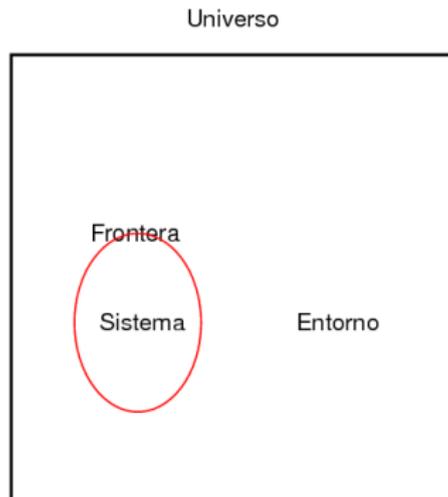


Tema 5: Termoquímica

- Terminología. Trabajo y calor.
- 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.

Terminología: 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.



Terminología: 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**.

Terminología: 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.

Terminología: Funciones de estado

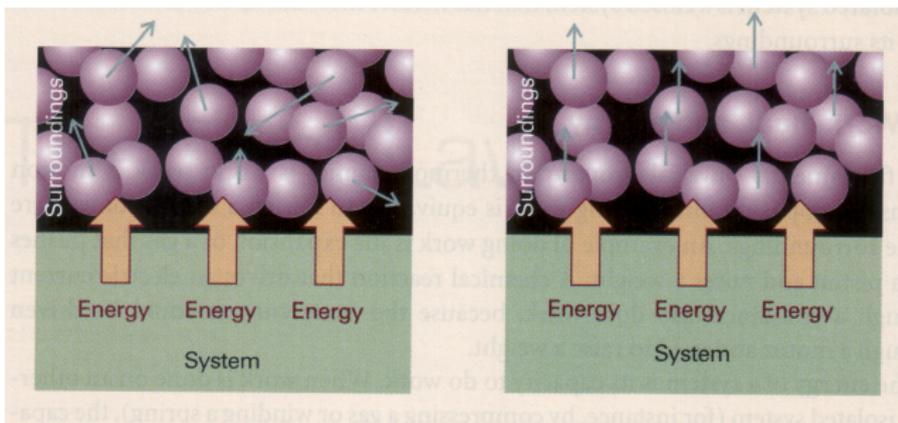
- También se denominan **variables de estado**.
- Son propiedades físicas cuantitativas que dependen del estado en que se encuentre el sistema.
- Algunas coinciden con las propiedades físicas usuales de la mecánica: presión, volumen, masa, energía.
- En termodinámica se definen otras nuevas como la temperatura 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.

Terminología: 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.

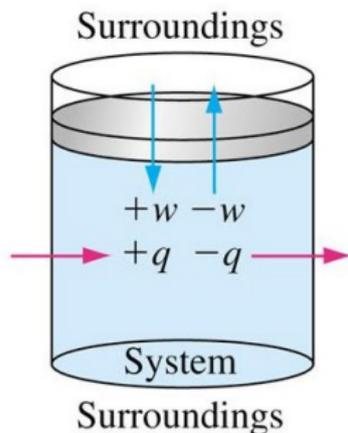
- **Trabajo** es una cantidad de energía que se puede invertir *completamente* en elevar una masa en un campo gravitatorio (*trabajo útil*).
- **Calor** es una cantidad de energía que fluye entre el sistema y el medio en virtud de una diferencia de temperatura.
- Criterio de signos: el calor y el trabajo se definen como positivos si implican un aumento de la energía del sistema y negativos si conducen a una disminución. No obstante, se puede usar un convenio de signos distinto si se especifica si el sistema realiza o recibe esa energía en forma de calor o trabajo.
- 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*.

Trabajo y Calor: convenio de signos en Química



Antiguamente, el trabajo se definía con el convenio de signos opuesto al de esta gráfica (signos distintos al del calor). La ambigüedad desaparece si se toma su valor absoluto y se especifica si el sistema realiza o recibe el trabajo.

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 y ecuación de estado

- El **estado termodinámico** de un sistema se define por el valor de sus funciones de estado: presión (P), temperatura (T), volumen (V), etc.
- No todas las variables termodinámicas son independientes, ya que una vez definidas algunas de ellas las otras pueden obtenerse en función de estas, mediante una ecuación de estado.
- Para determinar el estado de un sistema basta con fijar el valor un número de variables de estado independientes: $n_{comp} + n_W + 2$.
- 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. Además 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. Las distintas ecuaciones de estado mostrarán la dependencia de una variable en función de otras dos: p.e. $PV = nRT$.

Calor de reacción: Ley cero de la Termodinámica

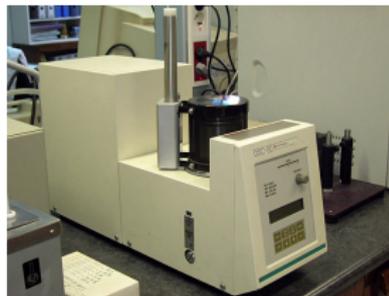
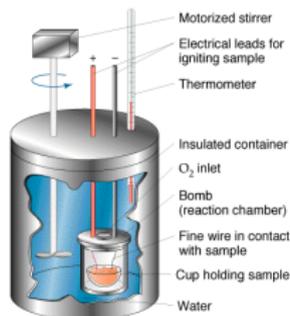
- Por definición, dos sistemas que están en equilibrio térmico entre sí tienen la misma temperatura; dos sistemas que no lo están tienen temperaturas diferentes.
- **Ley cero de la termodinámica:** dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero lo están entre sí.
- Si dos sistemas que no están en 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 $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

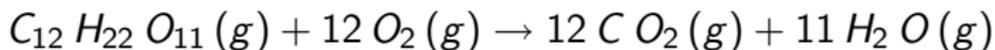
Solución: El calor necesario para conseguir este cambio de temperatura será:

$$\begin{aligned} q &= m \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T = 1000\text{g} \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \cdot (100,0 - 20,0) ^{\circ}\text{C} \\ &= +335 \text{ kJ} = +80,0 \text{ kcal} \end{aligned}$$

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

Calor de reacción

La combustión de 1,010 g.de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en una bomba calorimétrica hace que la temperatura se eleve de $24,92^{\circ}C$ a $28,33^{\circ}C$. La capacidad calorífica del conjunto del calorímetro es de $4,90 \text{ kJ/K}$. ? Cuál es el calor de combustión de la sacarosa, expresado en kJ/mol ?



$$Q_{\text{calorímetro}} = CC (T_2 - T_1) = 4,90 \text{ kJ/K } 3,41 \text{ K} = 16,7 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{reacción}} = -Q_{\text{calorímetro}} = -16,7 \text{ kJ}$$

Q negativo luego la reacción exotérmica, desprendido por 1.010 g de sacarosa. Por 342 g que es lo que aprox. pesa un mol de sacarosa el Q desprendido es 5655 kJ/mol .

Ley cero: calor cedido y absorbido

Un trozo de hierro de 465 g se saca de un horno y se sumerge en 375 g de agua en un recipiente aislado. La temperatura del agua aumenta de 26 ° C a 87 ° C. Si el calor específico del hierro es 0,45 J gr⁻¹ K⁻¹ y la del agua 4,18 J gr⁻¹ K⁻¹, calcula la temperatura original del horno.

$$Q = m C_e (T_2 - T_1) \quad Q_{\text{Fe}} = -Q_{\text{agua}}$$

$$Q_{\text{Fe}} = C_e[\text{Fe}] m_{\text{Fe}} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{\text{agua}} = C_e[\text{agua}] m_{\text{agua}} (T_2 - T_1)$$

$$0,45 \text{ J gr}^{-1} \text{ C}^{-1} 465 \text{ g} (87 - x) ^\circ \text{C} = -4,18 \text{ J gr}^{-1} \text{ C}^{-1} 375 \text{ g} (87 - 26) ^\circ \text{C}$$

$$x = 545 ^\circ \text{C}$$

Calor de reacción a presión constante y a volumen constante: función de estado U y H .

- al calor de reacción a presión cte lo denominamos **entalpía**:

$$q_P = \Delta H$$

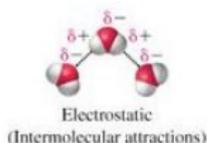
- al calor de reacción a volumen cte lo denominamos **energía interna**:

$$q_V = \Delta U \quad H = U + PV$$

- 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).
- Para un gas ideal: $U = f(T)$ y $H = U + PV = U + nRT = g(T)$

Internal Energy, U .

– Total energy (potential and kinetic) in a system.



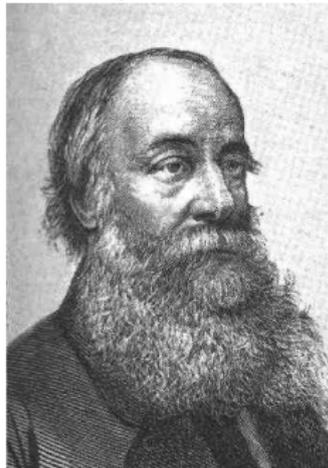
- Translational kinetic energy.
- Molecular rotation.
- Bond vibration.
- Intermolecular attractions.
- Chemical bonds.
- Electrons.

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.

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.

$$dU = \delta q - P dV \longrightarrow \Delta U = q - P \Delta V$$

- El Universo, Sistema **aislado**, cumple la ley de conservación de la energía

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

- En química se define: $dU = \delta q + \delta w$ con $\delta w_{\text{sistema} \rightarrow \text{alrededores}} = -P(V) dV$.
- Si se define: $dU = \delta q - \delta w$ entonces $\delta w_{\text{alrededores} \rightarrow \text{sistema}} = P(V) dV$.

Calor a presión o volumen constante.

Si el proceso ocurre a V constante:

$$\Delta U = Q_V - P dV = Q_V$$

Si el proceso ocurre a P (presión interna igual a la presión externa) constante

$$\Delta U = Q_P - P_{\text{ext}} dV = Q_P - P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

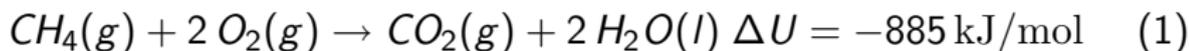
con lo que

$$U_2 - U_1 = Q_P - P_{\text{ext}} V_2 + P_{\text{ext}} V_1$$

$$U_2 + P_{\text{ext}} V_2 - (U_1 - P_{\text{ext}} V_1) = Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

como queríamos demostrar.

Ejemplo del primer principio.



Proceso	ΔU	Q	W
1	-885 kJ	-890 kJ	+5 kJ
2	-885 kJ	-665 kJ	-220 kJ
3	-885 kJ	-67 kJ	-818 kJ

- 1 Si se quema el metano en un mechero busnsen (proceso 1) se realiza a V constante. Todo el cambio de la energía interna se realiza a través del Q que se cede al exterior, 890 kJ salvo un pequeño trabajo de contracción (aparición del agua que disminuye el V) de 5 kJ.
- 2 En la combustión en un automóvil, se desea convertir esa energía en W, proceso 2. No se hace de forma muy efectiva ya que se cede Q 665 kJ y el sistema realiza 220 kJ de W.
- 3 En una célula de fuel espacial, proceso 3, se optimiza la acción del W sobre los alrededores, que puede llegar a ser de 818 kJ y sólo se desprenden 67 kJ de Q.

Capacidades caloríficas.

Puesto que $Q_V = \Delta U$ y $Q_P = \Delta H$ se tiene que

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_P = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Dando vuelta a los diferenciales:

$$dH_{P \text{ cte}} = C_P dT \quad dU_{V \text{ cte}} = C_V dT$$

Se puede calcular la variación de H o U en función de las capacidades caloríficas siempre que en la entalpía se trabaje a P constante y en la energía interna a V constante.

$$\Delta H_{P \text{ cte}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad \Delta U_{V \text{ cte}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

El trabajo de expansión ($P \cdot V$)

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

$$-P_{op} dV$$

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

- La integral depende del camino seguido desde V_i hasta V_f (si P_{op} es constante: camino isobárico).

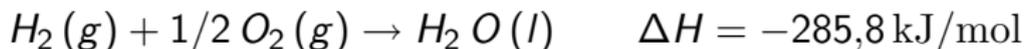
$$- \int_{V_i}^{V_f} P_{op} dV = P_{op} (V_f - V_i)$$

- P.e, si el camino es isotérmico y el sistema es un gas ideal:

$$- \int_{V_i}^{V_f} P_{op} dV = - \int_{V_0}^{V_f} n R T \frac{dV}{V} = n R T \log_e \frac{V_i}{V_f}$$

Primer principio: ejemplo

Sabiendo que la variación de entalpía para la reacción de formación del agua líquida es de $-285,8 \text{ kJ/mol}$ a 25° C y 1 atm , determinar la variación de energía interna para la reacción si los gases son ideales:



$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - R T \Delta n$$

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - R T \Delta n = -282,09 \text{ kJ/mol}$$

Procesos espontáneos y procesos reversibles

- 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 espontaneidad o reversibilidad de los procesos se describe en términos de una función termodinámica de estado sin análogo en la mecánica: la **entropía**.

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

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 $V_{m,300}^{\circ}$.

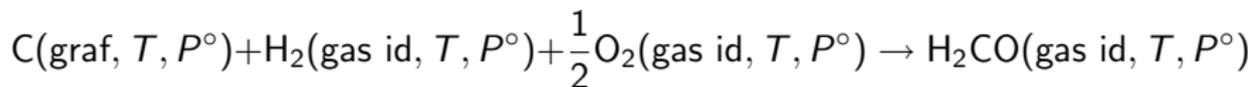
Entalpía, Entropía y Energía libre estandar de formación de un compuesto

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 ΔS 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.

Energía libre de Helmholtz

- Función de estado del SISTEMA que se define como:

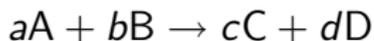
$$A = U - TS$$

- Se usa en los procesos a Volumen constante.

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.

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

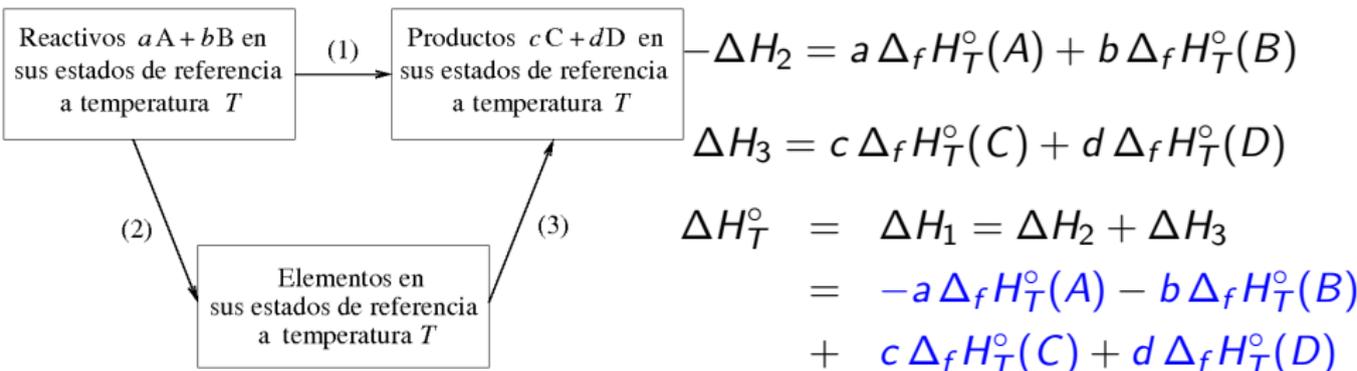
Variaciones de entalpía, de entropía y de energía libre en una reacción química

Relación entre las entalpías normales de formación y de reacción

- La entalpía normal ΔH_T° de una reacción química puede escribirse en términos de las de formación:

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

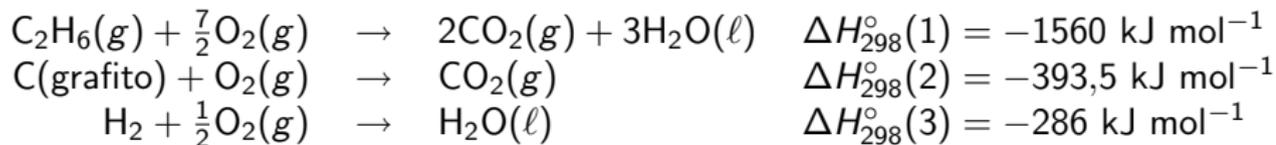
- Demostración para una reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$



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:

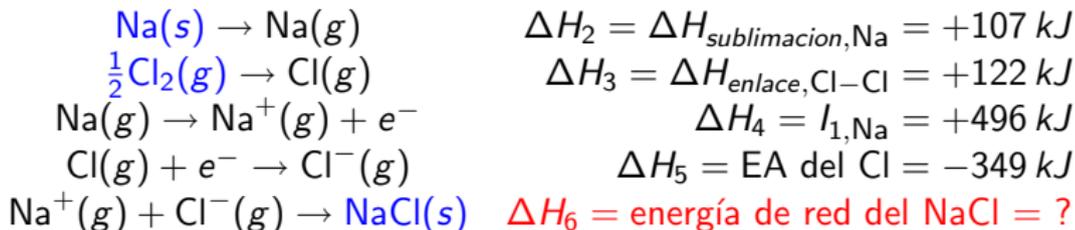
$$\begin{aligned} & -1\Delta H_{298}^\circ(1) + 2\Delta H_{298}^\circ(2) + 3\Delta H_{298}^\circ(3) = \\ & H_{m,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - 2 H_{m,298}^\circ(\text{C}_{\text{grafito}}, \text{g}) - 3 H_{m,298}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) \equiv \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6,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

Ciclo de Born-Haber

- Consideremos la reacción:



La variación de entalpía es independiente del camino. Consideremos uno formado por la siguiente secuencia de reacciones:



De acuerdo con la ley de Hess:

$$\text{de donde} \quad \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

$$\begin{aligned} \Delta H_6 &= \text{energía de red del NaCl} = \Delta H_1 - (\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) \\ &= (-411 - 107 - 122 - 496 + 349) \text{ kJ mol}^{-1} = -787 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

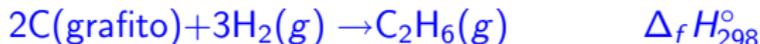
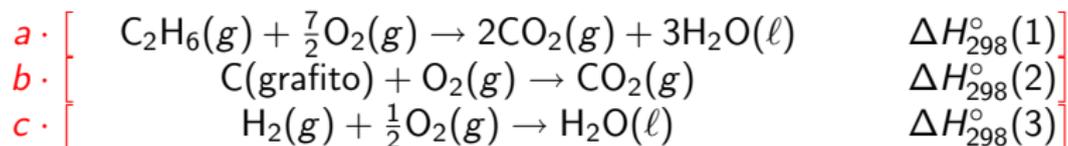
Ley de Hess

- 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:



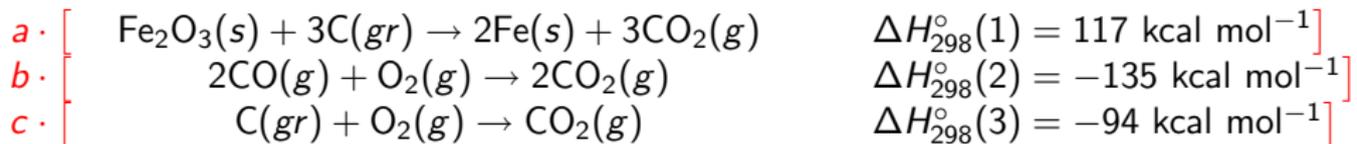
$$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_6(g) \quad 1 = a \cdot (-1) \\ \text{C}(\text{grafito}) \quad -2 = b \cdot (-1) \\ \text{H}_2(g) \quad -3 = c \cdot (-1) \\ \text{O}_2(g) \quad 0 = a \cdot \left(-\frac{7}{2}\right) + b \cdot (-1) + c \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \\ \text{H}_2\text{O}(\ell) \quad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

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

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.

- 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.

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:

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

- 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
ΔG	< 0	$= 0$	> 0

- A T cte: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$