

Unidad 3. Termoquímica

La Termoquímica estudia los cambios de energía que se producen en las reacciones químicas.

SISTEMAS QUÍMICOS

En química se considera un sistema como la parte del Universo que se pretende estudiar. Se pueden clasificar en aislado (sin intercambio de energía ni de materia con el exterior), cerrado (no hay intercambio de materia pero si puede haber de energía) y abierto (se puede intercambiar materia y energía).

El estado de un sistema se define mediante las variables termodinámicas (p , V , T , etc.). Los sistemas pueden realizar distintos procesos termodinámicos, pasando de un estado inicial a otro final, pudiendo ser de los siguientes tipos:

- *Isotérmicos* si la temperatura permanece constante.
- *Isócoros* si el volumen permanece constante.
- *Isobáricos* si $T = \text{cte}$.
- *Adiabáticos* si no hay intercambio de calor.
- *Exotérmicos* desprenden calor $q < 0$.
- *Endotérmicos* absorben calor $q > 0$.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El objetivo principal de la termoquímica es la aplicación del primer principio de la termodinámica a las reacciones químicas. Dicho principio no es más que la aplicación del principio de conservación de la energía, y nos dice:

«la variación de energía interna de un sistema es igual al calor desprendido o absorbido más el trabajo realizado por o sobre el sistema».

Su expresión es: $\Delta U = Q + W$

donde

- ΔU =variación de la energía interna del sistema. Dicha magnitud física es una función de estado y su valor solo depende del estado inicial y final y no del proceso seguido para pasar del estado inicial al final.
- W es el trabajo y se considera $W > 0$ si se realiza trabajo sobre el sistema, por ejemplo en la compresión, en cambio $W < 0$ si el sistema realiza trabajo sobre el exterior (expansión).

Si aplicamos este principio a los distintos procesos termodinámicos resultara:

Proceso isotérmico ($T = \text{cte}$): La energía interna sólo depende de ésta luego $\Delta U = 0$ y por tanto $Q = -W$.

Proceso isobárico ($p = \text{cte}$): El trabajo $W = -p \cdot \Delta V$, por tanto $\Delta U = Q_p - P \cdot \Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H$

Aquí se define la **entalpía H** como una función de estado $H = U + p \cdot V$ y cuya variación nos da el calor intercambiado a presión constante.

- Si $\Delta H > 0$ la reacción es endotérmica, absorbe calor.
- Si $\Delta H < 0$ la reacción es exotérmica, desprende calor.

Proceso isocórico ($V = \text{cte}$)

Si $V = \text{cte}$ entonces $p \cdot \Delta V = 0$, luego $W = 0$ y por tanto $\Delta U = Q_v$ (calor a volumen constante).

Proceso adiabático ($Q = 0$): por tanto $\Delta U = W$.

RELACIÓN ENTRE Q_p Y Q_v

De acuerdo con la definición de entalpía $H = U + p \cdot V$, por tanto: $\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V)$

Si la presión es constante $\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V) = \Delta U + P \cdot \Delta V$

Esta expresión se puede poner usando Q_p y Q_v como: $Q_p = Q_v + P \cdot \Delta V$

Si consideramos que la variación de volumen en los reactivos y de los productos es despreciable, y solo es importante en el caso de los gases y teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$). Entonces $P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$.

La relación solicitada será: $Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$.

donde $\Delta n = n^\circ$ de moles de los productos (gases) menos el n° de moles de los reactivos (gases).

ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN

Se define como la variación de entalpía cuando los reactivos se convierten en productos estando los mismos en condiciones estándar.

Se calcula:
$$\Delta H_R^0 = \sum n_p \cdot \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

donde n_p son los coeficientes estequiométricos de los productos y n_r de los reactivos.

Aquí hemos utilizado ΔH_f^0 es la variación de entalpía de formación estándar que es la variación de energía que resulta de la formación de mol de un compuesto a partir de sus elementos también en condiciones estándar.

Estos valores están tabulados (consultar libro de texto), y para los elementos en esas condiciones es cero.

Otra forma de calcular la entalpía de una reacción es a partir de las energías de enlace, así tenemos que:
$$\Delta H_R^0 = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces formados}}$$

Donde la energía de enlace es el promedio de calor necesario para romper un determinado enlace químico dejando en libertad a sus átomos, todos en fase gaseosa.

También podemos calcular la entalpía de una reacción a partir de la Ley de Hess que nos dice: «la variación de entalpía en una reacción química es la misma si la reacción se realiza directamente en una sola etapa, o bien se realiza en varias etapas».

Esta ley es consecuencia de que la entalpía es función de estado, y su variación sólo depende del estado inicial y final y no del camino por donde transcurre la reacción.

Como consecuencia de esta ley las ecuaciones químicas se pueden tratar como si fuesen ecuaciones algebraicas y se podrán realizar sumas, restas, productos y divisiones, lo mismo con los calores de reacción.

ESPONTANEIDAD, ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

El **segundo principio de la termodinámica** afirma que la entropía del universo, en un proceso espontáneo aumenta, $\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$

Por tanto es necesario para saber si un sistema es espontáneo otra función de estado más fácil de determinar ésta es la energía libre de Gibbs G :

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

y si incrementamos:
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Si para un determinado proceso,

- si $\Delta G = 0$, esté está en equilibrio,
- si $\Delta G > 0$ el proceso no será espontáneo,
- si $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo.

La ecuación (1) la usaremos para predecir si una reacción química es espontánea.

Otra forma de calcular ΔG es mediante:
$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{Productos}} - \sum \Delta G_{\text{Reactivos}}$$

La **entropía** S es una función de estado que mide el desorden de un sistema y al ser una función de estado necesita un valor de referencia, éste es el **tercer principio de la termodinámica** «la entropía de una sustancia en su estado de cristalización más estable es cero a 0 K».

En una reacción química la entropía también se puede calcular de la forma:

$$\Delta S_{\text{Reacción}}^0 = \sum S_{\text{Productos}}^0 - \sum S_{\text{Reactivos}}^0$$