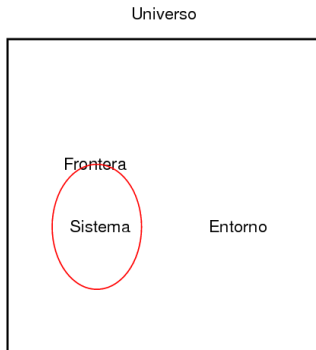


# Tema 4: Termoquímica

- Calor de reacción.
- Calor de reacción a presión constante y a volumen constante.
- Leyes termoquímicas.
- Entalpía, Entropía y Energía libre estandar de formación de un compuesto.
- Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química.
- Influencia de la temperatura (presión constante) en la entalpía y la entropía de una reacción química.
- Funciones de Helmholtz y de Gibbs.
- Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

## El sistema

- **Sistema**: la parte del universo en que estamos interesados.
- **Medio**: el resto del universo.
- El sistema y el medio están separados por la **frontera**.
- La frontera puede ser real (p. ej., una pared) o imaginaria.



## Tipos de frontera

- Una frontera es **impermeable** si no permite el paso de materia a través de ella.
- Una frontera es **semipermeable** si permite el paso de algunos tipos de moléculas pero no de otras.
- Una frontera es **rígida** si no permite cambios de volumen en el sistema.
- Una frontera es **adiabática** si no permite el flujo de calor.
- Una frontera que permite el flujo de calor recibe el nombre de **diatérmica**.

## Tipos de sistemas

- Un sistema es **abierto** si puede intercambiar materia con el medio.
- Un sistema es **cerrado** si su frontera es impermeable. No puede intercambiar materia con el medio. Puede intercambiar trabajo y calor.
- Un sistema es **adiabático** si su frontera es impermeable y adiabática. No puede intercambiar materia ni calor con el medio. Puede intercambiar trabajo.
- Un sistema es **aislado** si no puede intercambiar trabajo, calor ni materia con el medio. Su frontera es impermeable, adiabática y rígida.

## Funciones de estado

- También se denominan **variables de estado**.
- Son propiedades físicas cuantitativas que dependen del estado en que se encuentre el sistema.
- Algunas coinciden con las propiedades físicas usuales de la mecánica: presión, volumen, masa, energía.
- En termodinámica se definen otras nuevas como la temperatura o la entropía.
- También se definen otras funciones de estado que son combinaciones de las anteriores: entalpía, función trabajo, energía libre.
- Sus variaciones en un proceso sólo dependen de los estados al comienzo y al final del proceso, sin que importe el camino seguido para pasar de uno a otro.

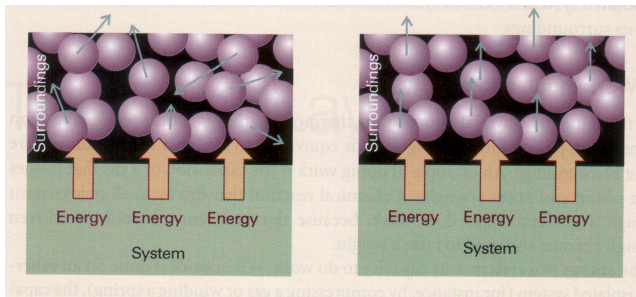
## Funciones de camino

- Son funciones relacionadas con los cambios de estado termodinámico, **no** con los estados termodinámicos en sí.
- Su valor en un proceso depende del camino seguido por el sistema para pasar del estado inicial al final.
- Sus efectos se manifiestan a través de la frontera. (Un sistema no puede realizar trabajo sobre sí mismo).
- Las principales funciones de camino son el **trabajo** y el **calor**.
- Su utilidad reside en que son fáciles de medir experimentalmente.

## Trabajo y Calor

- **Trabajo** es una cantidad de energía que se puede invertir *completamente* en elevar una masa en un campo gravitatorio (*trabajo útil*).
- **Calor** es una cantidad de energía que fluye entre el sistema y el medio en virtud de una diferencia de temperatura.
- Criterio de signos: el calor y el trabajo se definen como positivos si implican un aumento de la energía del sistema y negativos si conducen a una disminución.
- En sistemas abiertos puede ser difícil definir con precisión estas propiedades.

## Trabajo y Calor, interpretación a escala molecular



- Desde el punto de vista microscópico el calor corresponde a un movimiento molecular *desordenado*.
- Desde el punto de vista microscópico el trabajo corresponde a un movimiento molecular *ordenado*.



## Propiedades extensivas e intensivas

- Una propiedad es **extensiva** si su valor depende del tamaño del sistema.
- Una propiedad es **intensiva** si su valor es independiente del tamaño del sistema.
- Las propiedades extensivas son aditivas.
- Las propiedades intensivas no son aditivas.
- El cociente de dos propiedades extensivas da una propiedad intensiva.
- Ejemplos de propiedades extensivas: el volumen, la masa, la energía, el número de moles, el calor, el trabajo.
- Ejemplos de propiedades intensivas: la densidad, la temperatura, la presión.
- **Propiedades molares**: son propiedades intensivas que resultan de dividir una propiedad extensiva entre el número de moles del sistema.

## Estado termodinámico

- El **estado termodinámico** de un sistema viene definido por el valor de todas sus funciones de estado.
- Para determinar el estado de un sistema basta con fijar el valor un número de variables de estado igual a:  $n_{comp} + n_W + 2$ .
- $n_{comp}$  es el número de variables necesario para definir la composición del sistema.
- $n_W$  es el número de tipos de trabajo que puede intercambiar el sistema con el medio.
- De ellas, al menos una debe ser extensiva.
- P. ej. en un sistema formado por una única sustancia, en una única fase, y que sólo puede realizar trabajo  $PV$ , basta con fijar el valor de dos de sus funciones de estado y el número de moles.

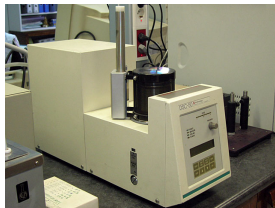
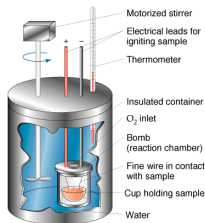
- Por definición, dos sistemas que están en equilibrio térmico entre sí tienen la misma temperatura; dos sistemas que no lo están tienen temperaturas diferentes.
- **Ley cero de la termodinámica:** dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero lo están entre sí.
- Si dos sistemas que no están en equilibrio térmico entre sí se ponen en contacto a través de una frontera *diatérmica* (es decir, no adiabática), se produce un flujo de calor desde el sistema de mayor temperatura al de menor temperatura.
- La ley cero permite medir temperaturas por comparación.

# Calor de reacción

- El calor intercambiado entre el sistema y el medio se mide a través de los cambios de temperatura que experimentan.
- La medida se realiza mediante un **calorímetro**.
- La relación entre el cambio de temperatura medido en el calorímetro y el calor transferido es:

$$\delta q = C_{cal} \delta T$$

donde  $C_{cal}$  es la **capacidad calorífica** del calorímetro.



## Capacidad calorífica

- Es una propiedad de camino estrechamente ligada a la medida de la transferencia de calor entre un sistema cerrado y el medio.
- La capacidad calorífica de un sistema viene dada por:

$$C = \frac{\delta q}{\delta T}$$

- La capacidad calorífica medida en determinadas condiciones se asocia con variaciones de funciones de estado. P.ej. en procesos a volumen constante de sistemas cerrados que sólo realizan trabajo  $PV$ :

$$C_V = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

donde  $U$  es la energía del sistema.

- **Baño térmico**: es un sistema ideal de capacidad calorífica infinita.

## Capacidad calorífica: ejemplo

**Ejemplo:** Calculad cuánta energía hace falta para elevar la temperatura de 1.000 kg de agua de 20.0 °C a 100.0 °C (a una presión de 1 atm).

**Dato:** El calor específico del agua en ese rango vale  $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

**Solución:** El calor necesario para conseguir este cambio de temperatura será:

$$\begin{aligned} q &= m \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T = 1000\text{g} \cdot 4.184 \frac{\text{J}}{\text{g} \text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot (100.0 - 20.0) \text{ }^{\circ}\text{C} \\ &= +335 \text{ kJ} = +80.0 \text{ kcal} \end{aligned}$$

El signo **más** significa que el sistema recibe energía en forma de calor.

# Calor de reacción a presión constante y a volumen constante

- al calor de reacción a presión constante lo denominamos entalpía:

$$q_P = \Delta H$$

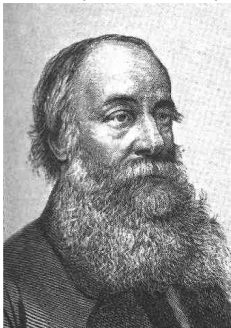
- al calor de reacción a volumen constante lo denominamos energía interna:

$$q_V = \Delta U$$

- En un sistema **cerrado** que sólo puede realizar trabajo ( $P \cdot V$ ) y que permanece a presión constante, el calor intercambiado coincide con la variación de entalpía. En los sistemas reactivos, trabajando en esas condiciones, se pueden medir los cambios de entalpía sin más que medir los calores intercambiados entre el sistema y el medio durante la reacción (por ejemplo en un calorímetro).

## Primer principio de la Termodinámica

James Prescott  
Joule (1818-1889)



- En un sistema cerrado, la suma del calor y el trabajo intercambiado con el medio es igual a la variación de una función de estado: la *energía interna* del sistema.

$$dU = \delta q + \delta W \longrightarrow \Delta U = q + W$$

- Como consecuencia, si se aplica a un sistema **aislado** como el Universo,

$$dU = 0$$

$$\Delta U = 0 \longrightarrow U_f = U_i$$

y tenemos la Ley de conservación de la energía



## El trabajo de expansión ( $P \cdot V$ )

- El trabajo de expansión (o trabajo  $PV$ ) que intercambia un sistema con el medio viene dado por:

$$dW_{PV} = -P_{op} dV$$

donde  $P_{op}$  es la *presión de oposición*: presión que ejerce el medio sobre el sistema.

- En forma integral:

$$W_{PV} = - \int_{V_0}^{V_f} P_{op} dV$$

- La integral depende del camino seguido desde  $V_0$  hasta  $V_f$ .

## El segundo principio de la termodinámica: la entropía

- La **entropía** es una función de estado cuyas variaciones vienen dadas por:

$$dS \equiv \left( \frac{\delta q}{T} \right)_{rev}$$

- La entropía en un sistema **aislado** nunca puede disminuir; aumenta en los procesos irreversibles y permanece constante en los reversibles:

$$dS \geq 0 \quad \text{Sistema aislado}$$

- El equilibrio termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando la entropía del sistema es máxima.
- Desigualdad de Clausius**: para sistemas **cerrados** en equilibrio térmico y mecánico:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

- La termodinámica no dice nada acerca de la velocidad con la que los sistemas fuera del equilibrio se aproximan al equilibrio.

# Entalpía, Entropía y Energía libre estandar de formación de un compuesto

## Entalpía

- En un sistema cerrado que sólo puede realizar trabajo  $PV$  y que permanece con presión constante, el calor intercambiado coincide con la variación de la entalpía.
- En los sistemas reactivos, trabajando en esas condiciones, se pueden medir los cambios de entalpía sin más que medir los calores intercambiados entre el sistema y el medio durante la reacción.
- La variación de entalpía en un cambio de estado es independiente del camino seguido.
- Las entalpías están indeterminadas en una constante aditiva (no hay un origen de entalpías definido, si se prescinde de la relación entre masa y energía).
- En general, la entalpía es una función de la presión y de la temperatura.
- Para gases ideales, la entalpía es independiente de la presión.

# Entalpía, Entropía y Energía libre estandar de formación de un compuesto

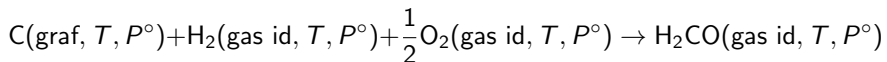
## Estados normales de las sustancias puras

- El **estado normal** (o *estándar*) de un sólido o líquido puro es el estado correspondiente a una presión de 1 bar y a una temperatura  $T$ .
- Para gases el estado normal es el estado en que  $P = 1$  bar y el gas se comporta como un gas ideal.
- El estado normal se denota con un superíndice  $^{\circ}$  y el valor de la temperatura como subíndice.
- P.ej. el volumen molar normal de una sustancia pura a 300K se denota como  $V_{m,300}^{\circ}$ .

# Entalpía, Entropía y Energía libre estandar de formación de un compuesto

## Entalpías normales de formación

- **Entalpía normal de formación:** variación de entalpía que acompaña a la formación de una sustancia en su estado normal a partir de sus elementos, separados y en sus estados de referencia. Se denota como  $\Delta_f H_T^\circ$ .
- La **forma de referencia** (o *fase de referencia*) de un elemento a la temperatura  $T$  es la forma más estable del elemento a esa temperatura y a la presión  $P^\circ = 1\text{bar}$ .
- Ejemplo: la entalpía normal de formación del formaldehído gaseoso,  $\text{H}_2\text{CO}(g)$ , a  $T=307\text{K}$  es la entalpía normal de la reacción:



- Por definición, la entalpía normal de formación de un *elemento* en su forma de referencia es nula.

# Entalpía, Entropía y Energía libre estandar de formación de un compuesto

## Entropías convencionales

- A diferencia de lo visto en la entalpía, no se suelen tabular entropías de formación.
- Se tabulan **entropías convencionales** de las sustancias, para ello:
  - se asigna una entropía arbitraria a cada elemento en un estado de referencia
  - se halla  $\Delta S$  para el paso desde los elementos en sus estados de referencia hasta la sustancia en su estado normal.
- **Estado de referencia** para la entropía: el elemento puro en su forma condensada más estable (sólido o líquido) a 1 bar en el límite  $T \rightarrow 0$ .

$$S_{m,0}^{\circ} = \lim_{T \rightarrow 0} S_{m,T}^{\circ} = 0 \quad \text{elemento en su forma más estable}$$

# Entalpía, Entropía y Energía libre estandar de formación de un compuesto

## Energía libre de Gibbs

- Función de estado del SISTEMA que se define como:

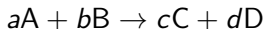
$$G = H - TS$$

- En procesos a  $P$  y  $T$  constantes, como son las reacciones químicas o los cambios de fase, permite definir un criterio de espontaneidad
- Al igual que para las entropías, no se suelen tabular las energías libres estandar de formación.

# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

## Entalpías de cambio de fase y de reacción

- **Entalpía de cambio de fase** es la variación de entalpía que acompaña a un cambio de fase en el sistema.
- **Entalpía de reacción** es la variación de entalpía que acompaña a una reacción química en las condiciones en que tiene lugar.
- Para una reacción:



$$\Delta H_{T,P} = c H_{m,T,P}(C) + d H_{m,T,P}(D) - a H_{m,T,P}(A) - b H_{m,T,P}(B)$$

donde  $H_{m,T,P}(X)$  es la entalpía molar de la especie  $X$  pura a la temperatura  $T$  y la presión  $P$ .

- En general:

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i,T,P}$$



# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

## Entalpías normales de reacción

- **Entalpía de reacción normal:** es la entalpía de reacción para la transformación de reactivos puros en sus estados normales en productos puros en sus estados normales, considerando un grado de avance de la reacción igual a 1 mol.

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i,T}^\circ$$

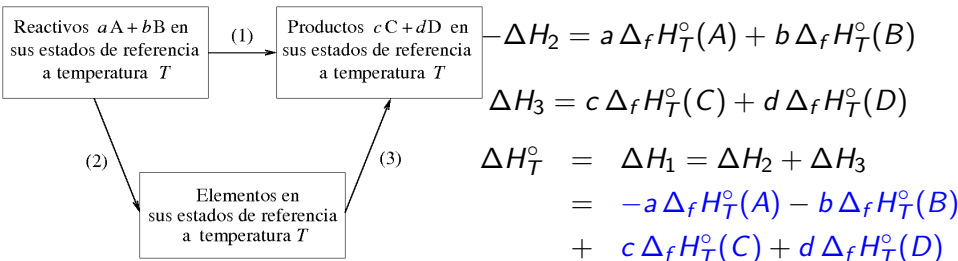
# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

## Relación entre las entalpías normales de formación y de reacción

- La entalpía normal  $\Delta H_T^\circ$  de una reacción química puede escribirse en términos de las de formación:

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_{T,i}^\circ$$

- Demostración para una reacción:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

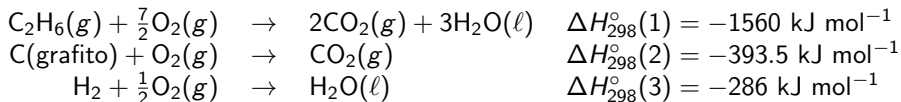


# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

## Ley de Hess

- La entalpía normal de una reacción global es la suma de las entalpías de las reacciones en que puede subdividirse.
- Ejemplo: la entalpía de formación del gas etano a 25°C:

$2\text{C}(\text{grafito}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  es muy difícil de medir directamente, pero fácil de obtener a partir de las entalpías de combustión del C(grafito), del hidrógeno y del propio etano:



Usando la definición  $\Delta H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$  para cada una de las reacciones y combinándolas con coeficientes apropiados:

$$\begin{aligned} & -1\Delta H_{298}^\circ(1) + 2\Delta H_{298}^\circ(2) + 3\Delta H_{298}^\circ(3) = \\ & H_{m,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - 2 H_{m,298}^\circ(\text{C}_{\text{grafito}}, \text{g}) - 3 H_{m,298}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) \equiv \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) \end{aligned}$$

# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

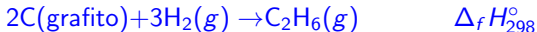
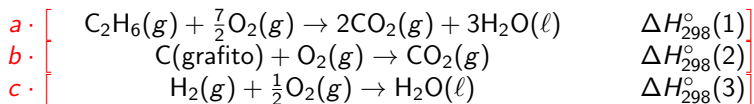
## Ley de Hess

- Para obtener los coeficientes de combinación de las ecuaciones, el método más general consiste en plantear un sistema de ecuaciones.
- Para ello, se escribe las reacciones que se deseen combinar en el orden que corresponda a los datos de sus entalpías de reacción.
- Se multiplican por coeficientes a determinar.
- Se escribe la reacción final ajustada.
- Se plantea una ecuación de balance de materia por cada especie química que aparezca en el conjunto de las ecuaciones.
- Se resuelve el sistema de ecuaciones resultante.

# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

## Ley de Hess: ejemplo de combinación de ecuaciones

Consideremos de nuevo la reacción de formación del etano a partir de las reacciones de combustión del grafito, el hidrógeno y del propio etano:



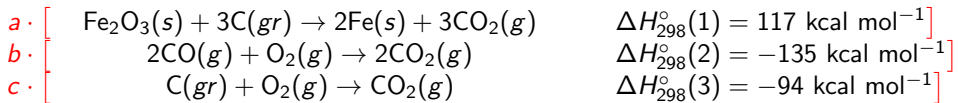
$$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_6(g) \quad 1 = a \cdot (-1) \\ \text{C}(\text{grafito}) \quad -2 = b \cdot (-1) \\ \text{H}_2(g) \quad -3 = c \cdot (-1) \\ \text{O}_2(g) \quad 0 = a \cdot \left(-\frac{7}{2}\right) + b \cdot (-1) + c \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \\ \text{H}_2\text{O}(\ell) \quad 0 = a \cdot 3 + c \cdot 1 \\ \text{CO}_2(g) \quad 0 = a \cdot 2 + b \cdot 1 \end{array}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ = a\Delta H_{298}^\circ(1) + b\Delta H_{298}^\circ(2) + c\Delta H_{298}^\circ(3)$$

# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

## Ley de Hess: otro ejemplo de combinación de ecuaciones

Obtener  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, s)$  a partir de:



$$\begin{array}{rclcl} \text{Fe}_2\text{O}_3(s) & 1 & = & a \cdot (-1) \\ \text{Fe}(s) & -2 & = & a \cdot (2) \\ \text{O}_2(g) & -\frac{3}{2} & = & b \cdot (-1) + c \cdot (-1) \\ \text{CO}_2(g) & 0 & = & b \cdot 2 + c \cdot 1 \\ \text{C}(gr) & 0 & = & a \cdot (-3) + c \cdot (-1) \end{array}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ = -1\Delta H_{298}^\circ(1) - \frac{3}{2}\Delta H_{298}^\circ(2) + 3\Delta H_{298}^\circ(3) = -196.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

# Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

## Entropía y Energía libre de reacción

- La entropía de reacción viene dada por:

$$\Delta S_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i,T,P}$$

- La entropía normal de reacción viene dada por:

$$\Delta S_T^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i,T}^\circ$$

- La energía libre de reacción se obtiene directamente una vez conocidas las entalpías y entropías de reacción por aplicación directa de su definición.

# Influencia de la temperatura (presión constante) en la entalpía y la entropía de una reacción química

- La variación de la entalpía de una sustancia con la temperatura (cuando la presión permanece constante) viene dada por:

$$(dH)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = C_P dT$$

donde  $C_P$  es la capacidad calorífica a presión constante.

- Teniendo en cuenta que la entalpía de reacción viene dada por:

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{i,T,P}$$

- la variación de la entalpía de una reacción con la temperatura (cuando la presión permanece constante) viene dada por:

$$\left( \frac{\partial \Delta H_{T,P}}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial H_{m,i,T,P}}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i C_{P,m,i,T,P}$$

donde  $C_{P,m,i,T,P}$  es la capacidad calorífica molar de la sustancia  $i$  a presión constante medida a la temperatura  $T$  y la presión  $P$ .



# Influencia de la temperatura (presión constante) en la entalpía y la entropía de una reacción química

- La dependencia de la entropía de una sustancia con la temperatura (a presión constante) viene dada por:

$$\left(\frac{\partial S_{T,P}}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

- La dependencia de la entropía de reacción con la temperatura (a presión constante) viene dada por:

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{T,P}}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_i \frac{C_{P,m,i}}{T}$$

# Entropía de cambio de fase

- Cuando el cambio de fase se produce de manera reversible, la *entropía del cambio de fase* viene dada por:

$$\Delta S_{m,T,P} = \frac{\Delta H_{m,T,P}}{T}$$

donde  $\Delta H_{m,T,P}$  es la variación de entalpía que acompaña al cambio de fase y  $T$  debe corresponder a la temperatura en que las dos fases consideradas se encuentran en equilibrio a la presión  $P$ .

- Cuando el cambio de fase no es reversible, hay que seleccionar un camino entre los mismos estados de partida y de llegada que el proceso considerado y en el que todas las etapas sean reversibles.

# Ecuación de Clausius-Clapeyron

- Consideremos un sistema formado por una sustancia pura con dos fases en equilibrio a una temperatura  $T$  y una presión  $P$ . Si se cambia la temperatura, automáticamente cambia la presión para reestablecer el equilibrio.
- La relación entre el cambio de ambas magnitudes viene dada por:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{m,T,P}}{\Delta V_{m,T,P}} = \frac{\Delta H_{m,T,P}}{T \cdot \Delta V_{m,T,P}}$$

- Si una de las fases es la fase gas y otra es una fase condensada y la presión es tal que el volumen molar de la fase gas es mucho mayor que el de la fase condensada, se tiene:

$$\Delta V_{m,T,P} \equiv V_{m,T,P,g} - V_{m,T,P,cond} \simeq V_{m,T,P,g}$$

- Sustituyendo en la ec. anterior y considerando el gas como ideal:

$$\frac{dP}{dT} \simeq \frac{\Delta H_{m,T,P}}{T \cdot \Delta V_{m,T,P,g}} \simeq \frac{\Delta H_{m,T,P}}{T} \cdot \frac{P}{R \cdot T}$$

# Ecuación de Clausius-Clapeyron

- Separando las partes que dependen de  $P$  y las que dependen de  $T$ :

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{m,T,P}}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

- Integrando ambos miembros entre los estados  $(T_0, P_0)$  y  $(T_f, P_f)$  y suponiendo que  $\Delta H_{m,T,P}$  se mantiene constante ( $\Delta H_m$ ) en ese intervalo de temperaturas:

$$\int_{P_0}^{P_f} \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_{m,T,P}}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

queda:

$$\ln \frac{P_f}{P_0} = -\frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right)$$

que es la llamada **ecuación de Clausius-Clapeyron**.

# Funciones de Helmholtz y de Gibbs

- La energía libre de Gibbs es una función de estado que hemos definido mediante:

$$G = H - TS$$

- La energía libre de Helmholtz o función de trabajo se define mediante:

$$A = U - TS$$

- La energía libre de Gibbs y la de Helmholtz están relacionadas:

$$G = H - TS = U + PV - TS = A + PV$$

# Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio

- En la naturaleza se observa que hay fenómenos que transcurren de manera natural en cierto sentido y no en el sentido opuesto.
- Se dice que esos fenómenos corresponden a procesos **espontáneos**.
- En los sistemas en equilibrio dinámico también pueden producirse procesos, pero éstos se deben poder dar por igual en un sentido que en el opuesto. Se dice que son procesos **reversibles**.
- La energía libre nos permite identificar estos fenómenos:

$P$ y $T$ constantes			
Proceso	Espontáneo	Reversible	imposible
$\Delta G$	$< 0$	$= 0$	$> 0$