

## Tema 3: Termoquímica

- Objetivos.
- Principios y conceptos básicos.
- Primera ley de la termodinámica.
- Energía interna y entalpía.
- Calores de reacción.
- Ley de Hess.
- Segunda ley de la termodinámica.
- Entropía. Energía libre y equilibrio.
- Espontaneidad de las reacciones químicas.

# Objetivos

**Termodinámica:** Parte de la *Química Física* que estudia los procesos de intercambio de masa y energía térmica entre dos sistemas diferentes.

**Termoquímica:** Parte de la *Termodinámica* que estudia los intercambios de energía (trabajo, calor) que se producen en las reacciones químicas.

- Un ejemplo es la cantidad de calor que se absorbe o se desprende en una reacción química.
- Esta propiedad química (calor transferido) se puede obtener:
  - Experimentalmente: Por ejemplo, midiendo el calor de reacción de una combustión.
  - Teóricamente: Combinando datos obtenidos a partir de medidas experimentales.



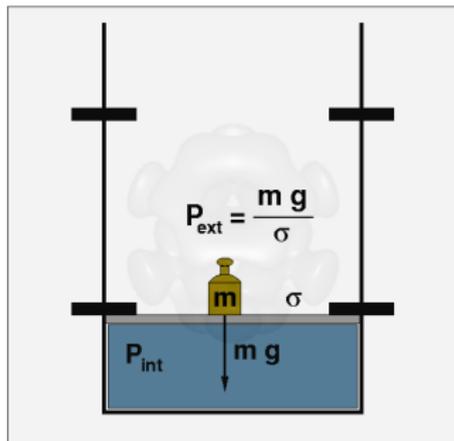
# Tipos de frontera

- 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.



# Energía

- **Energía:** Se define como la capacidad para realizar un trabajo.
- **Trabajo:** Se dice que una fuerza  $\vec{F}$  realiza trabajo cuando produce un desplazamiento de un cuerpo una distancia  $\vec{d}$ .



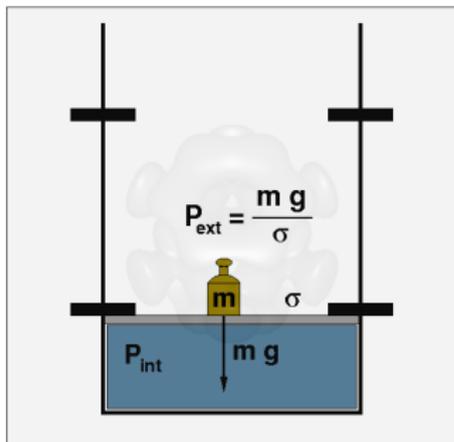
- Representa la energía que se invierte en desplazar el cuerpo la distancia  $\vec{d}$ .
- La expresión para calcular  $W$  es:

$$\begin{aligned}
 W &= \vec{F} \cdot \vec{d} = \frac{F}{S} \cdot S \cdot d = P_{\text{ext}} \cdot (V_i - V_f) \\
 &= -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V
 \end{aligned}$$

- Si  $W > 0$  el entorno realiza trabajo sobre el sistema.
- Si  $W < 0$  el sistema realiza trabajo sobre el entorno.

## Trabajo P-V

**Ejemplo:** Calcular el trabajo que se realiza cuando se expanden 0,100 mol de He a 298 K, desde un  $V_i = 1,00$  L hasta un  $V_f = 2,00$  L, frente a una  $P_{\text{ext}} = 1,22$  atm.



$$\begin{aligned}
 W &= -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V \\
 &= -1,22 \text{ atm} \cdot (2,00 - 1,00) \text{ L} \\
 &= -1,22 \text{ atm} \cdot \frac{101,33 \text{ J}}{\text{atm}} \\
 &= -124 \text{ J}
 \end{aligned}$$

El signo **menos** significa que el gas al expandirse **realiza** trabajo sobre el entorno (el sistema pierde energía).

# Trabajo y Calor

- **Trabajo** es una cantidad de energía que se puede invertir *completamente* en elevar una masa en un campo gravitatorio (*trabajo útil*).
- Desde el punto de vista microscópico el trabajo corresponde a un movimiento molecular *ordenado*.
- **Calor** es una cantidad de energía que fluye entre el sistema y el medio en virtud de una diferencia de temperatura.
- Desde el punto de vista microscópico el calor corresponde a un movimiento molecular *desordenado*.
- 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.





# 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:

$$C = \frac{\delta q}{\delta T}, \quad \text{unidades: [J} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

- La capacidad calorífica medida en determinadas condiciones se asocia con variaciones de funciones de estado, como la energía. 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 interna 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  $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1} = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$

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

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

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

**Nota:** En Biología y Medicina se utiliza el término Caloría, con mayúscula, para referirse a kilocaloría.

# 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 son el **trabajo** y el **calor**.
- Su utilidad reside en que son fáciles de medir experimentalmente.



# Propiedades extensivas e intensivas

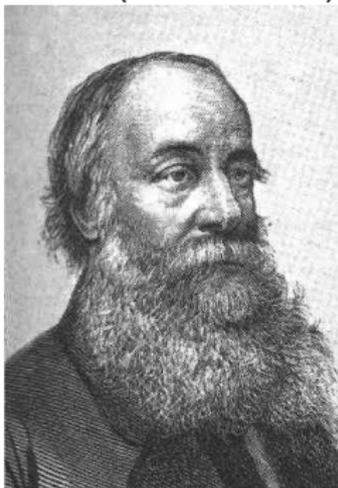
- Una propiedad es **extensiva** si su valor depende del tamaño del sistema.
- Una propiedad es **intensiva** si su valor es independiente del tamaño del sistema.
- Las propiedades extensivas son aditivas.
- Las propiedades intensivas no son aditivas.
- El cociente de dos propiedades extensivas da una 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, incluyendo las variables necesarias para definir la composición del sistema.
- En el ejemplo de un gas (una única fase) formado por una única sustancia, y que sólo realiza trabajo  $PV$ , basta con fijar el valor de dos de sus funciones de estado (por ejemplo,  $P$  y  $T$ ) y el número de moles.
- En el ejemplo se observa que el estado termodinámico se puede describir con las funciones de estado que son independientes.
- Las otras variables de estado se pueden poner en función de las variables independientes: en el ejemplo, si el gas es ideal, el volumen se puede obtener como:  $V = \frac{nRT}{P}$

# 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*,  $U$ , del sistema.

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

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

$$dU = 0$$

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

Ley de conservación de la energía.

## El trabajo de expansión ( $PV$ )

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

$$dW = -P_{ext} dV$$

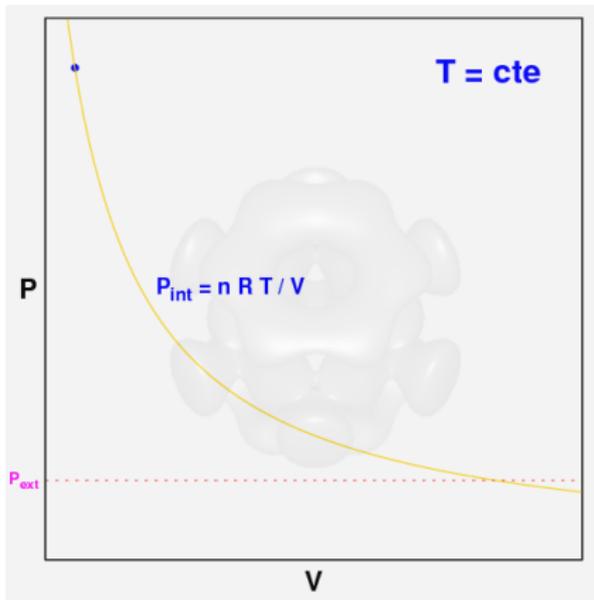
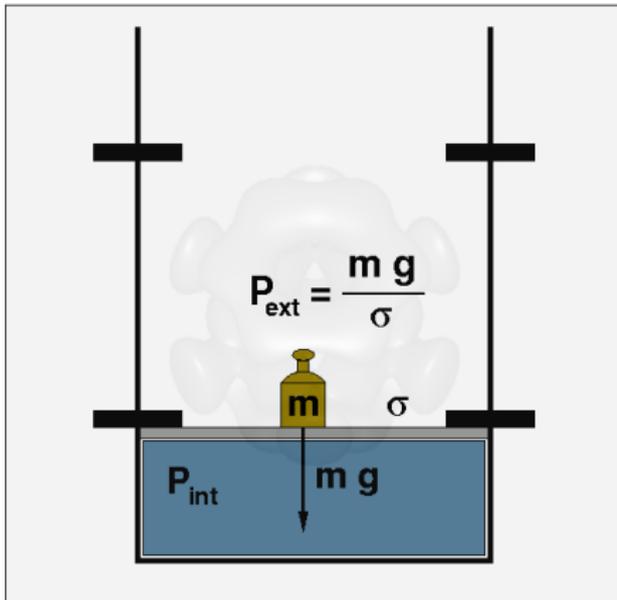
donde  $P_{ext}$  es la *presión externa de oposición*: presión que ejerce el medio sobre el sistema.

- En forma integral:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

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

# Expansión isotérmica en una etapa





# Expansión y compresión isotérmicas en una etapa

- El trabajo de expansión isotérmica en una etapa viene dado por:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

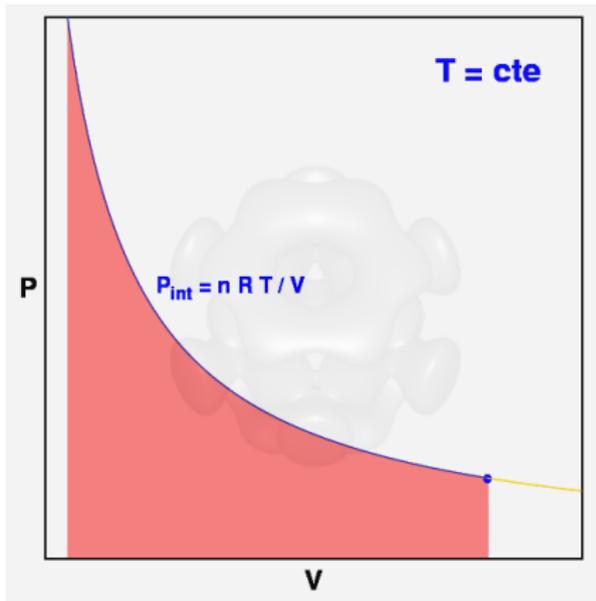
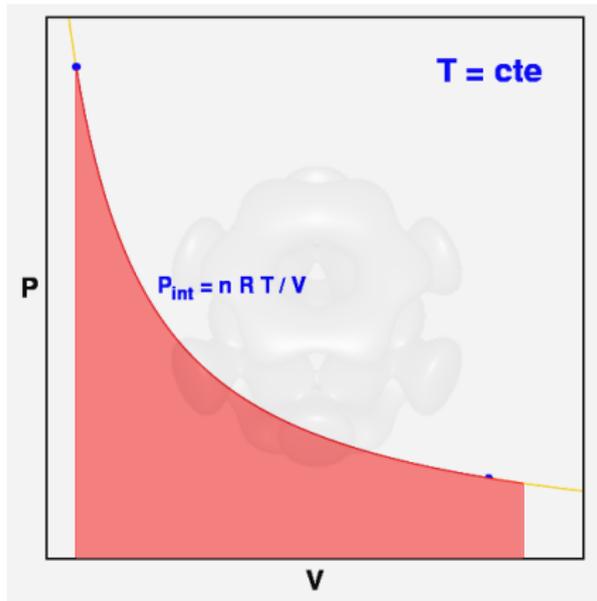
**Expansión:** Expansión de 0,100 mol de He a 298 K, desde un  $V_i = 1,00$  L hasta un  $V_f = 2,00$  L, frente a una  $P_{\text{ext}} = 1,22$  atm.

$$W_{\text{Expansión}} = -124 \text{ J}$$

**Compresión:** Compresión desde un  $V_i = 2,00$  L hasta  $V_f = 1,00$  L. En este caso **la presión externa tiene que ser mayor:**  $P_{\text{ext}} = 2,44$  atm

$$W_{\text{Compresión}} = +247 \text{ J}$$

# Expansión y compresión isotérmicas en infinitas etapas (reversible)



## Expansión y compresión isotérmicas en infinitas etapas (reversible)

- El trabajo de expansión (y de compresión) isotérmica (reversible) en infinitas etapas viene dado por:

$$\begin{aligned}
 W &= - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_{int} dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{n R T}{V} dV \\
 &= -n R T \ln \frac{V_f}{V_i}
 \end{aligned}$$

- Ese es el **trabajo máximo** que puede realizar el sistema sobre el medio en la expansión isotérmica.
- Ese es el **trabajo mínimo** que debe realizar el medio sobre el sistema en la compresión isotérmica.
- En el ejemplo:  $W_{\text{Expansión}} = -172 \text{ J}$

## Calor intercambiado a volumen constante

- En **sistemas cerrados** que sólo puedan realizar trabajo  $PV$ :

$$dU = \delta q + \delta W = \delta q - P_{ext} dV$$

- Si se trabaja en un sistema con frontera rígida:  $dV = 0$ , luego

$$dU = (\delta q)_V \rightarrow \Delta U = q_V$$

- En un sistema cerrado que sólo puede realizar trabajo  $PV$  y que permanece con volumen constante, el calor intercambiado coincide con la variación de la energía interna.
- Sólo se pueden medir diferencias de energía

## Calor intercambiado a presión constante

- En **sistemas cerrados** que sólo puedan realizar trabajo  $PV$ , que puedan variar de volumen y que se encuentren a una presión constante,  $P = P_0$ :

$$P_0 = P_{int} = P_{ext}$$

$$dU = \delta q + \delta W = \delta q - P_{ext} dV = \delta q - P dV = \delta q - d(PV)$$

- despejando  $\delta q$ :

$$(\delta q)_P = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

- Se define la **entalpía** del sistema como:  $H = E + PV$ , de manera que

$$dH = (\delta q)_P \rightarrow \Delta H = q_P$$



# Entalpías de cambio de fase

- **Entalpía de cambio de fase** es la variación de entalpía que acompaña a un cambios de fase en el sistema.
- Normalmente se tabulan las **entalpías molares**, en la que se considera un mol de sustancia. **Ver tablas en la página web.**
- Ejemplo: la entalpía molar de vaporización del H<sub>2</sub>O es:



- Mientras que la de fusión es:

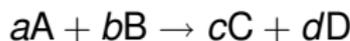


# Entalpías de reacción

- **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:

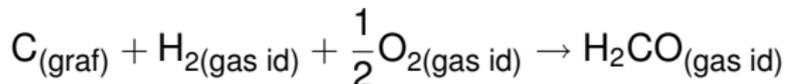
$$\Delta H_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,T,P}(i)$$

# Estados normales de las sustancias puras

- El **estado normal** (o *estándar*) es un estado termodinámico que se establece, por convenio, como referencia para facilitar el cálculo de las propiedades termodinámicas a partir de sus valores tabulados.
- El estado normal se denota con un superíndice 0 y el valor de la temperatura como subíndice.  
P.ej. el volumen molar normal de una sustancia pura a 300 K se denota como  $V_{m,300}^0$ .
- El estado normal 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.
- En el caso de un **soluto**, el estado normal corresponde a una disolución con concentración 1 M, a una presión  $P = 1$  bar y a una temperatura  $T$ .

# 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  $\Delta_f H_T^0$  o  $\Delta H_{f,T}^0$ .
- 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  $P^0 = 1$  bar.
- Ejemplo: la entalpía normal de formación del formaldehído gaseoso,  $\text{H}_2\text{CO}_{(g)}$ , a  $P^0 = 1$  bar y  $T = 307$  K es la entalpía normal de la reacción:



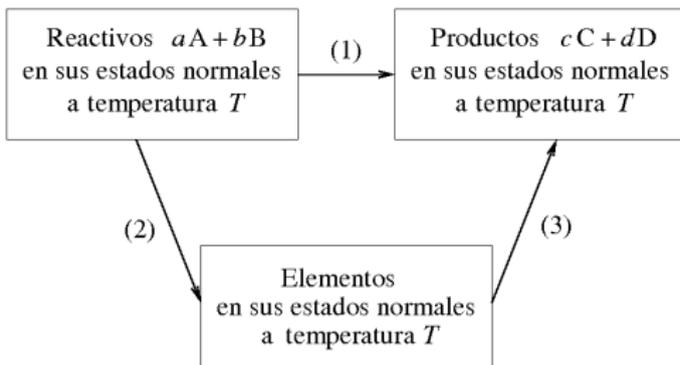
- Por definición, la entalpía normal de formación de un elemento en su forma de referencia es nula.
- **Se encuentran tabuladas (ver tablas en la página web).**

# Relación entre las entalpías normales de formación y de reacción

- La entalpía normal  $\Delta H_T^0$  de una reacción química viene dada por:

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_T^0(i)$$

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



$$-\Delta H_2 = a \Delta_f H_T^0(A) + b \Delta_f H_T^0(B)$$

$$\Delta H_3 = c \Delta_f H_T^0(C) + d \Delta_f H_T^0(D)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -a \Delta_f H_T^0(A) - b \Delta_f H_T^0(B) \\ &\quad + c \Delta_f H_T^0(C) + d \Delta_f H_T^0(D) \end{aligned}$$



# 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.





# 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.  
- Ejemplo: congelación del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $P = 1 \text{ bar}$  y  $T = -5^\circ\text{C}$ .
- 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**.
- Desde el punto de vista microscópico representa el “grado de desorden del sistema”.



# 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 (**Tercer principio de la Termodinámica**)
  - 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  $T \rightarrow 0$  K.

$$S_{m,0}^0 = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S_{m,T}^0 = 0 \text{ J K}^{-1} \quad \text{elemento en su forma más estable}$$



## 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.

# Espontaneidad

- Ya hemos que, de acuerdo con el Segundo Principio, en un **sistema aislado** un proceso es

Proceso	Espontáneo	Reversible	imposible
$\Delta S$	$> 0$	$= 0$	$< 0$

- Si consideramos como sistema aislado el UNIVERSO, entonces

$$\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Entorno}}$$

- Para saber si el sistema es espontáneo necesitamos conocer como varía  $\Delta S_{\text{UNIVERSO}}$ .
- Sería preferible usar sólo propiedades del sistema.

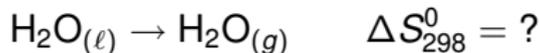
## Ejemplo de Espontaneidad

**Ejemplo:** Determinación de la variación de entropía para un cambio de fase. Vamos a calcular la entropía molar estándar de vaporización del agua a 298 K, sabiendo que las entropías absolutas estándar del agua a 25 °C son:

$$S_{m,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 69,95 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ y}$$

$$S_{m,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 188,84 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

**Solución:** El proceso que estamos estudiando es (a una  $P = 1$  bar):



En este caso

$$\begin{aligned} \Delta S_m^0 &= S_{m,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - S_{m,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \\ &= (188,84 - 69,95) \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 118,89 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**¿Qué proceso es espontáneo? ¿En qué condiciones?**

# Energía libre de Gibbs

- Se define de forma análoga a la entalpía, con el fin de que permita obtener un criterio de espontaneidad para procesos a  $P$  y  $T$  constantes.
- 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, el criterio de espontaneidad es:

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

# Energía libre de Gibbs: Procesos espontáneos a $P$ y $T$ constantes

- En procesos a  $P$  y  $T$  constantes, como son las reacciones químicas o los cambios de fase, la variación de energía libre es:

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

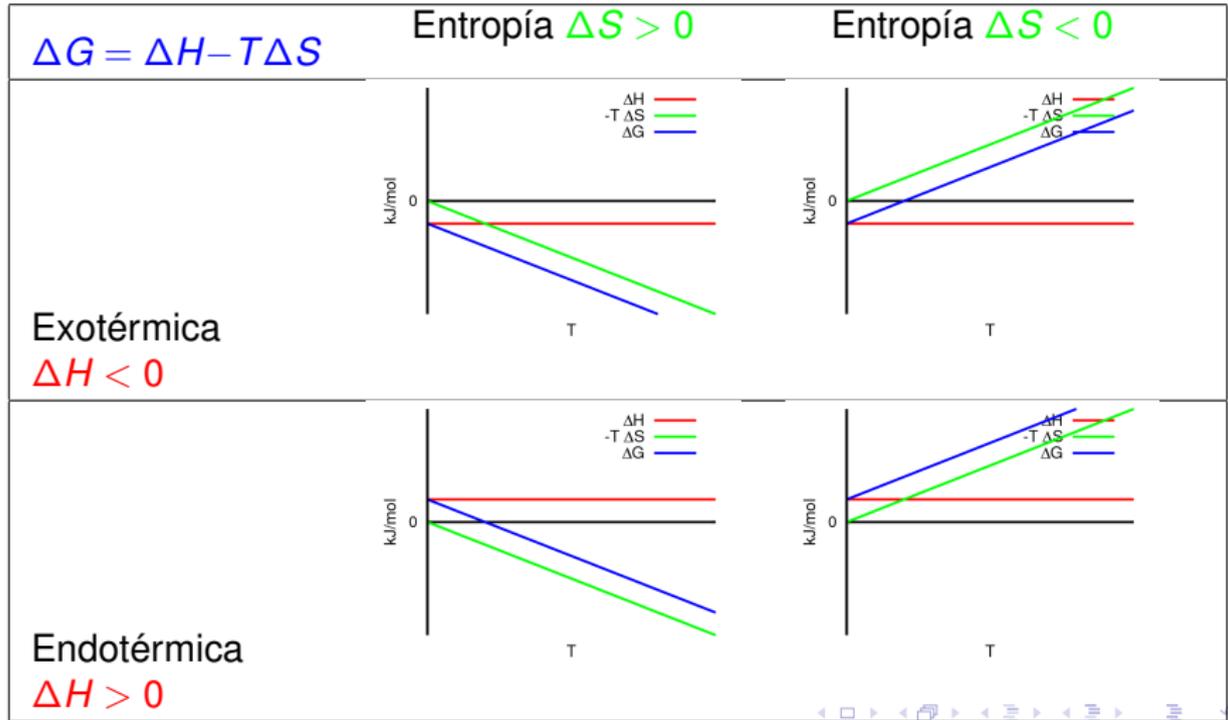
- Ya hemos visto que el proceso es espontáneo si:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

- Contribuciones a la energía libre:

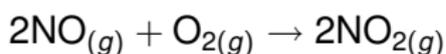
- Contribución entálpica (térmica):  $\Delta H$ 
  - Los procesos exotérmicos,  $\Delta H < 0$ , favorecen la espontaneidad.
  - Casi no varía con la  $T$ .
- Contribución entrópica (desorden):  $-T\Delta S$ 
  - Los procesos que aumentan la entropía (desorden) favorecen la espontaneidad.
  - Generalmente aumenta su valor absoluto al aumentar la  $T$ .

# Energía libre de Gibbs: Procesos espontáneos a P y T constantes



## Ejemplo de Espontaneidad

**Ejemplo:** Determinación de la variación de energía libre de Gibbs para la reacción:



$$\Delta H_{298}^0 = -114,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^0 = -146,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**Solución:** Para ello utilizaremos la relación:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \\ &= -114,1 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-146,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= -70,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**¿Qué proceso es espontáneo? ¿En qué condiciones?**