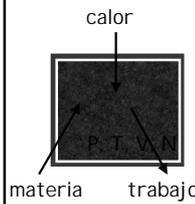


Tema 10: Termodinámica química

- 10.1 Definiciones básicas de la Termodinámica
- 10.2 Primer Principio de la Termodinámica
 - 10.2.1 Energía interna
 - 10.2.2 Procesos a presión constante: Entalpía
 - 10.2.3 Termoquímica y calores de reacción
 - 10.2.3 Ley de Hess
- 10.3 Segundo Principio de la Termodinámica
- 10.4 Energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas.

10.1 Definiciones básicas de la Termodinámica



SISTEMA: parte del universo que diferenciamos del resto para su estudio. Pueden ser abiertos, cerrados y aislados

ESTADO: situación en la que se encuentra un sistema y que se puede definir de forma inequívoca

VARIABLES TERMODINÁMICAS: conjunto de "coordenadas" que determinan el estado de un sistema (por ejemplo: P, V y T)

FUNCIÓN DE ESTADO: variable termodinámica que depende únicamente del estado en el que se encuentra un sistema y no del camino seguido para llegar a él

ESTADO DE EQUILIBRIO: las variables que lo definen no varían con el tiempo

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

2

Definición de Termodinámica

TERMODINÁMICA:

"Ciencia que estudia las transferencias de energía (calor y trabajo) y de materia asociadas a un cambio de estado en un sistema"

- Generalmente la termodinámica se aplica a sistemas macroscópicos y tiene un carácter empírico
- La Termodinámica se refiere o toma como referencia estados de equilibrio o procesos entre estados de equilibrio

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

3

Conceptos de calor y trabajo en termodinámica

➤ Tanto el calor como el trabajo son las dos formas en las que la energía pasa de unos sistemas a otros

1. El calor es la forma de energía que produce en su transferencia una variación de temperatura
2. El resto de transferencias de energía son trabajo:

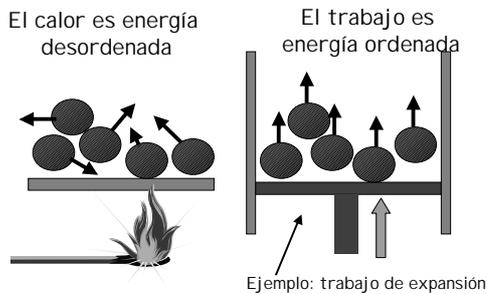
- Trabajo de expansión : variaciones de volumen
- Trabajo eléctrico: corriente eléctrica
- Trabajo de superficie: creación de superficie
- Trabajo químico: reacción química

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

4

Interpretación molecular (microscópica) de calor y trabajo:



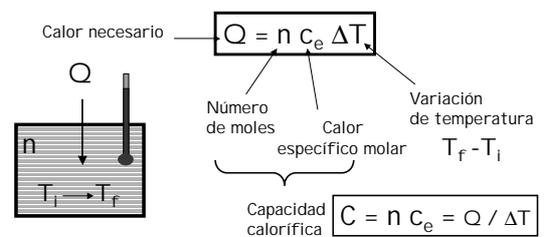
09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

5

Cálculo y medida del calor

Fórmula fundamental de la calorimetría: nos da el calor necesario para incrementar la temperatura de n moles de sustancia:



➔ Unidades de c_e : [unidad de calor] $K^{-1}mol^{-1}$

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

6

Cálculo y medida del calor (II)

Criterio de signo

Si la temperatura aumenta

$\Delta T > 0$

$Q > 0$

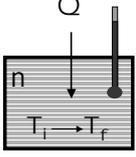
(el sistema absorbe calor)

Si la temperatura disminuye

$\Delta T < 0$

$Q < 0$

(el sistema desprende calor)



Nota: usaremos análogo criterio de signos para el trabajo

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 7

Cálculo y medida del calor (III)

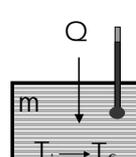
Fórmula fundamental de la calorimetría: alternativamente el calor se puede calcular a partir de la cantidad de masa (normalmente en gramos)

$Q = m c_e \Delta T$

Calor necesario \rightarrow Q masa \rightarrow m Calor específico \rightarrow c_e Variación de temperatura \rightarrow $T_{final} - T_{inic.}$

Capacidad calorífica $C = m c_e = Q / \Delta T$

\rightarrow Unidades de c_e : [unidad de calor] $K^{-1}gr^{-1}$



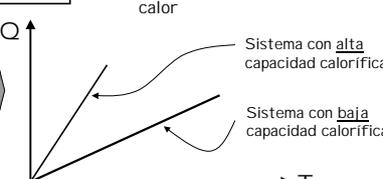
09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 8

Cálculo y medida del calor (IV)

Capacidad calorífica

$C = n c_e = Q / \Delta T$

\rightarrow Indica con qué "velocidad" el sistema absorbe o desprende calor



La capacidad calorífica es la pendiente de estas rectas

Sistema con alta capacidad calorífica

Sistema con baja capacidad calorífica

Unidad clásica de calor: caloría \rightarrow cantidad necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua, un grado centígrado

\rightarrow El calor específico del agua es $1 \text{ cal } gr^{-1} K^{-1}$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 9

Trabajo de expansión

Es el que realiza un sistema al aumentar su volumen.

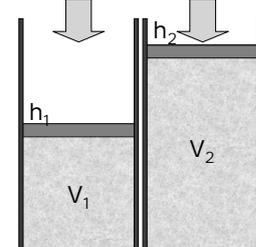
• Si la fuerza/presión es constante:

$W = - F \cdot (h_2 - h_1)$

$F = P \cdot A$

$\Delta V = A \cdot (h_2 - h_1)$

$W = - P \Delta V$



\rightarrow Si el sistema se expande: $\Delta V > 0 \rightarrow W < 0$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 10

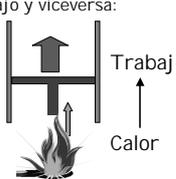
10.2 Primer Principio de la Termodinámica

- Es el principio de conservación de la energía, ya sea en forma de trabajo o de calor
- El Primer Principio establece la equivalencia entre trabajo y calor: el calor se puede transformar en trabajo y viceversa:

\rightarrow **Equivalente mecánico del calor:**

$1 \text{ caloría} = 4.18 \text{ Julios}$

(Si trabajo y calor son energía deben poder medirse en las mismas unidades)



Trabajo

Calor

El Primer Principio establece que un sistema no puede devolver más energía de la que previamente se le ha dado, ya sea en forma de trabajo como de calor

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 11

Formulación del Primer Principio

Primer Principio: "Existe una función de estado (energía interna) cuya variación en un sistema dado corresponde a la suma del trabajo aplicado sobre el sistema más el calor transferido"

$\Delta U = Q + W$

Variación de energía interna $\Delta U = U_{FINAL} - U_{INICIAL}$

- Una función de estado depende sólo del estado en el que se encuentra el sistema, no de cómo se ha llegado a él.
- La variación de una función de estado es la diferencia entre su valor final y su valor inicial

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 12

Energía interna como función de estado

El trabajo y el calor no son funciones de estado (su valor depende del "camino" que sigue el sistema) pero su suma, la energía interna, sí lo es:

$\Delta U = U_2 - U_1$

Independiente de cómo se pasa de un estado a otro

Calor y trabajo transferido distinto en estos dos procesos

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 13

Criterio de signos

$\Delta U = Q + W$

El sistema da energía

Negativo: E interna decrece

$\Delta U < 0$

$W < 0$

$Q < 0$

El sistema recibe energía

Positivo: E interna crece

$\Delta U > 0$

$W > 0$

$Q > 0$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 14

Energía interna en un ciclo cerrado

En un ciclo cerrado el punto final y el inicial coinciden. La variación de energía interna (y de cualquier función de estado) es entonces cero

$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$

$Q = -W$

El calor total absorbido es igual al trabajo total producido

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 15

Procesos a volumen constante

V constante $\Rightarrow W = -P \Delta V = 0$
(consideramos sólo trabajo de expansión)

El calor intercambiado a volumen constante equivale a la variación de energía interna:

$\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = Q_V = C_V \Delta T$

Capacidad calorífica a volumen constante $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 16

Procesos a presión constante: Entalpía

Consideramos sólo trabajo de expansión:

$W = -P \Delta V \Rightarrow \Delta U = Q_p - P \Delta V$

$H = U + P V$

Definición de ENTALPÍA del sistema (es función de estado)

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

$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = Q_p$

El calor transferido a un sistema a presión constante equivale a su variación de entalpía

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 17

Termodinámica y valores de reacción

Entalpía de reacción:

Entalpía (calor a presión constante) asociado a una reacción química:

Reactivos $\xrightarrow{\Delta H}$ Productos

La entalpía es una función de estado. Por tanto

$\Delta H = H(\text{Productos}) - H(\text{Reactivos})$

Problema 10.1 ¿a qué equivaldría el calor de reacción medido a volumen constante?

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 18

Medición del calor de reacción

Calorímetro para la medida del calor de una reacción química

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 19

Reacciones endotérmicas y exotérmicas

Reacción endotérmica

Se absorbe calor

Reacción exotérmica

Se desprende calor

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 20

Ejemplos y manejo de entalpías de reacción:

La combustión del metano en presencia de oxígeno es una reacción **exotérmica**:

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ}$$

Esta es la ecuación **termoquímica**. Significa que se **desprenden** 890 kJ de calor por cada mol de metano que se consume. Si tengo dos moles:

$$2 \text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1780 \text{ kJ}$$

Si quiero "regenerar" el metano a partir de los productos de la reacción, entonces tengo que **aportar** 890 kJ de calor por mol de metano. La reacción inversa es por tanto **endotérmica**:

$$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +890 \text{ kJ}$$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 21

Entalpía de reacción estándar ΔH°

- Es la entalpía de la reacción cuando tanto los reactivos como los productos de la reacción se encuentran en estado estándar (a una atmósfera de presión).
- La entalpía de reacción estándar se suele dar, además, a 25°C

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H^\circ = -890 \text{ kJ}$$

↑
Agua líquida, estado estándar del agua a 25°C

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 22

Ley de Hess

Es una consecuencia del hecho de ser la entalpía una función de estado = la variación de entalpía sólo depende del estado inicial y final = la variación de entalpía a lo largo de un ciclo cerrado es cero

↓

"La entalpía de una reacción es la suma de las entalpías de los pasos intermedios en los que se puede considerar dividida dicha reacción, incluso si la reacción no transcurre en la realidad a través de dichos pasos" (Ley de Hess)

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 23

$-\Delta H + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ ó $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 24

Ejemplo: si la entalpía de vaporización del agua es 44 kJ/mol, cuál sería la entalpía de la siguiente reacción:

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ ?$$

$\Delta H^\circ = -890 + 44 \times 2 = -802 \text{ kJ/mol}$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 25

Ejemplo: formación de monóxido y dióxido de carbono

Conforme a la ley de Hess las entalpías de reacción se suman de la misma forma que las reacciones a las que están asociadas:

$$\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ_1 = -110.5 \text{ kJ}$$

$$\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ_2 = -283.0 \text{ kJ}$$

$$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = -393.5 \text{ kJ}$$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 26

Ejemplo: Ciclo de Born-Haber

$-\Delta H_f - \Delta H_L + \Delta H_{at} + EI + AE = 0$

Por ser la energía (o la entalpía) una función de estado

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 27

Problema 10.2: Determinar la entalpía de red del cloruro potásico a partir de los siguientes datos:

$\Delta H_{at}(\text{K}(\text{s})) = 89 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H_{at}(\text{Cl}_2(\text{g})) = 244 \text{ kJ/mol}$
 $EI(\text{K}) = 418 \text{ kJ/mol}$
 $AE(\text{Cl}) = 349 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H_f(\text{KCl}(\text{s})) = -437 \text{ kJ/mol}$

(Resultado: $\Delta H_L(\text{KCl}) = 717 \text{ kJ/mol}$)

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 28

Entalpías de formación

La entalpía de formación de un compuesto se define como la entalpía de la reacción de formación de ese compuesto en estado estándar a partir de sus elementos puros y en estado estándar

Ejemplo: entalpía de formación del metanol:

$$\text{C}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \quad \Delta H^\circ_f = -277.69 \text{ kJ}$$

Por definición, la entalpía de formación de un elemento puro en estado estándar es cero

$$\text{C}(\text{s, grafito}) \rightarrow \text{C}(\text{s, grafito}) \quad \Delta H^\circ = 0$$

$$\text{C}(\text{s, grafito}) \rightarrow \text{C}(\text{s, diamante}) \quad \Delta H^\circ = +1.9 \text{ kJ}$$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 29

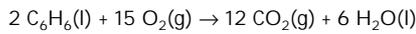
Obtención de entalpías de reacción a partir de entalpías de formación

Por virtud de la Ley de Hess:

$$\Delta H^\circ = \sum n_i \Delta H_{f,i}^\circ(\text{productos}) - \sum n_i \Delta H_{f,i}^\circ(\text{reactivos})$$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 30

Ejemplo: Entalpía de la reacción de combustión del benceno



$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = +49.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma n_i \Delta H_{f,i}^\circ(\text{productos}) = 12 \text{ mol} \times (-393.51 \text{ kJ/mol}) + 6 \text{ mol} \times (-285.83 \text{ kJ/mol}) = -6437.10 \text{ kJ}$$

$$\Sigma n_i \Delta H_{f,i}^\circ(\text{reactivos}) = 2 \text{ mol} \times (49.0 \text{ kJ/mol}) + 15 \text{ mol} \times 0 = +98.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = (-6437.10 \text{ kJ}) - (+98.0 \text{ kJ}) = -6535.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_c^\circ = -6535.1 \text{ kJ} / (2 \text{ mol}) = -3267.6 \text{ kJ/mol}$$

09/01/2006

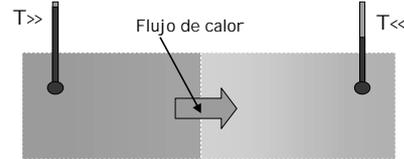
Fundamentos de Química.
Tema 11

31

10.3 Segundo Principio de la Termodinámica

Motivación: en la naturaleza se observa que los sistemas, de manera espontánea, siempre evolucionan en una determinada dirección:

Ejemplo 1: Dos sistemas a distinta temperatura y puestos en contacto a través de una pared diatérmica, evolucionan de tal manera que el calor pasa del cuerpo caliente al frío

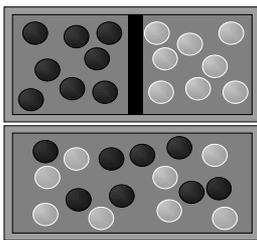


09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

32

Ejemplo 2: Dos gases separados inicialmente por una pared siempre se mezclan espontáneamente al eliminar la pared



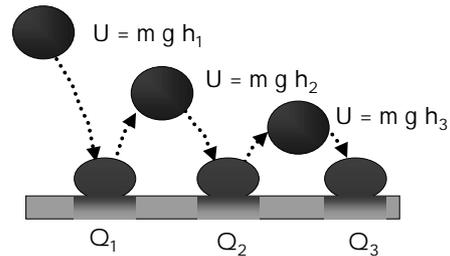
Dirección de evolución

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

33

Ejemplo 3: Una pelota dejada caer desde cierta altura no bota indefinidamente sino que pierde energía potencial de manera paulatina. La energía potencial se disipa en forma de calor



09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

34

Introducción al Segundo Principio

➤ En todos los ejemplos anteriores la dirección de evolución viene marcada por la experiencia. (Nunca se ha visto que, de manera espontánea, el calor pase de los cuerpos fríos a los calientes, que los componentes de una mezcla se separen "solos", o que una pelota recoja la energía del suelo y se ponga a dar botes sin intervención externa)

➤ Sin embargo, la energía interna es la misma tanto en el proceso espontáneo como en el proceso opuesto



El Primer Principio no nos dice nada sobre la dirección de evolución

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

35

Formulación del Segundo Principio

Segundo Principio: "Existe una función de estado llamada entropía que, para un sistema aislado, siempre aumenta o se mantiene constante en un proceso espontáneo"

$$\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0 \quad \text{En un proceso espontáneo}$$

➔ La dirección de evolución viene marcada por la dirección en la que se incrementa la entropía

Definición de entropía:

$$dS = Q_{\text{rev.}} / T$$

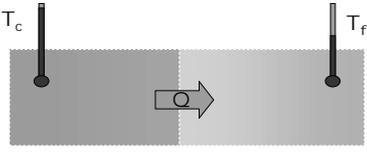
La variación infinitesimal de entropía en un sistema es el calor transferido en el correspondiente proceso reversible dividido por la temperatura del sistema

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

36

Ejemplo 1: Supongamos un tiempo muy pequeño (infinitesimal) en el que la temperatura de los dos sistemas (se supone) no varía:



Pierde calor: $Q < 0$ Gana calor: $Q > 0$

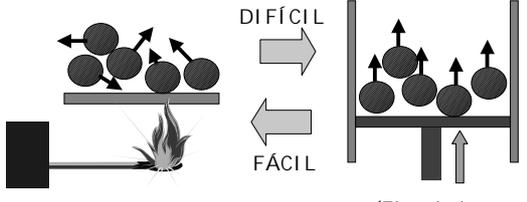
Variación total de entropía del sistema: $dS = -Q/T_c + Q/T_f$
 Como $T_c > T_f$ \Rightarrow $dS > 0$

Problema 10.3 Comprueba que si el calor pasara del cuerpo frío al caliente, la entropía disminuiría

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 37

Consecuencias del Segundo Principio

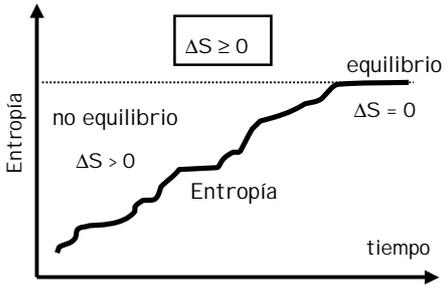
El hecho de que la entropía de los sistemas aislados nunca disminuya, y que la entropía es calor / temperatura implica que en los procesos espontáneos siempre se tienda a convertir trabajo en calor, pero no al revés. En definitiva es mucho más fácil convertir orden en desorden que al contrario.



09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 38

Entropía y equilibrio

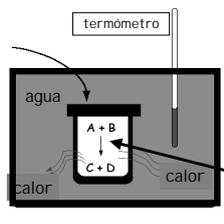
Según el Segundo Principio: La entropía de un sistema aislado aumenta hasta que ya no puede subir más: equilibrio



09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 39

10.4 Energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas

➤ La mayoría de los procesos de interés, incluyendo las reacciones químicas, ocurren en sistemas no aislados



• En un sistema no aislado hay que considerar la variación de entropía total = el sistema + los alrededores (sistema + alrededores = universo, y el universo es un sistema aislado)

¿Es esta reacción química espontánea?

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 40

Segundo Principio y sistemas no aislados

➤ Un sistema no aislado evoluciona de forma que su entropía aumente, pero también la de los alrededores. el sistema consigue aumentar la entropía de los alrededores cediendo calor al exterior. El calor cedido es igual a la disminución de energía interna (a volumen constante) o la disminución de entalpía (a presión constante)

➔ Un sistema no aislado evoluciona de forma que aumenta su entropía y disminuya su energía interna (si el volumen es constante) o su entalpía (si su presión es constante)

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 41

El segundo principio a presión constante: Energía libre de Gibbs

En un sistema no aislado a presión constante: $\Delta S > 0$ $\Delta H < 0$

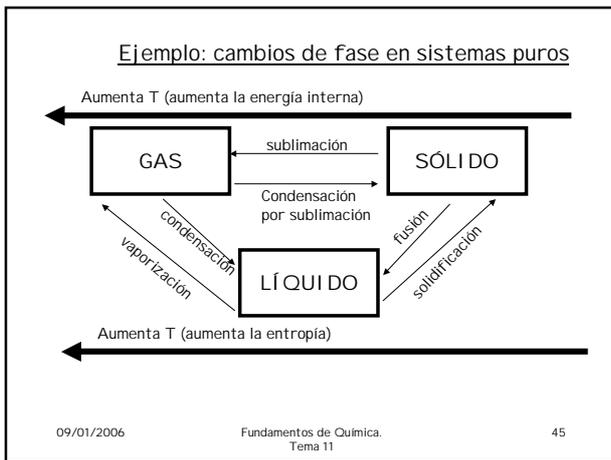
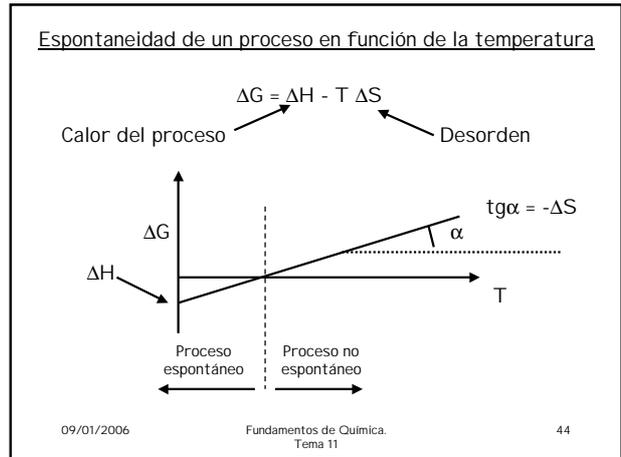
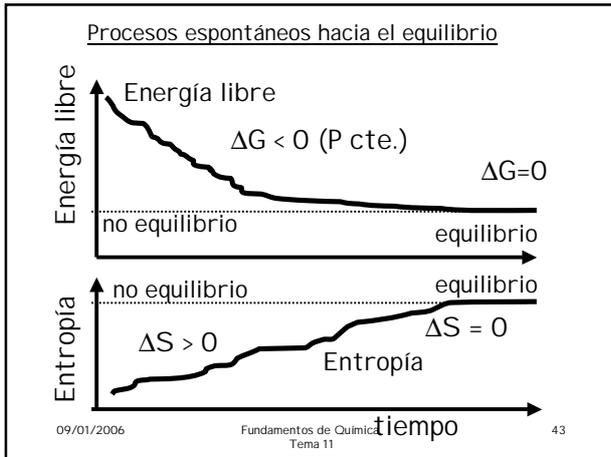
Se define la función de estado:

$G = H - TS$ Energía libre de Gibbs

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

$\Delta S \geq 0, \Delta H \leq 0 \Rightarrow \Delta G \leq 0$

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 42



Cambios de fase en sistemas puros(II)

- Energía interna de los estados de agregación:
En general: **Gas > líquido > sólido** ver Tema 9
(la energía cinética es más grande en los gases y en los líquidos y por tanto mayor es la energía interna)
- Entropía de los estados de agregación:
En general: **Gas > líquido > sólido**
(los gases está más "desordenados" que los líquidos y estos más que los sólidos)

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 46

Cambios de fase en sistemas puros(III)

- Energía libre del cambio de fase: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Para que el proceso de cambio de fase sea espontáneo la energía libre ha de disminuir (Segundo Principio)

1. A temperaturas bajas predomina ΔU
 ➔ Los gases condensan
 Los líquidos solidifican
2. A temperaturas altas predomina $T \Delta S$
 ➔ Los líquidos se vaporizan
 Los sólidos se funden

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 47

Manejo de energías libres de reacción

Por ser la energía libre una función de estado como la entalpía cumple la Ley de Hess, y por tanto

$$\Delta G_r^0 = \sum n_i \Delta G_{f,i}^0(\text{productos}) - \sum n_i \Delta G_{f,i}^0(\text{reactivos})$$

Energías libres de formación estándar (se definen de manera análoga a las entalpías de formación estándar)

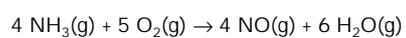
$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n_i S_i^0(\text{productos}) - \sum n_i S_i^0(\text{reactivos})$$

Nota: las entropías estándar de los elementos **no son cero**

09/01/2006 Fundamentos de Química. Tema 11 48

Ejemplo: energía libre de la oxidación del amoníaco:



$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= \{4 \Delta G_f^0(\text{NO},\text{g}) + 6 \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O},\text{g})\} \\ &\quad - \{4 \Delta G_f^0(\text{NH}_3,\text{g}) + 5 \Delta G_f^0(\text{O}_2,\text{g})\} = \\ &\quad \{4 \times 86.55 + 6 \times (-228.57)\} \\ &\quad - \{4 \times (-16.45) + 0\} \text{ kJ/mol} \\ &= -959.42 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La reacción es espontánea

La energía libre de formación del oxígeno es cero por definición

09/01/2006

Fundamentos de Química.
Tema 11

49