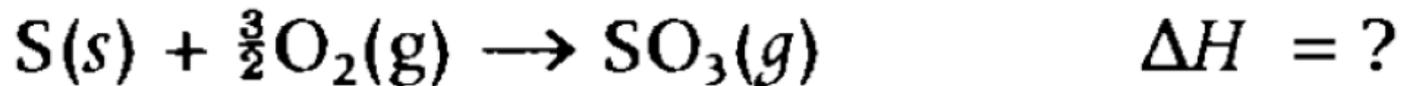
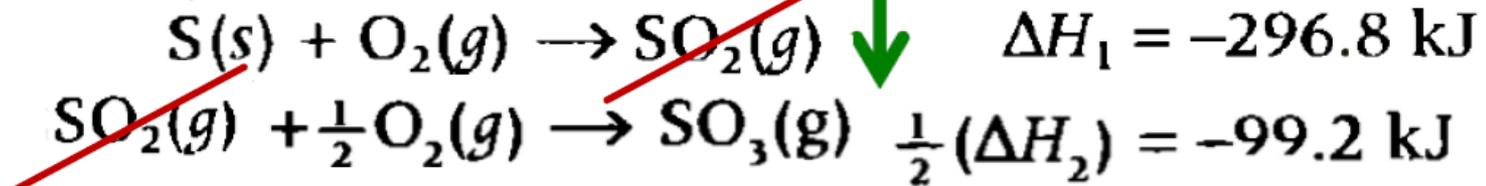
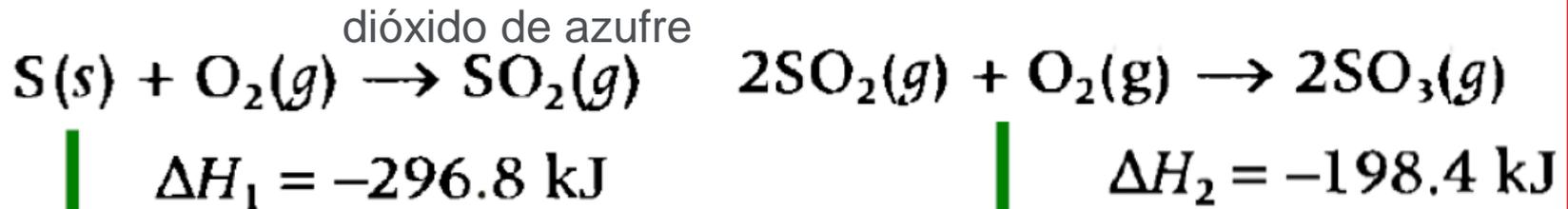
óxido de azufre (VI)



Ley de Hess



se conocen:

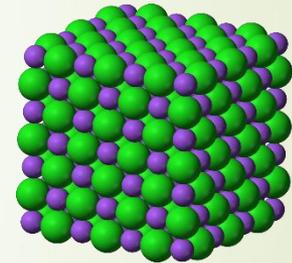


$$\Delta H = \Delta H_1 + \frac{1}{2}(\Delta H_2) = -296.8 \text{ kJ} + (-99.2 \text{ kJ}) = -396.0 \text{ kJ}$$

Ley de Hess y enlace iónico

- Al desarrollar ecuaciones para cuantificar la interacción entre las partículas que forman un sólido cristalino, se supuso que algunas de ellas tenían carga eléctrica positiva y otras negativa, y que ésta era la única causa de que estuvieran unidas. Es decir, se propuso un modelo 100% electrostático para describirlas.

Energía reticular (U) (según R. Chang): es la energía necesaria para separar completamente 1 mol de un compuesto iónico sólido, en sus iones en estado gaseoso.



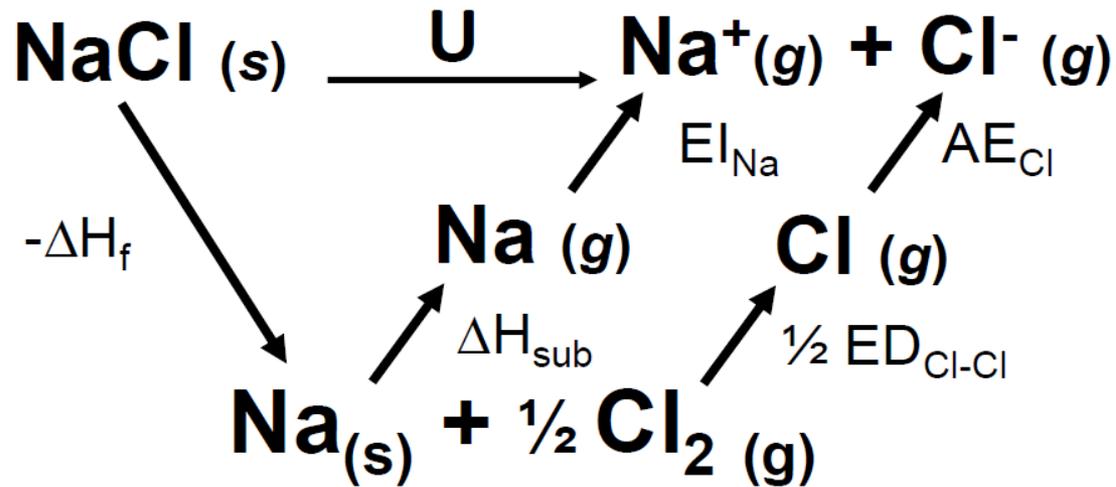
Cristal de cloruro de sodio (NaCl)



LEY DE HESS

Energía reticular (U) (según R. Chang): es la energía necesaria para separar completamente 1 mol de un compuesto iónico sólido, en sus iones en estado gaseoso.

El enunciado de Hess permite calcular energías de reacciones tales como la energía reticular (**U**) de los sólidos iónicos



$$\mathbf{U = -\Delta H_f + \Delta H_{\text{sub}} + EI_{\text{Na}} + \frac{1}{2} ED_{\text{Cl-Cl}} + AE_{\text{Cl}}}$$

CICLO DE BORN-HABER

ΔH_f = Entalpia 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 condiciones estándar.

ΔH_{sub} = entalpia de sublimación (pasaje de sólido a gas)

$ED_{\text{Cl-Cl}}$ = energía de disociación (molécula pasando a átomos independientes)

EI_{Na} (energía de ionización) y AE_{Cl} (afinidad electrónica)

Segunda ley de la Termodinámica

El segundo principio de la termodinámica dictamina que si bien la materia y la energía no se pueden crear ni destruir, sí se pueden transformar, y establece el **sentido** en el que se produce dicha transformación.

“Existe una dirección hacia la cual cualquier sistema que no esté en equilibrio, se desplaza”



Todo proceso que se efectúe sin intervención externa, se dice que es **espontáneo**, y todo proceso espontáneo en una dirección será **no espontáneo** en la dirección inversa.

Entropía (S).



El estado de desorden se expresa por la magnitud termodinámica llamada entropía (**S**). A mayor desorden, mayor valor de **S**.

La entropía es una función de estado

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

Unidades ΔS : J/K



El signo de ΔS durante un proceso nos indica si el sistema aumenta o disminuye su desorden:

$\Delta S < 0 \rightarrow$ El desorden del sistema disminuye.

$\Delta S = 0 \rightarrow$ El desorden del sistema permanece constante.

$\Delta S > 0 \rightarrow$ El desorden del sistema aumenta.

El segundo principio de la termodinámica establece que:

La variación de entropía en un sistema aislado es positiva si el proceso es irreversible y nula si el proceso es reversible.



Cuando un proceso sucede espontáneamente en un sistema aislado , siempre acaba en un estado de mayor desorden.

En el mundo real, rara vez estamos en presencia de un sistema aislado, en general se intercambia **E** en forma de calor o trabajo.

En cualquier proceso espontáneo, siempre hay un incremento en la entropía del universo.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

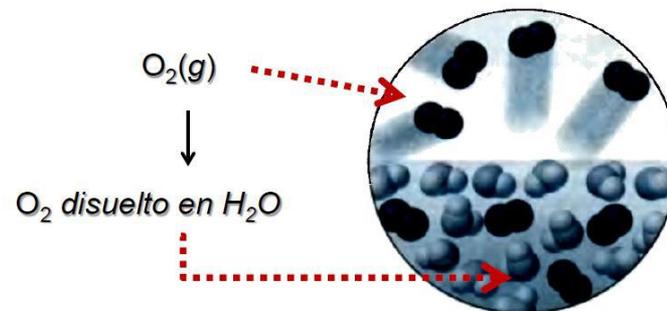
Interpretación molecular.

Formas en que las moléculas almacenan energía (**E**):

- Traslación
- Vibración
- Rotación

A medida que aumentan la **T**, la **E** almacenada en estas formas de movimiento, también aumentan.

$$\Delta S < 0$$

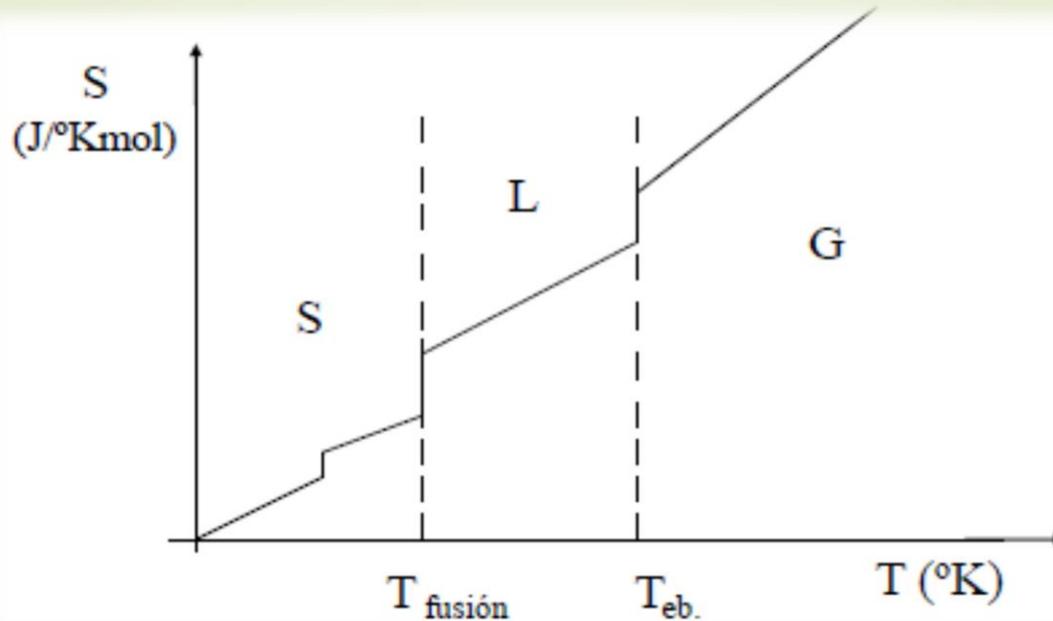


Extraído de:
Silberberg, M.S., Química: La naturaleza molecular del cambio y la materia, 2ª Ed, McGraw-Hill, 2002

3er ley de la Termodinámica.

La entropía de una sustancia cristalina pura, a la temperatura de 0 K es igual a cero.

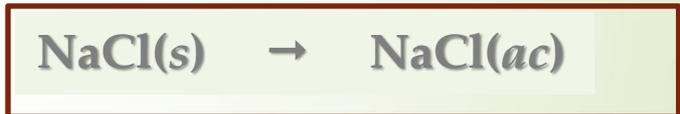
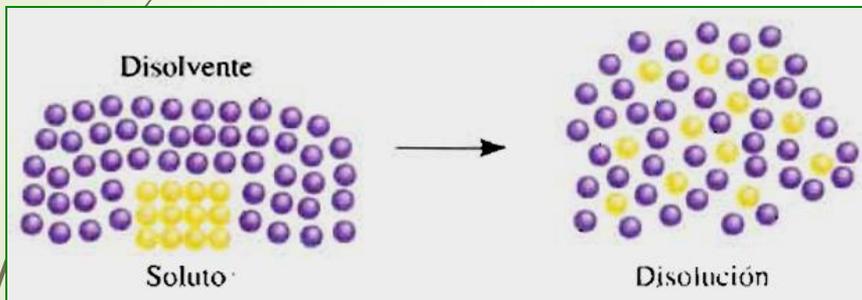
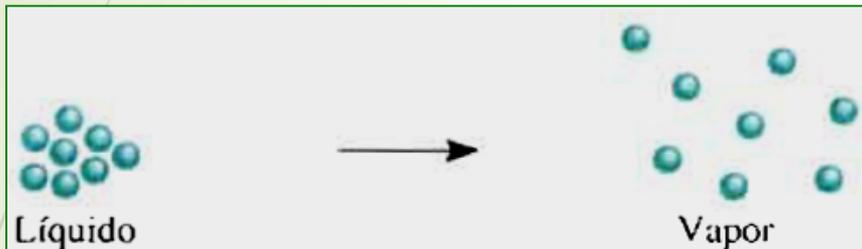
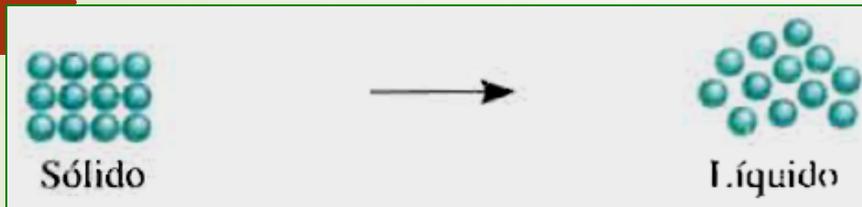
$$S (0^\circ K = -273,15^\circ C) = 0$$



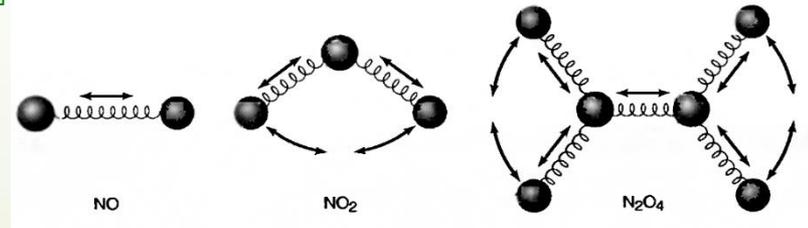
Se espera que la entropía S aumente cuando:

- Se forman líquidos o soluciones a partir de sólidos.
- Se forman gases a partir de sólidos o de líquidos.
- Aumenta N° de moléculas de gas en una reacción química.
- Aumenta la temperatura.

$$\Delta S > 0$$



Aumento en la complejidad molecular



Extraído y modificado de: **Silberberg, M.S., Química: La naturaleza molecular del cambio y la materia, 2ª Ed, McGraw-Hill, 2002**

$S^0(g):$	211	240	304
-----------	-----	-----	-----

Cálculos de ΔS .

No hay métodos fáciles para medir ΔS en una reacción química, pero midiendo experimentalmente la variación de la capacidad calorífica con la temperatura, se puede determinar la entropía de S para muchas sustancias a cualquier temperatura, basándose en el punto de referencia $S = 0$ para el estado cristalino perfecto (tercera ley de la termodinámica).

La entropía de **298 K** y **1 atm** se llama **entropía estándar**, y para una reacción química se cumple que:

$$\Delta S^{\circ} = \sum_i n_i S^{\circ}_{\text{prod}} - \sum_i m_i S^{\circ}_{\text{react}}$$

Unidades S° : **J/mol. K**

Energía libre de Gibbs (ΔG)

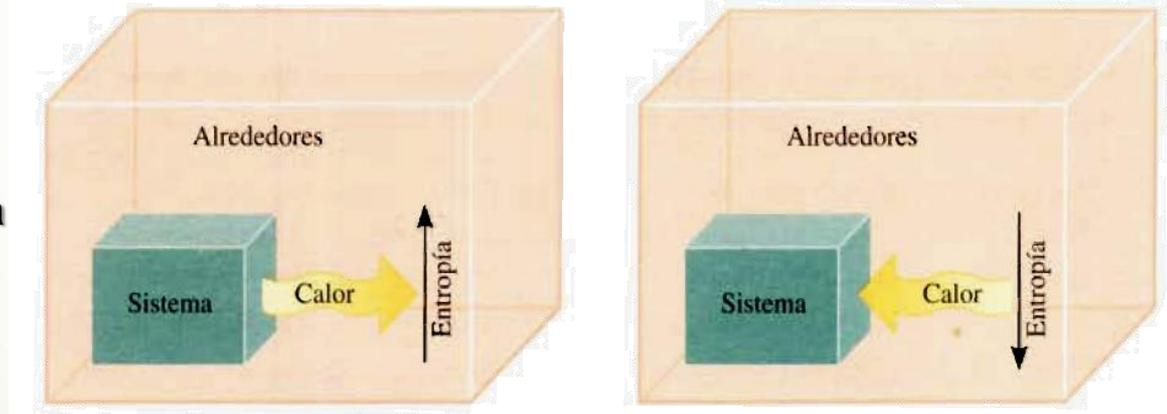
Si se retoma el concepto de la **SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA**, un *proceso espontáneo* será aquel que

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

El $\Delta S_{\text{entorno}}$ se puede expresar en función de *cambios en el sistema*, según

$$\Delta S_{\text{entorno}} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

a P constante



Extraído de: Chang R. & College W. *Química*. 7ª Ed. McGraw-Hill Int. 2002

Sustituyendo en la ecuación de la **SEGUNDA LEY**

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0$$

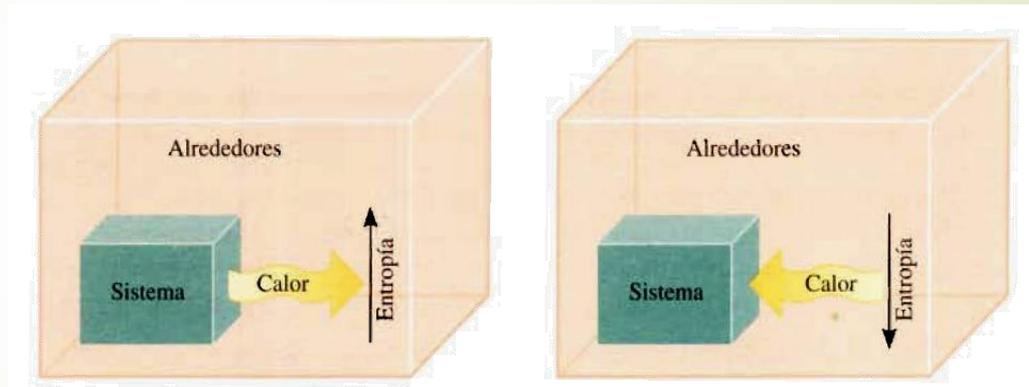
Si se retoma el concepto de la **SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA**, un *proceso espontáneo* será aquel que

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

El $\Delta S_{\text{entorno}}$ se puede expresar en función de *cambios en el sistema*, según

$$\Delta S_{\text{entorno}} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

a P constante



Extraído de: Chang R. & College W. *Química*. 7ª Ed. McGraw-Hill Int. 2002

Sustituyendo en la ecuación de la **SEGUNDA LEY**

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0$$

Así la espontaneidad se puede expresar en función de propiedades del sistema

Energía libre de Gibbs (ΔG)

► ... haciendo algunas

► operaciones ... $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0$

► multiplicando por T

$$T \cdot \Delta S_{\text{universo}} = T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}} > 0$$

multiplicando por -1

$$-T \cdot \Delta S_{\text{universo}} = -T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta H_{\text{sistema}} < 0$$

... por lo tanto se puede decir que, a P constante, un proceso (sistema) será espontáneo si

$$\Delta H_{\text{proceso}} - T \cdot \Delta S_{\text{proceso}} < 0$$

Energía libre de Gibbs.

$$G = H - T \cdot S \quad (T \text{ en } ^\circ\text{K}) \rightarrow \text{a } T \text{ cte.} \quad \boxed{\Delta G = \Delta H - T \Delta S}$$

Si $\Delta G < 0$ → La reacción es *espontánea* en esa dirección.

Si $\Delta G = 0$ → La reacción está en *equilibrio*.

Si $\Delta G > 0$ → La reacción es *no espontánea*.

En cualquier proceso espontáneo a **T** y **P**
ctes,
G siempre disminuye.

ΔG es una función de estado \rightarrow se pueden tabular los ΔG_f° en condiciones estándar.

Estado de la materia	Estado estándar (T= 298 K)
Sólido	Sólido puro
Líquido	Líquido puro
Gas	P= 1 atm
Solución	1 M

ΔG_f° de los elementos en estado estándar = 0.

Al igual que para la entalpia:

$$\Delta G^\circ = \sum_i n_i \Delta G^\circ_{\text{prod}} - \sum_i m_i \Delta G^\circ_{\text{react}}$$

Energía libre y temperatura.

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

ΔH	ΔS	ΔG	Características de la reacción	Ejemplo
-	+	Siempre negativa	Espontánea a toda T	$2 \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$
+	-	Siempre positiva	No espontánea a toda T	$3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}_3(\text{g})$
-	-	Negativa a T bajas Positiva a T altas	Esp. a T bajas No esp. a T altas	$\text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{s})}$
+	+	Positiva a T bajas Negativa a T altas	No esp. a T bajas Esp. a T altas	$\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$

Energía libre y trabajo.

El ΔG en un proceso, es igual al máximo trabajo útil que puede realizar un sistema sobre su entorno, en un proceso que ocurre a **P** y **T ctes.** →

$$\Delta G = W_{\text{máx.}}$$

- Es la porción del ΔE en una reacción espontánea que está libre para hacer un trabajo. El resto de la **E** pasa al entorno como calor.
- En un proceso no espontáneo, $\Delta G > 0$, y es la mínima cantidad de trabajo que se debe realizar para que el proceso se efectúe.
- *Muchas de las RQ necesarias para la vida son procesos no espontáneos que ocurren, pues están acoplados a reacciones que si son espontáneas y liberan **E**.*

Bioenergética: estudio cuantitativo de la transferencia y utilización de la energía en los sistemas biológicos.

La única energía que pueden utilizar las células vivas (*P y T = ctes*) es la energía libre → **Energía libre de Gibbs (G)**

Energía libre y recursos naturales.

Existen procesos físicos energéticamente favorables ($\Delta G < 0$) que son utilizados para producir energía



.... pero también procesos químicos

Energía libre y recursos naturales.



La energía solar produce procesos energéticamente favorables ($\Delta G < 0$)

