

TERMODINÁMICA QUÍMICA

Química 2.º Bach

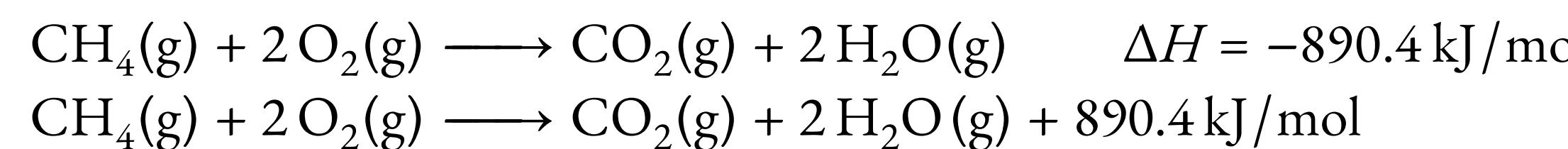
Rodrigo Alcaraz de la Osa, Ángela Alcaraz de la Osa y Alba López Valenzuela



La **TERMODINÁMICA QUÍMICA** es la ciencia que estudia la interrelación entre el calor y el trabajo con las reacciones químicas o con los cambios físicos de estado dentro de los límites de las leyes de la termodinámica.

Ecuaciones termoquímicas

Una **ecuación termoquímica** es una ecuación química que indica, además, el calor (entalpía) que interviene en el proceso:



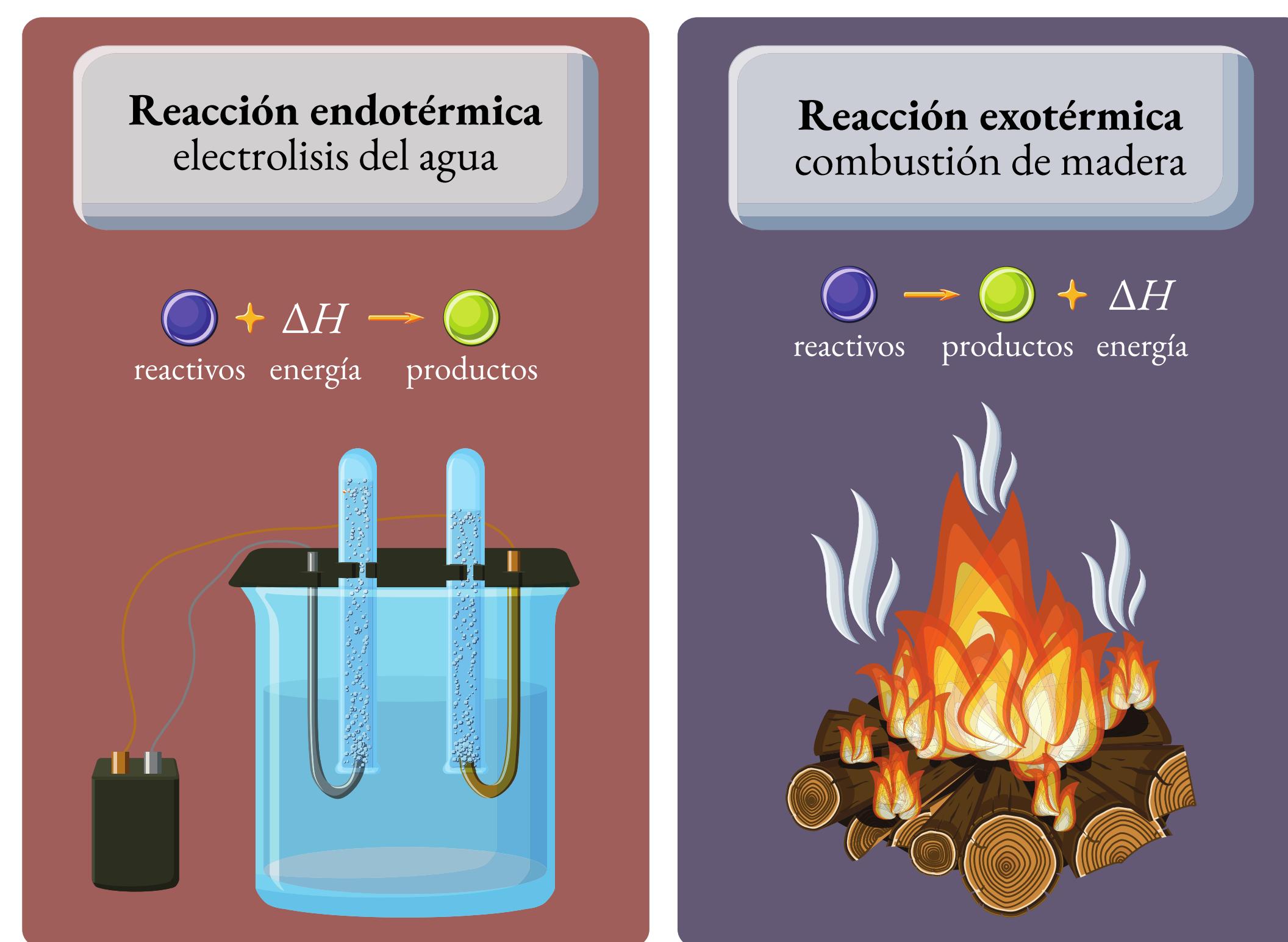
$$\frac{-890.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}_{\text{CH}_4}} \quad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}_{\text{O}_2}} \quad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}_{\text{CO}_2}} \quad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Entalpía estándar de reacción

Como la mayoría de las reacciones químicas ocurren a presión constante, ese calor coincide con la variación de entalpía de la reacción, magnitud que depende de las condiciones del sistema, por lo que es preciso definir un **ESTADO ESTÁNDAR** ($p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). La **ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN**, $\Delta_r H^\circ$, es por tanto la variación de entalpía en una reacción química en la que los reactivos en estado estándar se transforman en productos en estado estándar. Suele medirse en kJ/mol.

Procesos endotérmicos y exotérmicos

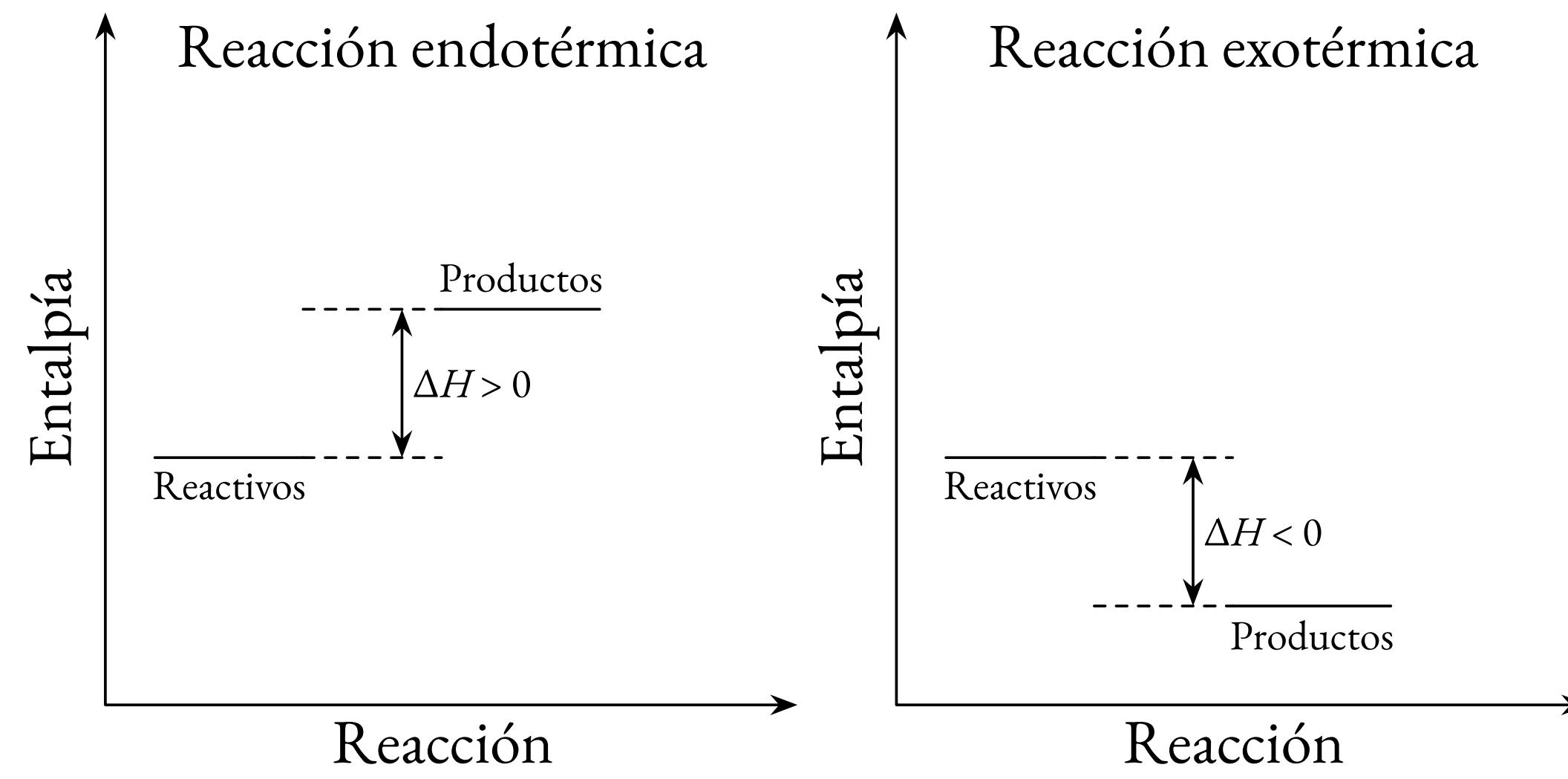
Atendiendo al calor puesto en juego en el proceso, las reacciones químicas pueden ser:



ENDOTÉRMICAS: si al pasar de reactivos a productos el sistema absorbe calor: $\Delta H > 0$.

EXOTÉRMICAS: si al pasar de reactivos a productos el sistema cede calor: $\Delta H < 0$.

Traducida y adaptada de <https://www.nagwa.com/en/explainers/290161934789/>.



Traducida y adaptada de <https://www.nagwa.com/en/explainers/178174130750/>.

Ley de Hess

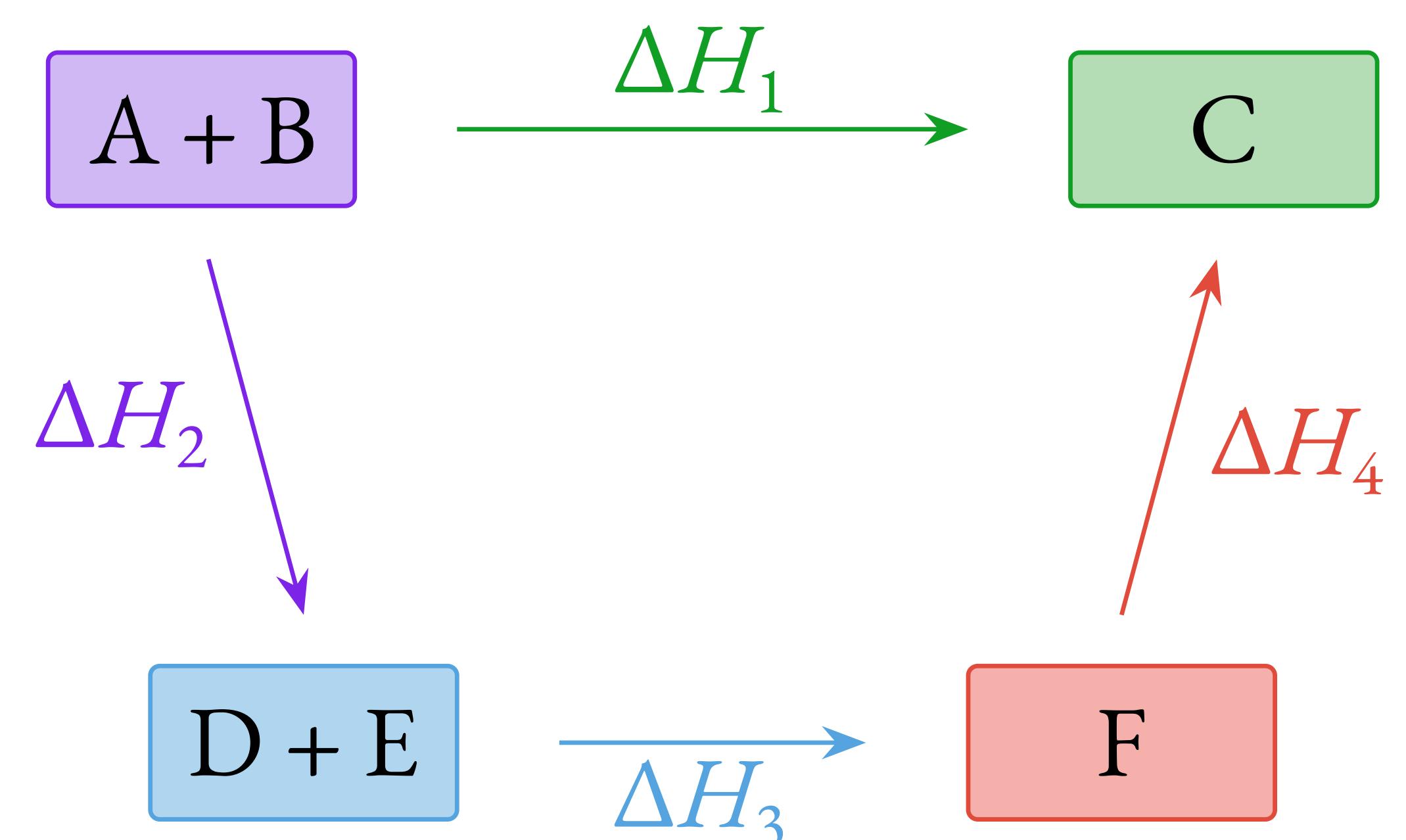
Dado que la **entalpía** es función de estado:

“La variación de entalpía en una reacción química sólo depende de los estados inicial y final y es independiente de las etapas en las que se produzca la reacción.”

La **ley de Hess** también se puede aplicar a la entropía y a la energía de Gibbs, puesto que estas son funciones de estado igualmente. Otra manera de enunciar la ley de Hess es:

“La variación de entalpía en una reacción química es constante, con independencia de que la reacción se realice en una o varias etapas.”

La ley de Hess nos permite calcular variaciones de entalpía que no son fáciles de medir directamente, como por ejemplo la energía de red en el ciclo de Born-Haber.



Cuando una reacción puede expresarse como la suma algebraica de dos o más reacciones, su calor de reacción es igual a la suma algebraica de los calores de reacción de las reacciones parciales ($\Delta_r H^\circ = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$).

Traducida y adaptada de <https://www.nagwa.com/en/explainers/290161934789/>.

Entalpía estándar de formación

La **ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN**, $\Delta_f H^\circ$, es la variación de entalpía correspondiente a la formación de UN MOL de sustancia a partir de sus elementos en estado estándar (la entalpía de formación de un elemento químico es nula por definición).

Para el cálculo de la entalpía estándar de reacción, $\Delta_r H^\circ$, a partir de las entalpías estándar de formación, $\Delta_f H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H^\circ (\text{productos}) - \sum m \Delta_f H^\circ (\text{reactivos}),$$

siendo n y m los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos, respectivamente.

Entalpía estándar de combustión

La **ENTALPÍA ESTÁNDAR DE COMBUSTIÓN**, $\Delta_c H^\circ$, es la variación de entalpía correspondiente a la combustión de UN MOL de sustancia en estado estándar.

Energías de enlace

Una reacción química supone la ruptura de los enlaces de los reactivos y la formación de nuevos enlaces para dar lugar a los productos de reacción. Teniendo en cuenta que para romper un enlace hay que suministrar energía, y que al formarse se desprende, podremos calcular la entalpía de una reacción si conocemos el coste energético de cada uno de los enlaces que se rompe y forma, según la ecuación:

$$\Delta H = \sum |E_{\text{enlaces rotos}}| - \sum |E_{\text{enlaces formados}}|$$

Entropía y segundo principio de la termodinámica

La **entropía**, S , es una magnitud termodinámica fuertemente relacionada con la **espontaneidad e irreversibilidad** de los procesos termodinámicos. Es una **función de estado** que mide el grado de **dispersión o desorden** de la **energía** en un sistema. Es una magnitud extensiva y su unidad en el SI es J/K (en química J mol⁻¹ K⁻¹). En los procesos espontáneos, la energía tiende a distribuirse entre más microestados accesibles, aumentando S (ejemplo: la disolución/difusión de tinta en agua). El signo de la variación de entropía, ΔS , puede predecirse en función del cambio en el desorden relacionado con $\Delta n(g)$.

Segundo principio de la termodinámica

El **SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA** es el responsable, entre otras cosas, de que el calor siempre fluya de manera espontánea desde cuerpos calientes a cuerpos fríos, o de la degradación de la energía en cualquier proceso cíclico (no toda la energía puede convertirse en trabajo útil).

“En todo proceso espontáneo la entropía del universo aumenta, es decir, la energía disponible para realizar trabajo útil disminuye.”

En un proceso reversible, la entropía total permanece constante.

Energía de Gibbs y espontaneidad

Para determinar la espontaneidad de un proceso a presión y temperatura constantes, se define la **energía de Gibbs**, G , como:

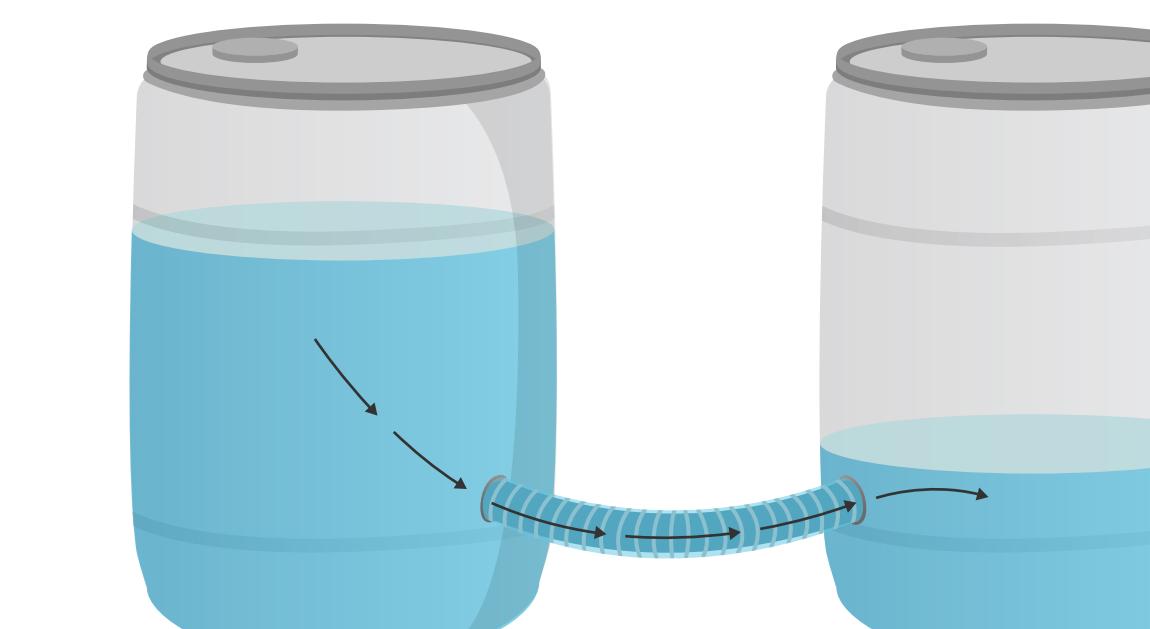
$$G = H - TS$$

donde H es la entalpía, T es la temperatura en Kelvin y S es la entropía.

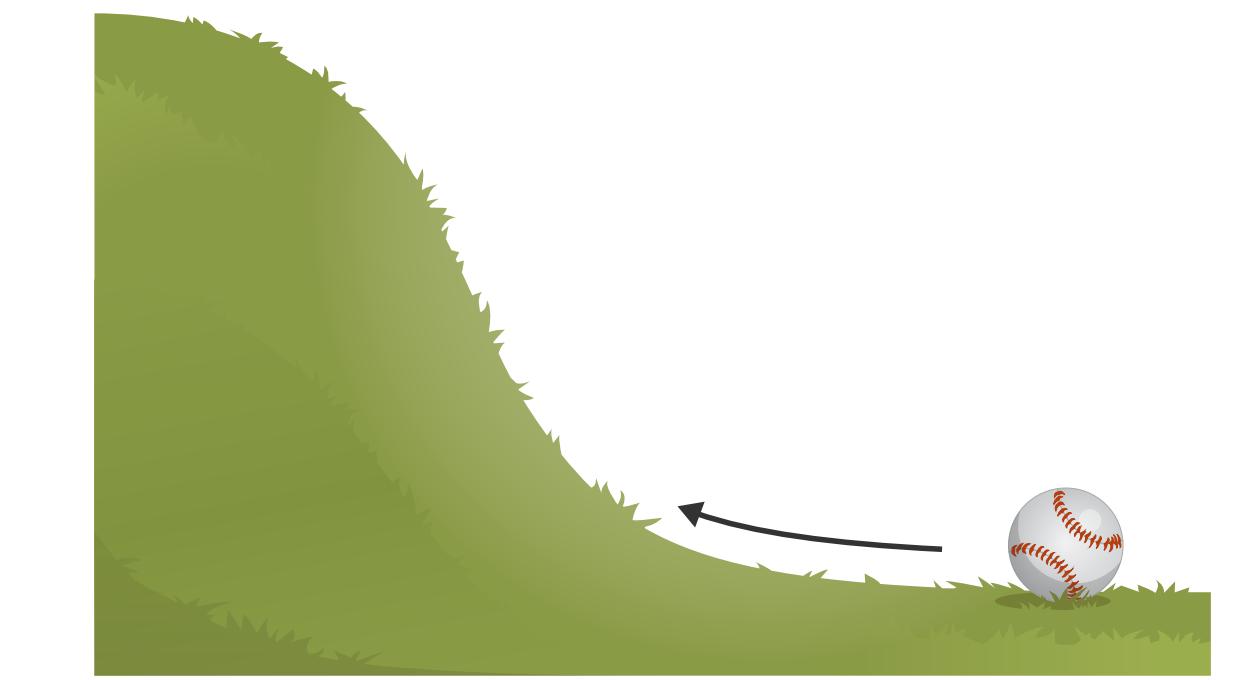
Espontaneidad

La variación de la energía de Gibbs, ΔG , determina la **ESPONTANEIDAD**:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \begin{cases} \Delta G < 0 & \text{PROCESO ESPONTÁNEO} \\ \Delta G = 0 & \text{EQUILIBRIO} \\ \Delta G > 0 & \text{PROCESO NO ESPONTÁNEO} \end{cases}$$



Un PROCESO ESPONTÁNEO no necesita un aporte de energía externa.



Un PROCESO NO ESPONTÁNEO requiere un aporte de energía externa.

Fuente: <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/what-is-thermodynamics/>.

ΔH	ΔS	Tendencia de ΔG	Ejemplo de reacción/proceso
+	+	Espontáneo subiendo T	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ / fusión del hielo a 25 °C
+	-	No espontáneo a cualquier T	$3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{O}_3(\text{g})$ / compresión espontánea de un gas
-	+	Espontáneo a cualquier T	$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ / combustión
-	-	Espontáneo bajando T	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ / solidificación del agua a -20 °C