

QUÍMICA



1º Y 2º BACHILLERATO
Termodinámica

www.tipsacademy.es

CONCEPTOS TERMODINÁMICOS

Termodinámica: Es la ciencia que estudia los cambios de energía que tienen lugar en los procesos físicos y químicos. Toda reacción química va acompañada siempre de la absorción o del desprendimiento de energía luminosa, eléctrica, mecánica etc., siendo la más frecuente la calorífica.

Sistema: Parte del Universo separada del exterior, medio ambiente, entorno o alrededores, por superficies reales o imaginarias. Pueden ser:

- Abiertos: pueden cambiar materia y energía con el exterior.
- Cerrados: pueden intercambiar energía pero no materia con el exterior.
- Aislados: no pueden intercambiar ni materia ni energía.

El único sistema aislado es el propio Universo.

Los sistemas también se pueden clasificar en:

- Homogéneos: Si constan de una sola fase, es decir, se presenta uniforme. Por ejemplo, cuando todas las sustancias están en estado gaseoso o en disolución.
- Heterogéneos: Si constan de varias fases, con superficies de separación entre ellas. (Ej: mezcla de aceite y agua) •

Estado: Situación específica en la que se encuentra un sistema.

Función de estado: Aquellas variables de estado que tienen un valor determinado para cada estado y su valor es independiente del camino seguido para alcanzarlo. Ejemplo: Energía, entalpía, energía interna, etc.

Proceso irreversible: (casi todos los reales lo son). Si para volver de nuevo al estado inicial hay que provocar alguna variación.

Proceso reversible: Se puede pasar de nuevo al estado inicial, sin provocar ninguna variación.

CALOR Y TRABAJO: El intercambio de energía entre un sistema y los alrededores puede tener lugar en forma de calor (Q) y de trabajo (W).

La energía es función de estado, pero el calor y el trabajo no, ya que los cuerpos no tienen ni calor ni trabajo, éstos tan sólo son energía en tránsito.

Calor (Q): Energía intercambiada debida a la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores.

Calor específico (C_e): es la cantidad de calor que hay que suministrar a 1 g de sustancia para que aumente su temperatura 1 °C: $Q = m C_e \Delta T$

Trabajo de expansión y compresión (W): Realizar trabajo supone la transmisión de energía debido a la acción de una fuerza que lleva consigo un desplazamiento. En Química interesa el trabajo realizado por un gas sometido a una presión exterior, presión atmosférica, supuesta constante. $W = -P \Delta V$

Signos del calor y del trabajo: De las fórmulas del calor y trabajo se deducen los signos:

$W > 0$ (+) si $\Delta V < 0$ y $V_2 < V_1$. Disminuye el volumen del sistema. Es decir, se trata de un trabajo de **COMPRESION** realizado por el entorno sobre el sistema.

$W < 0$ (-) si $\Delta V > 0$ y $V_2 > V_1$. Aumenta el volumen del sistema. Es decir, se trata de un trabajo de **EXPANSION** realizado por el sistema

$Q > 0$ (+) si $\Delta T > 0$; $T_2 > T_1$. Aumenta la temperatura del sistema. Es decir, se trata de un calor **ABSORBIDO** por el sistema.

$Q < 0$ (-) si $T < 0$; $T_2 < T_1$. Disminuye la temperatura del sistema. Es decir, se trata de un calor **CEDIDO** por el sistema.

Significado del signo: Todo lo que entra al sistema (Q o W) le hace aumentar su energía interna y se le asigna signo +, mientras que lo que sale, le hace disminuir su energía interna y se considera -.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA.

Energía interna (U): Es una función de estado extensiva que representa la energía total almacenada en un sistema asociada a la estructura del mismo y es la suma de:

- Energía cinética de sus partículas (átomos, moléculas, iones, electrones, etc.) como consecuencia de sus movimientos de vibración, rotación y traslación de las mismas.
- Energía potencial de las partículas, debido a las fuerzas atractivas entre las mismas y entre los electrones y el núcleo atómico.
- Energía potencial nuclear, debido a las fuerzas atractivas nucleares.
- Otras clases de energía.

La energía interna depende de la clase y número de átomos y moléculas, de los enlaces entre átomos y moléculas, de la masa y de la temperatura entre otros factores. Experimentalmente la energía interna, U , de un sistema no se puede calcular, pero sí su variación (ΔU) cuando el sistema pasa de un estado a otro.

Entalpía. Enunciado: “En un sistema cerrado, la energía intercambiada en forma de calor y trabajo entre el sistema y los alrededores es igual a la variación de la energía interna del sistema”. $\Delta U = Q + W$

Este primer principio es la aplicación del principio de la conservación de la energía: “la energía del Universo (sistema más entorno) permanece constante” a un sistema cerrado. En efecto, la energía que gana el sistema ($\Delta U - W$) es la que pierde el entorno (Q), y al contrario.

De ahí, que a veces al principio de la conservación de la energía también se le conozca como primer principio de la Termodinámica para sistemas aislados.

Casos Particulares:

1) Transformación a volumen constante.

Si $V = \text{cte} \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow W = -P \Delta V = 0$, y por tanto, el 1er principio: $\Delta U = Q + W$; $\Delta U = Q_v$

El calor absorbido o desprendido por el sistema a volumen constante es igual a la variación de energía interna del sistema.

2) Transformación a presión constante.

Si $P = \text{cte} \Rightarrow$ 1er principio: $\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = \Delta U - (-P \Delta V) = \Delta U + P \Delta V$

Se llama entalpía, H , al término $U + P.V$, por lo que la anterior expresión queda de la siguiente forma:

“El calor absorbido o desprendido por el sistema a presión constante es igual a la variación de la entalpía del sistema”.

Si una reacción desprende calor se llama exotérmica, $\Delta H < 0$

Si una reacción absorbe calor se llama endotérmica, $\Delta H > 0$

La Entalpía viene referida al estado físico y al número de moles de los componentes indicados en la correspondiente ecuación estequiométrica, por tanto, si una ecuación se multiplica por “n” su calor de reacción se multiplica por “n” y si la reacción se invierte, el calor de reacción cambia de signo.

1) Entalpías de formación ΔH_f

Recibe el nombre de entalpía de formación "la variación de entalpía (calor absorbido o desprendido a presión constante) que acompaña a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos".

Ejemplo: $2 \text{ C} + 3 \text{ H}_2 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$; $\Delta H = \Delta H_f$ del etanol.

• Si tanto el producto (compuesto) como los reactivos (elementos) están en su estado estándar, se llama entalpía estándar de formación, y se representa por ΔH_f°

Ejemplo: $\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; $\Delta H_f^\circ = - 68,32 \text{ kcal/mol}$

Ejemplo: $\text{S} (\text{s}) + 3/2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{g})$; $\Delta H_f^\circ = - 94,45 \text{ kcal/mol}$

Lógicamente ΔH_f de cualquier elemento es su estado estándar es cero.

2) – Otros calores de reacción.

- Calor de combustión: calor absorbido o desprendido en la reacción de 1 mol de una sustancia con el oxígeno.

Ejemplo: $\text{C} (\text{grafito}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$; $\Delta H = - 94 \text{ kcal/mol}$

- Calor de neutralización: Calor desprendido en la reacción de 1 mol de H^+ (aq) con 1 mol de OH^- (aq) para formar 1 mol de agua.

$\text{H}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; $\Delta H = - 57 \text{ kJ/mol}$

3) **Ley de Hess:** el calor de reacción (variación de entalpía), es independiente del camino seguido, es decir, es el mismo si la reacción se realiza directamente o a través de etapas intermedias. De una forma más práctica se puede enunciar: Si una ecuación química se puede expresar como suma algebraica de otras, su calor de reacción es la suma algebraica de los calores de reacción de las reacciones parciales.

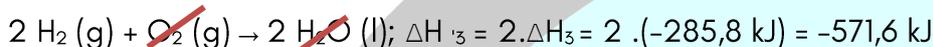
Ejercicio resuelto: Calcula ΔH para la reacción $\text{C} (\text{s}) + 2 \text{ H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g})$ (1) a partir de:

$\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$; $\Delta H_2 = - 393,5 \text{ kJ}$ (2)

$\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; $\Delta H_3 = -285,8 \text{ kJ}$ (3)

$\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O} (\text{l})$; $\Delta H_4 = -890,4 \text{ kJ}$ (4)

Solución: sumamos la (2), la (3) multiplicada por dos y la contraria de la (4)



La ley de Hess permite calcular la ΔH de algunas reacciones de forma indirecta, que directamente no se pueden medir, bien por ser la reacción incompleta o bien porque se dan otras reacciones secundarias.

- 4) **Calor de reacción y entalpías de formación.** Basándonos en la ley de Hess podemos calcular la ΔH de una reacción cualquiera, a partir de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en la reacción. En efecto, en una reacción cualquiera los elementos que forman los reactivos son los mismos que forman los productos, pero están combinados de distinta forma:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{f(\text{productos})} - \sum \Delta H_{f(\text{reactivos})}$$

Ejercicio resuelto: Calcula la variación de entalpía, ΔH , de la reacción:

$4 \text{ NH}_3 \text{ (g)} + 5 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 6 \text{ H}_2\text{O (g)} + 4 \text{ NO (g)}$ a partir de los siguientes datos:

$$\Delta H_f \text{ H}_2\text{O (g)} = -241,8 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f \text{ NO (g)} = 90,4 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f \text{ NH}_3 \text{ (g)} = -46,2 \text{ kJ/mol}.$$

$$\text{Solución: } \Delta H = 6 \cdot \Delta H_f \text{ H}_2\text{O (g)} + 4 \cdot \Delta H_f \text{ NO (g)} - 4 \cdot \Delta H_f \text{ NH}_3 \text{ (g)} - 5 \cdot \Delta H_f \text{ O}_2 \text{ (g)}$$

$$\Delta H = 6 \cdot (-241,8) + 4 \cdot (90,4) - 4 \cdot (-46,2) - 5 \cdot 0 ;$$

$$\Delta H = -904,4 \text{ kJ}$$

5) **Calor de reacción y energías de enlace.** Recordemos que en un compuesto covalente se llama "Energía de enlace" o de disociación a la energía necesaria para romper 1 mol de enlaces y separar los átomos correspondientes a una distancia infinita (en estado gaseoso) a 25°C y 1 atm:

Una reacción química consiste en un nuevo reagrupamiento de los átomos de los reactivos para formar los productos, lo cual requiere la ruptura de enlaces entre los átomos y vencer las fuerzas intermoleculares de los reactivos, a la vez que la formación de los enlaces de los productos, por lo que en una reacción en la que sólo intervienen gases, al no haber fuerzas intermoleculares, el calor de reacción se puede calcular de forma aproximada a partir de las energías de enlace, ya que en el balance energético de la reacción tan sólo intervienen las energías de los enlaces existentes y la de los nuevos enlaces. Teniendo en cuenta que para la ruptura de enlaces hay que suministrar energía, esto es, la absorbe el sistema (signo +), mientras que al formarse nuevos enlaces se desprende energía (signo -), se deduce que:

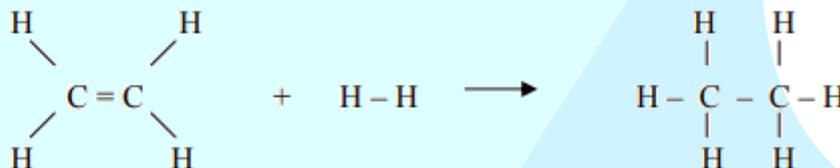
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum E(\text{energía de enlaces rotos}) - \sum E(\text{energía de enlaces formados})$$

Enlace	Energía	Enlace	Energía
H - H	436	C = C	610
C - H	415	C = N	615
N - H	390	C = O	730
O - H	460	O = O	494
C - C	347	C \equiv C	830
N - N	159	N \equiv N	946

Energía media de enlace (kJ/mol)
(Energía media de disociación)

Ejercicio resuelto: Calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del etileno para formar etano, según la reacción: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$, utilizando los datos de la tabla anterior:

Solución:



Enlaces que se rompen: un C = C, cuatro C - H y un H - H

Enlaces que se forman: un C - C y seis C - H por tanto:

$$\Delta H = E(\text{C} = \text{C}) + 4 * E(\text{C} - \text{H}) + E(\text{H} - \text{H}) - E(\text{C} - \text{C}) - 6 * E(\text{C} - \text{H}) = 610 + 4 * 415 + 436 - 347 - 6 * 415 = -131 \text{ kJ}$$

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA.

Otras Funciones de Estado:

Entropía (S): Es una función de estado extensiva que mide el desorden del sistema.

A mayor desorden mayor entropía.

$$\Delta S = \sum \Delta S_{f(\text{productos})} - \sum \Delta S_{f(\text{reactivos})}$$

Ejemplos de cambios de entropía:

- En los cambios de estado hay que tener presente que los gases tienen mayor entropía que los líquidos y éstos que los sólidos, por lo que en la evaporación (líquido→gas), $\Delta S > 0$
- En una variación de temperatura sin cambio de estado: si $T_2 > T_1 \Rightarrow S(T_2) > S(T_1)$
- En las disoluciones de sólidos en líquidos: $S(\text{disolución}) > S(\text{sólido}) + S(\text{disolvente})$
- En una mezcla de gases: $S(\text{mezcla}) > \sum S(\text{gases puros})$
- En una reacción entre gases: la S aumenta con el número de moles.

Entalpía libre o función de Gibbs (G): Es una función de estado extensiva, que mide la energía que un sistema puede comunicar al exterior en los procesos que hay variación de volumen, permaneciendo la presión y la temperatura constantes.

$$\Delta G = \sum \Delta G_{f(\text{productos})} - \sum \Delta G_{f(\text{reactivos})}$$

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

Si $\Delta G = 0$ El sistema ha alcanzado un estado de equilibrio. Proceso reversible.

Si $\Delta G < 0$ La reacción es espontánea. Proceso irreversible

$\Delta G > 0$ La reacción no es espontánea, sino que la reacción espontánea es la contraria. Proceso irreversible.

Por tanto, en una reacción se pueden producir cuatro situaciones:

1ª) $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$. A cualquier temperatura $\Delta G < 0$, por lo que la reacción transcurre espontáneamente a cualquier temperatura.

2ª) $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$. Sólo será espontánea si $\Delta H > T \cdot \Delta S$, por tanto será espontánea a bajas temperaturas, pero a partir de una determinada temperatura dejaría de serlo, ya que entonces $\Delta H < T \cdot \Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$

3ª) $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$. Sólo será espontánea cuando $\Delta H < T \cdot \Delta S$, por tanto, hasta una determinada temperatura será no espontánea y, a partir de ella será espontánea.

4ª) $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$. A cualquier temperatura $\Delta G > 0$, por lo que está prohibida termodinámicamente; se trata de una reacción endotérmica, no espontánea a cualquier temperatura.

De lo anterior se deduce que la temperatura tiene gran influencia sobre la espontaneidad de determinadas reacciones.

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA.

“La entropía de un cristal perfecto a 0 K es nula”.