

TERMOQUÍMICA

versión 1.1 — 18 de abril de 2024

<https://bitbucket.org/llantones/apuntesfq/src/master/>

luis.munoz.edu at juntadeandalucia.es

La termoquímica estudia los intercambios de energía que se producen en las reacciones químicas.

1. Energía interna

La temperatura es una magnitud proporcional a la energía cinética media de las partículas que forman un cuerpo. Es una magnitud intensiva puesto que no depende del tamaño de la muestra.

Cuando un objeto cae sabemos que su energía potencial se transforma en energía cinética, pero cuando llega al suelo, ¿qué le ocurre a la energía cinética? Sabemos que se incrementa la temperatura del objeto, del suelo y del aire, por tanto, para que se conserve la energía, asignamos a los cuerpos una energía interna (U) de tal manera que su energía total es:

$$E_{\text{total}} = E_c + E_p + U$$

donde la energía interna es la suma de las energías cinética y potencial para todas las partículas microscópicas que forman el cuerpo:

$$U = \sum_{\text{partículas}} (E_c + E_p)_{\text{microscópica}}$$

y la energía potencial microscópica es debida a la interacción entre las partículas (es mayor en estado sólido que en gaseoso). Para un gas ideal la energía interna solo depende de la temperatura (en un gas ideal las partículas no interaccionan entre sí por lo que su energía potencial es cero). La energía interna es una magnitud extensiva, pues depende del tamaño de la muestra, y se intercambia cuando los cuerpos se encuentran a diferente temperatura. Para comprender la diferencia entre temperatura y energía interna consideremos dos cuerpos de igual material pero de diferente tamaño puestos en contacto según la figura 1 en las siguientes situaciones:

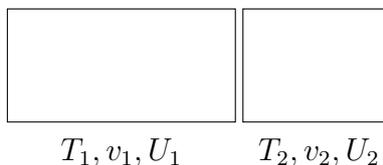


Figura 1: Temperatura y energía interna

1. $T_1 = T_2$ (equilibrio térmico), $v_1 = v_2$ (igual velocidad molecular) y $E_{\text{interna } 1} > E_{\text{interna } 2}$ puesto que el cuerpo 1 es mayor que el 2 y por tanto tiene más partículas.

2. $T_1 < T_2$, $v_1 < v_2$ y se transfiere energía interna en los choques entre las partículas del cuerpo 2 al 1 hasta que se igualan las velocidades moleculares y las temperaturas. Esta transferencia de energía se llama calor.

El calor se transfiere por conducción (como en el ejemplo anterior), convección y radiación.

Solo existen dos maneras de intercambiar energía: calor y trabajo. El calor es el intercambio de energía interna debido a la diferencia de temperatura. El trabajo es el intercambio de energía realizado mediante fuerzas.

El equivalente mecánico del calor lo calculó James Prescott Joule:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Ejercicios

1. Dibuja el dispositivo experimental que usó James Joule para calcular el equivalente mecánico y explica su funcionamiento.

2. Primera ley de la termodinámica

La energía interna de un sistema se modifica debido al intercambio de calor o a la realización de trabajo según la expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

La energía interna es una función de estado puesto que su valor solo depende de los estados inicial y final sin embargo el calor y el trabajo no son funciones de estado puesto que sus valores dependen del camino seguido para ir del estado inicial al final.

- $Q > 0$ y $W > 0$ significa que el sistema aumenta su U.
- $Q < 0$ y $W < 0$ significa que el sistema disminuye su U.

2.1. Trabajo P - V

El trabajo que realiza una fuerza constante sobre un cuerpo es igual al producto escalar entre la fuerza aplicada y el vector desplazamiento:

$$W = \vec{F} \cdot \vec{\Delta x}$$

y una vez realizado el producto escalar tenemos:

$$W = |\vec{F}| \cdot |\vec{\Delta x}| \cdot \cos \phi$$

En termoquímica es habitual que el trabajo sea debido a un cambio de volumen. Consideremos un cilindro y un émbolo o pistón en su interior (figuras 2 y 3). Si se produce una compresión, el trabajo realizado por el entorno es:

$$W = |\vec{F}| \cdot |\vec{\Delta x}| \cdot \cos 0$$

puesto que $|\vec{F}|$ y $|\Delta\vec{x}|$ tienen la misma dirección y sentido y por tanto $W > 0$. Sabiendo que la presión es

$$P = \frac{F}{A}$$

donde A es el área del émbolo podemos escribir:

$$W = P \cdot A \cdot |\Delta\vec{x}|$$

y como el cambio de volumen es:

$$\Delta V = A \cdot \Delta x$$

tenemos finalmente que:

$$W = -P \cdot \Delta V$$

donde hemos puesto el signo menos para que $W > 0$.

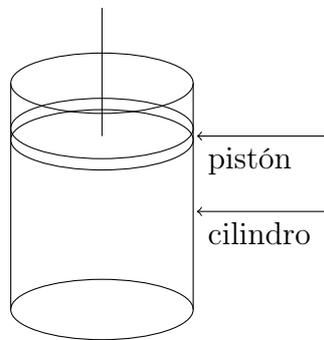


Figura 2: Cilindro y pistón

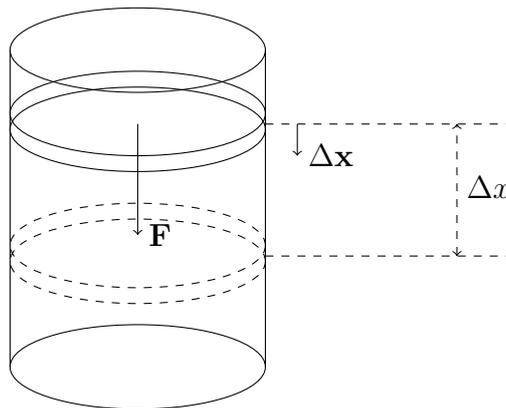


Figura 3: Trabajo de compresión en el cilindro

En una expansión la fuerza realizada por el entorno sigue estando dirigida hacia abajo, pero el vector desplazamiento va hacia arriba y por tanto el ángulo que forman vale 180° y $W < 0$. En este caso la fuerza que realiza el sistema que se encuentra dentro del cilindro es hacia arriba y es la responsable de la expansión (consideramos un proceso ideal en que los cambios ocurren en infinitos pasos y por eso consideramos que la fuerza que realiza el entorno y la que realiza el sistema son iguales pero realmente

tiene que haber una pequeña descompensación a favor de la fuerza del sistema para que se produzca la expansión)

Con esta definición coinciden los criterios de signos del trabajo y del calor y así si el sistema absorbe calor ($Q > 0$) y si el entorno realiza trabajo sobre el sistema ($W > 0$), en ambos casos se incrementa la energía interna.

2.2. Procesos a volumen constante

En este caso la primera ley nos queda:

$$\Delta U_V = Q_V - P\Delta V$$

$$\Delta U_V = Q_V$$

puesto que $\Delta V = 0$. En el laboratorio trabajamos a volumen constante si usamos recipientes cerrados y en ese caso el calor intercambiado nos indica el cambio de la energía interna.

2.3. Procesos a presión constante

Habitualmente, en el laboratorio, no realizamos las reacciones en recipientes cerrados sino en abiertos y en ese caso la presión es constante e igual a la atmosférica y la primera ley nos queda:

$$\Delta U_P = Q_P - P\Delta V \quad (1)$$

Definimos una magnitud llamada entalpía (H):

$$H = U + PV$$

y su cambio a presión constante:

$$\Delta H_P = \Delta U_P + \Delta(PV)$$

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P_2V_2 - P_1V_1$$

como la presión es constante, $P_1 = P_2 = P$:

$$\Delta H_P = \Delta U_P + PV_2 - PV_1$$

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P\Delta V \quad (2)$$

La ecuación 1 podemos escribirla:

$$Q_P = \Delta U_P + P\Delta V$$

y comparando con la ecuación 2 escribimos:

$$\Delta H_P = Q_P$$

que significa que el calor intercambiado a presión constante modifica la función de estado entalpía.

En el laboratorio podemos medir fácilmente el calor intercambiado a presión constante y por eso siempre hablaremos de entalpía en vez de energía interna. Si queremos saber la energía interna solo tenemos que hacer:

$$\Delta U_P = \Delta H_P - P\Delta V$$

y vemos que la diferencia entre una y otra solo es debida a que en la reacción se modifique el volumen, por ejemplo que se desprendan gases, en cuyo caso la energía interna será menor que la entalpía porque se gasta energía al producirse una expansión.

2.4. Aplicaciones en las reacciones químicas

Vamos a aplicar estos conceptos a las reacciones químicas. Si la reacción desprende calor se llama exotérmica y si absorbe calor endotérmica. Por ejemplo, la formación de amoníaco es exotérmica:



Si ocurre al revés se cambia el signo de la entalpía:



Si se duplican los coeficientes se duplica la entalpía:

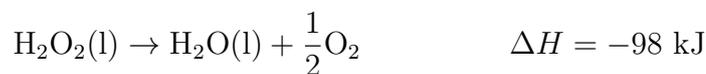


2.5. Ley de Hess

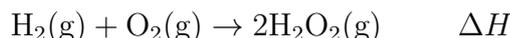
La entalpía de una reacción depende solo de los estados inicial y final y su valor no depende de que transcurra en una o varias etapas.

Ejercicios

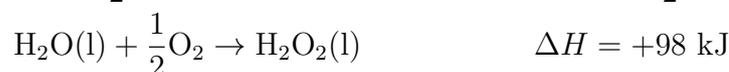
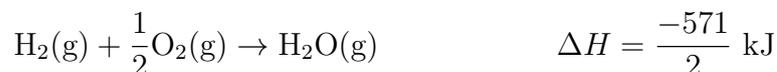
- El dióxido de dihidrógeno, conocido como agua oxigenada, se descompone fácilmente, transformándose en agua y oxígeno. Calcula la entalpía del proceso en el que se forma agua oxigenada a partir del hidrógeno y del oxígeno, utilizando los siguientes datos:



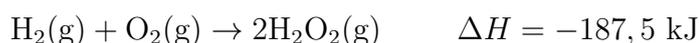
Solución. Nos preguntan por el cambio de entalpía que ocurre en esta reacción:



Para resolverlo escribimos la primera ecuación dividida entre 2 y la segunda al revés, y las sumamos:



obteniendo:



Por tanto el cambio de entalpía vale -187,5 kJ.

2.6. Entalpía de formación

Variación de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol de sustancia en estado estándar a partir de sus elementos constituyentes, también en sus estados estándar. Para los elementos puros en su estado más estable $\Delta H_f^\circ = 0$. Por ejemplo para O_2 $\Delta H_f^\circ = 0$ y para O_3 $\Delta H_f^\circ = 142,7 \text{ kJ/mol}$.

El estado estándar se indica con el símbolo de grado como superíndice y cumple:

- $P = 1 \text{ atm}$
- $T = 298 \text{ K}$
- 1 molar si es disolución

A partir de las entalpías de formación podemos calcular el cambio de la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \sum [\Delta H_{\text{formación}}^\circ(\text{productos}) - \Delta H_{\text{formación}}^\circ(\text{reactivos})]$$

y el cuadro 1 contiene entalpías de formación para diferentes sustancias.

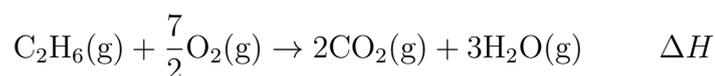
sustancia	$\Delta H_f^\circ (\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
etano	-84,7
agua (g)	-241,8
agua (l)	-285,6
CO_2 (g)	-393,5
amoníaco (g)	-46,2

Cuadro 1: Entalpías de formación

Ejercicios

3. Calcula la entalpía de reacción para la combustión del etano a partir de las entalpías de formación.

Solución. La reacción ajustada es:



y consultando los valores en el cuadro 1 aplicamos la ecuación:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \sum [\Delta H_{\text{formación}}^\circ(\text{productos}) - \Delta H_{\text{formación}}^\circ(\text{reactivos})]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-241,8)] - (-84,7 + 0)$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = -1511,8 + 84,7 = -1427,1 \text{ kJ}$$

2.7. Entalpía o energía de enlace

Entalpía necesaria para romper los enlaces de un mol de sustancias gaseosas. A partir de las energías de enlace podemos calcular el cambio de la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum (\text{energía de enlaces rotos} - \text{energía de enlaces formados})$$

y el cuadro 2 contiene entalpías para diferentes tipos de enlace.

sustancia	$\Delta H_e^\circ (\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
H-H	436
C-H	414
C-C	347
H-O	464
O-O	142
O=O	498
C-O	360
C=O	736

Cuadro 2: Entalpías de enlace

Ejercicios

4. Calcula, a partir de entalpías de enlace, la entalpía de combustión del propano gas, donde el agua se forma en fase gaseosa.

Solución. La reacción ajustada es:



Dibujamos las fórmulas desarrolladas y contamos los enlaces rotos y formados para calcular la entalpía según:

$$\Delta H_r^\circ = \sum (\text{energía de enlaces rotos} - \text{energía de enlaces formados})$$

$$\Delta H_r^\circ = (8 \cdot \Delta H_{\text{C-H}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{C-C}} + 5 \cdot \Delta H_{\text{O=O}}) - (3 \cdot 2 \cdot \Delta H_{\text{C=O}} + 4 \cdot 2 \cdot \Delta H_{\text{O-H}})$$

$$\Delta H_r^\circ = (8 \cdot 414 + 2 \cdot 347 + 5 \cdot 498) - (3 \cdot 2 \cdot 736 + 4 \cdot 2 \cdot 464)$$

$$\Delta H_r^\circ = 6496 - 8128 = -1632 \text{ kJ}$$

3. Segunda ley de la termodinámica

Un proceso en el cual $\Delta U = 0$ permite transformar todo el calor en trabajo puesto que:

$$\Delta U = Q + W$$

$$0 = Q + W$$

$$W = -Q$$

Como para un gas ideal la energía interna es función solo de la temperatura, $U(T)$, un proceso isoterma para un gas ideal cumple que $\Delta U = 0$. Un ejemplo práctico es un cilindro con vapor de agua que se calienta ($Q > 0$) y el pistón se expande realizando un trabajo ($W < 0$), manteniéndose la temperatura constante. El rendimiento para este proceso es del 100 %. Pero este ejemplo no tiene utilidad práctica, para ello debe trabajar cíclicamente. Un proceso cíclico también cumple que $\Delta U = 0$ y según la primera ley se podría conseguir el 100 % de rendimiento pero la experiencia nos muestra que es imposible (volver a comprimir el pistón y enfriar el vapor supone gasto de energía y es la causa de esa imposibilidad). Estos hechos conducen a la segunda ley: «es imposible construir una máquina térmica que trabaje cíclicamente y transforme íntegramente el calor en trabajo». Otro enunciado dice: «de forma espontánea el calor siempre fluye del foco caliente al frío». La figura 4 muestra un esquema de una máquina térmica (un ejemplo de máquina térmica es el motor de combustión de un coche). En ella se cumple:

$$\begin{aligned}
 Q_C &> 0 \\
 W &< 0 \\
 Q_F &< 0 \\
 \Delta U &= Q_C + Q_F + W \\
 0 &= Q_C + Q_F + W \\
 Q_C &= -Q_F - W
 \end{aligned}$$

por tanto no podemos transformar todo el calor extraído del foco caliente en trabajo. Un simil hidráulico sería un molino de agua. El agua cae por diferencia de altura y mueve las palas. En la máquina térmica el flujo de calor se debe a la diferencia de temperatura y el calor produce trabajo al expandirse el pistón. En el molino tampoco podemos obtener transformar toda la energía cinética del agua en trabajo debido a los rozamientos.

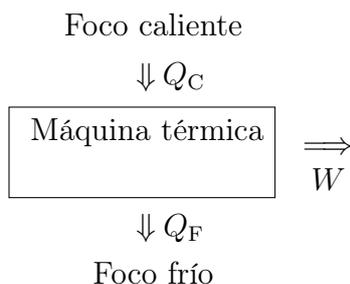


Figura 4: Máquina térmica

Para un proceso cualquiera comprobamos experimentalmente que el cociente $\frac{\Delta Q}{T}$ solo depende del estado inicial y final, por tanto dicha magnitud es una función de estado. Por eso se define una nueva magnitud, llamada entropía (S), cuya variación cumple:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Microscópicamente hablando la entropía nos indica el número de microestados posibles del sistema de tal manera que a más microestados más entropía. Se suele indicar

que a más entropía más desorden pero es solo una metáfora para entender el concepto. Variación de la entropía para algunos procesos:

- $S_{\text{gas}} > S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$
- Al mezclar dos gases A y B: $S_{A+B} > S_A + S_B$
- Si $T_2 > T_1$: $S(T_2) > S(T_1)$
- $S_{\text{disolución}} > S_{\text{soluto}} + S_{\text{disolvente}}$
- $S_{\text{alumnado en el patio}} > S_{\text{alumnado en clase}}$

Otro enunciado de la segunda ley es que en todo proceso espontáneo la entropía aumenta ($\Delta S > 0$). Por otro lado un proceso en el que su energía disminuye también es espontáneo y para unificar ambos criterios definimos la energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Para un proceso a P y T constante:

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

y si:

- $\Delta G < 0 \Rightarrow$ espontáneo
- $\Delta G = 0 \Rightarrow$ equilibrio
- $\Delta G > 0 \Rightarrow$ no espontáneo

Ejercicios

5. En la solidificación del agua $\Delta H = -6$ kJ y $\Delta S = -22$ J/K. Justifica por qué el agua no congela a 25 °C y sí lo hace a -1 °C.

Solución. Calculamos la energía libre de Gibbs a ambas temperaturas:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G = -6000 - 298 \cdot (-22) = -6000 + 6556 = 556 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G = -6000 - 272 \cdot (-22) = -6000 + 5984 = -16 \text{ J}$$

y solo el segundo caso es espontáneo al ser $\Delta G < 0$.

6. Determina si la formación de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno es espontánea a 25 °C. ¿A partir de qué temperatura no es espontánea? Datos: para la obtención de 2 moles de amoníaco, $\Delta H = -92,2$ kJ y $\Delta S = -200$ J/K.

Solución. Calculamos ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G = -92200 - 298 \cdot (-200) = -92200 + 59600 = -32,6 \text{ kJ}$$

y como es negativo sí es espontánea.

El equilibrio ocurre cuando $\Delta G = 0$ por tanto imponemos esa condición a la energía libre de Gibbs:

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

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

y despejemos la temperatura:

$$T\Delta S = \Delta H$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-92200}{-200} = \frac{922}{2} = 461 \text{ K}$$

y para $T > 461 \text{ K}$ la reacción no es espontánea porque incrementamos el término positivo en la energía libre de Gibbs.

4. Tercera ley de la termodinámica

La tercera ley establece que la entropía de un cristal puro y perfecto en el cero absoluto de temperatura es cero. Permite, por tanto, tener una escala absoluta de entropías y calcular su variación para una reacción mediante:

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

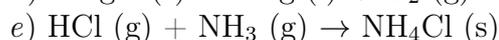
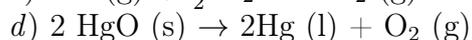
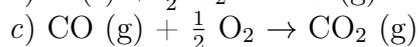
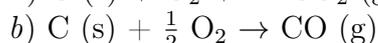
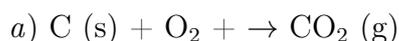
(el cuadro 3 contiene valores de entropía estándar para diferentes sustancias).

sustancia	$S^\circ \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)$
C (grafito)	5,7
C (diamante)	2,38
O ₂ (g)	205,1
CO ₂ (g)	213,7
CO (g)	197,7
Hg (l)	76
HgO (s)	70,3
HCl (g)	186,9
NH ₃ (g)	192,5
NH ₄ Cl (s)	94,6

Cuadro 3: Entropías estándar

Ejercicios

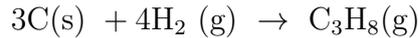
7. Determina la variación de entropía de las siguientes reacciones:



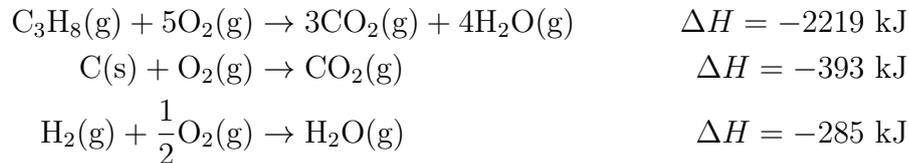
Solución.

- a) $\Delta S_{\text{reacción}} = \sum (S_{\text{productos}} - S_{\text{reactivos}}) = 213,7 - (5,7 + 205,1) = 2,9 \text{ J}$
 b) $\Delta S_{\text{reacción}} = 197,7 - (5,7 + \frac{1}{2} \cdot 205,1) = 89,45 \text{ J}$
 c) $\Delta S_{\text{reacción}} = 213,7 - (197,7 + \frac{1}{2} \cdot 205,1) = -86,55 \text{ J}$
 d) $\Delta S_{\text{reacción}} = 2 \cdot 76 + 205,1 - 2 \cdot 70,3 = 216,5 \text{ J}$
 e) $\Delta S_{\text{reacción}} = 94,6 - (186,9 + 192,45) = -284,75 \text{ J}$

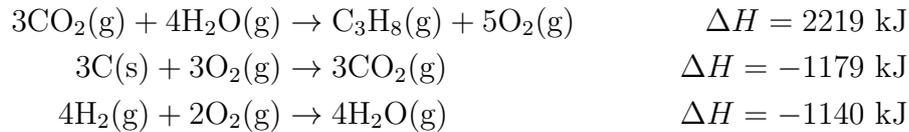
8. Sabiendo que las entalpías molares de combustión, en kJ/mol, del propano, del grafito y del hidrógeno, son -2219 , -393 y -285 respectivamente, calcula la entalpía del proceso:



Solución. Nos dicen cuanta energía se desprende al quemar un mol de propano, grafito e hidrógeno:



Multiplicamos la primera ecuación por -1 , la segunda por 3 y la tercera por 4 , obtenemos:



y sumándolas obtenemos la reacción pedida. Por la ley de Hess sabemos que la entalpía de la reacción pedida es:

$$\Delta H = 2219 + (-1179) + (-1140) = -100 \text{ kJ}$$

9. Al quemar 1 g de etanol y 1 g de ácido acético se desprenden $29,7 \text{ kJ}$ y $14,5 \text{ kJ}$, respectivamente. Determina cuál de las dos sustancias tiene mayor entalpía de combustión por mol.

Solución. Pasamos a cantidad de sustancia:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \frac{29,7 \text{ kJ}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1366,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} = \frac{14,5 \text{ kJ}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{60 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 870 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

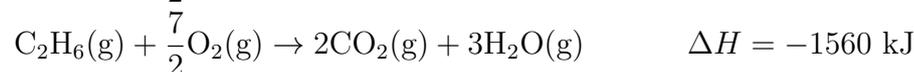
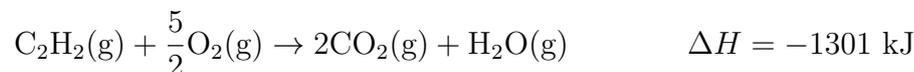
por lo que el etanol tiene más energía de combustión por mol.

10. Calcula la entalpía de la reacción del etino con hidrógeno para dar etano a partir de las entalpías de combustión del etino y del etano, cuyos valores son, respectivamente, -1301 y -1560 kJ/mol , y de la entalpía de formación del agua líquida cuyo valor es -285 kJ/mol .

Solución. Nos preguntan por la entalpía de esta reacción:



y nos dan los siguientes datos:

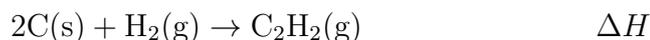


Multiplicamos la primera ecuación por 1, la segunda por -1 y la tercera por 2 y sumándolas todas obtenemos la reacción que nos piden y aplicando la ley de Hess:

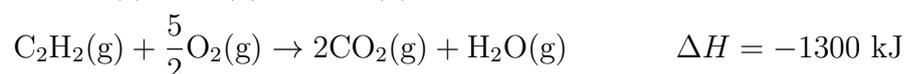
$$\Delta H = (1) \cdot (-1301) + (-1) \cdot (-1560) + 2 \cdot (-285) = -311 \text{ kJ}$$

11. Calcula la entalpía de formación del etino, a partir de las entalpías de formación de agua líquida, -285 kJ/ml , dióxido de carbono, -393 kJ/mol y del calor de combustión del etino, -1300 kJ/mol .

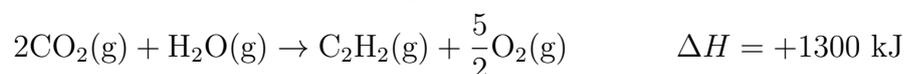
Solución. Nos preguntan por esta reacción:



y tenemos estos datos:



Multiplicamos la segunda por 2 y la tercera por -1:



y al sumar obtenemos la reacción pedida y la variación de entalpía es la suma de cada variación individual, debido a la ley de Hess:

$$\Delta H = -285 - 786 + 1300 = 229 \text{ kJ}$$