

Tema 4 : TERMOQUÍMICA

4.1. Energía interna

La energía interna es la suma de las diferentes formas de energía que posee una sustancia. En ella se incluyen la suma de energías cinéticas y de energías potenciales. Depende del estado físico en el que se encuentre una sustancia y de la cantidad de sustancia de la que se disponga. En general, no se puede medir su valor pues hay elevado número de términos influyentes, pero sí que se puede conocer la variación de energía interna en un proceso. Se representa con U.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Es una función de estado, en una transformación la energía interna sólo depende del estado inicial y del estado final pero no del camino seguido para ir de un estado a otro.

4.2. Primer principio de termodinámica

Es una consecuencia del principio de conservación de la energía ("La energía uno se gana ni se pierde, sólo se transforma").

Consideremos un sistema cuya energía interna tiene un valor U_1 . Supongamos que absorbe calor (Q), su energía interna será mayor que antes : $U' = U_1 + Q$.

Supongamos que se realiza trabajo (W) sobre el sistema. Su energía interna vuelve a aumentar : $U_2 = U' + W = U_1 + Q + W$

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

"La variación de energía interna es igual a la suma del calor y trabajo intercambiados por un sistema".

$Q > 0$ Si el sistema absorbe calor

$W > 0$ si se hace trabajo sobre sistema

La energía interna se miden en J/mol ó kJ/mol.

4.3. Entalpía

Si un proceso tiene lugar a volumen constante se cumple que la variación de energía interna es igual al calor intercambiado.

$$\Delta U = Q_v \text{ (volumen constante)}$$

La mayoría de los procesos tienen lugar a presión constante, por lo que se introduce otra función termodinámica llamada entalpía (H) que es la suma de energía interna más el producto de la presión por el volumen.

$$H = U + P \cdot V$$

Si un proceso tiene lugar a presión constante la variación de entalpía es igual al calor intercambiado :

$$\Delta H = Q_p$$

La energía interna y la entalpía son funciones de estado, es decir, su variación en un proceso sólo depende del estado inicial y final, pero no del camino seguido. El calor no es una función de estado. La entalpía se mide en kJ/mol.

- Relación entre la variación de entalpía y la variación de energía interna :

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \qquad Q_p = Q_v + P \cdot \Delta V$$

Si se trata de una reacción donde intervienen gases :

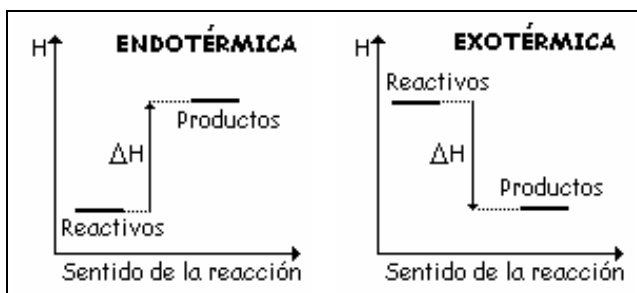
$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T \qquad \Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

4.4. Entalpía de reacción

En una reacción química tiene lugar una transformación de sustancias así como un intercambio de energía. Según la energía intercambiada las reacciones se clasifican en exotérmicas y endotérmicas.

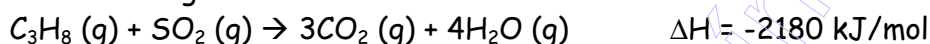
Exotérmicas son las reacciones en las que se produce una transferencia de energía desde el sistema hacia el medio exterior. En ellas la variación de entalpía se considera negativa: $\Delta H < 0$, $Q > 0$.

En las **endotérmicas** tiene lugar una transferencia de energía del medio exterior hacia el sistema. En ellas la variación de entalpía se toma positiva: $\Delta H > 0$, $Q < 0$.



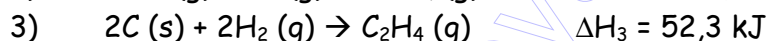
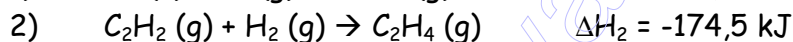
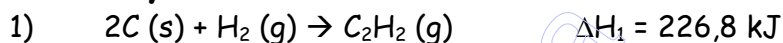
Las reacciones se he suelen representar mediante diagramas entálpicos. En ordenadas se representa la entalpía y en abcisas el sentido de la reacción.

Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones termoquímicas para conocer el balance energético de la reacción :



Entalpía de reacción : variación de entalpía correspondiente a dicha reacción producida a temperatura y presión constantes y correspondiente al número de moles que se indican en la ecuación termoquímica.

4.5. Ley de Hess

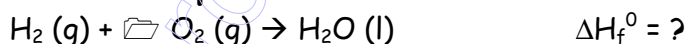


$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Esto que se cumple en este caso particular se puede extender a otras muchas reacciones parecidas, y se conoce como Ley de Hess : "La variación de entalpía en una reacción química es la misma si la reacción transcurre directamente como si lo hace a través de varias etapas."

A partir de aquí se pueden tratar las ecuaciones termoquímicas como si fueran ecuaciones algebraicas. La Ley de Hess permite calcular la entalpía de numerosas reacciones en las que no es posible la medida directa.

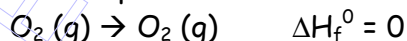
4.6. Entalpía de formación



Entalpía estándar de formación : variación de entalpía correspondiente a la reacción de formación de un mol de una sustancia en estado estándar (o normal) a partir de sus elementos también en estado estándar.

Estado estándar o normal : es la forma física más estable de una sustancia a 25°C y 1 atm.

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento es 0.

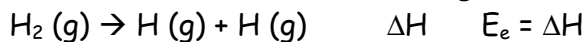


ΔH_c^0 = entalpía estándar de combustión ΔH_f^0 = entalpía estándar de formación

4.7. Energía de enlace

En una reacción química se rompen algunos enlaces y se forman otros nuevos. Para romper un enlace es preciso aportar energía, mientras que cuando se forma un enlace se desprende energía.

Se llama **energía de enlace** a la energía necesaria para romper un mol de dichos enlaces (se considera la sustancia en estado gaseoso).



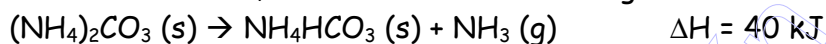
En general, $E_e = \Delta H/n^\circ$ de enlaces

Se utilizan los valores promedios de energías de enlace. La entalpía de una reacción se puede calcular de forma aproximada a partir de los valores de energía de enlace mediante la expresión:

$$\Delta H = \Sigma E_e (\text{enlaces rotos}) - \Sigma E_e (\text{enlaces formados})$$

4.8. Reacciones espontáneas : entropía y energía libre

En un principio se asociaba la espontaneidad de una reacción a su calor exotérmico, sin embargo, se conocen numerosos procesos endotérmicos que son espontáneos, como la evaporación de sustancias, la disolución de sales en agua o la descomposición de algunas sustancias.



El que un proceso sea espontáneo no depende sólo de la variación de entalpía, influye otra magnitud termodinámica que es la **entropía** (S). Podemos identificarla con la medida del grado de desorden de un sistema.

En la naturaleza tienden a producirse de forma espontánea procesos en los que:

1. El desorden aumenta (mayor entropía)
2. El desorden disminuye (menor entalpía)

Hay una magnitud termodinámica que relaciona la entalpía y la entropía, es la **energía libre** (G).

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

T = temperatura (°K)

Se puede demostrar que para una reacción química que tiene lugar a temperatura y presión constantes dicha reacción es espontánea si $\Delta G < 0$. Será no espontánea si $\Delta G > 0$. Habrá una situación de equilibrio si $\Delta G = 0$.

- Influencia de la temperatura en la espontaneidad de una reacción:

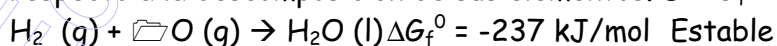
A temperaturas bajas predomina $\Delta H \rightarrow$ la reacción será espontánea si es exotérmica.

A temperaturas altas predomina $T \cdot \Delta S \rightarrow$ la reacción será espontánea si aumenta el desorden.

4.9. Energía libre de formación

Es la variación de energía libre correspondiente a la formación de un mol de sustancia en estado estándar a partir de sus correspondientes elementos también en estado estándar.

El valor de la energía libre de formación nos da una idea de la estabilidad de una sustancia respecto a la descomposición de sus elementos. Si $\Delta G_f^\circ < 0 \rightarrow$ sustancia estable



Con las energías libres de formación se puede operar igual que con las entalpías.