

TERMOQUÍMICA

-**Termodinámica:** es la rama de la física que estudia de la interacción entre el calor y otras manifestaciones de la energía.

-**Termoquímica:** es la parte de la termodinámica que estudia las transformaciones que sufre la energía en las reacciones químicas.

Luis Pardillo Vela <https://fisicayquimicaluis.wixsite.com/esoybach>

DEFINICIÓN DE SISTEMA, ENTORNO Y UNIVERSO

Un **sistema** puede ser cualquier objeto, cualquier cantidad de materia o cualquier región del espacio seleccionada para estudiarla separada de todo lo que le rodea mediante una superficie real o ficticia, llamándose a lo que le rodea **entorno** del sistema. El sistema y su entorno forman el **universo**, y la separación entre el sistema y el entorno es lo que se denomina **frontera**.

Si la frontera permite o no la interacción entre el sistema y su entorno tendremos:

Sistema **aislado** es el sistema que no puede intercambiar materia ni energía con su entorno.

Sistema **cerrado** es el sistema que sólo puede intercambiar energía con su entorno, pero no materia.

Sistema **abierto** es el sistema que puede intercambiar materia y energía con su entorno.

PROPIEDADES DEL SISTEMA

Los sistemas se caracterizan por tener una serie de *propiedades*. Estas se clasifican en:

Propiedades Extensivas: Son aquellas propiedades que dependen de la *masa* total del sistema. Por ejemplo, el *peso, energía cinética, volumen, energía potencial, cantidad de calor ...*

Propiedades Intensivas: Son aquellas que no dependen de la masa total. Por ejemplo, la *temperatura, densidad, concentración, color, dureza, velocidad ...*

ESTADO Y ECUACION DE ESTADO

Para estudiar los sistemas termodinámicos se recurre a una serie de magnitudes físicas cuyo valor depende del estado en que se encuentre el sistema y que, por ese motivo se llaman **variables de estado** (presión, temperatura, masa volumen, energía, ...)

Las variables de estado nos proporcionan información de las características de la situación del sistema termodinámico. Estas variables de estado se denominan **funciones de estado** si la variación que experimentan en su valor no depende de cómo se ha producido la variación, sino sólo de las situaciones inicial y final. Ejemplo, la presión es una función de estado porque su variación no depende de cómo se haya adquirido esa presión, ya sea por aumento de la temperatura o disminución del volumen. También lo son la temperatura o el volumen. Sin embargo, **el trabajo y el calor no son funciones de estado**, puesto que su valor depende de cómo se realice ese trabajo o se aporte ese calor.

Muchas de las funciones de estado están relacionadas entre sí por ecuaciones matemáticas que se denominan *ecuaciones de estado*. La ecuación de los gases ideales, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, es una ecuación de estado que nos relaciona la temperatura, la presión, el volumen y la cantidad de materia de un sistema gaseoso.

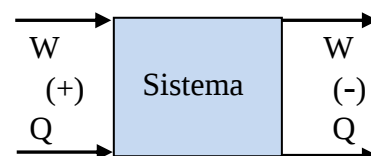
TRABAJO Y CALOR. CONVENIO DE SIGNOS

Trabajo (T o W): forma de transferir energía de un medio a otro mediante una fuerza. $T = F \Delta x \cos \alpha$

Calor (Q): forma de energía que se transmite de forma espontánea entre cuerpos a distinta temperatura.

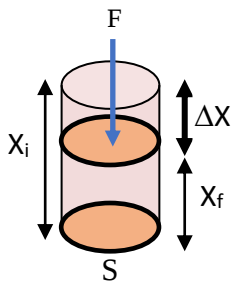
El Q y W no son funciones de estado, dependen del camino realizado al pasar de una situación a otra.

Convenio de signos (IUPAC): El trabajo que se realiza sobre un sistema y el calor que recibe el sistema se consideran positivos. El trabajo que realiza el sistema y el calor que sale de él se consideran negativos. Existe otro convenio de signos en el que el W tiene los signos al contrario.



TRABAJO DE COMPRESIÓN Y EXPANSIÓN

Imaginemos un gas colocado en un cilindro, como el de la figura, el cual comprimimos mediante una fuerza F , pasando de tener un volumen inicial $V_i = S \cdot X_i$ a un volumen final $V_f = S \cdot X_f$, es decir, se produce una variación de volumen $\Delta V = S \cdot X_f - S \cdot X_i = S(X_f - X_i) = S\Delta X = \Delta V$



Como el trabajo es $W = F \cdot \Delta x \cos \alpha$ (donde α es el ángulo entre F e Δx) y por otra parte la fuerza F al actuar sobre la superficie S del cilindro ejerce una presión $p = F/S$ o lo que es lo mismo $F = pS$, tenemos que:

$$W = F \Delta x \cos \alpha = pS \Delta x \cos 0^\circ \quad \text{y como } S \Delta x = \Delta V \quad \text{y } \cos 0^\circ = 1$$

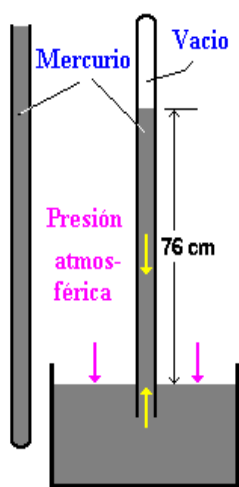
$$\text{Tenemos que: } \quad \mathbf{W = - p \Delta V} \quad (\text{atención al signo -})$$

EL SIGNO MENOS se ha incluido en la ecuación por el convenio de signos visto anteriormente, ya que si realizamos un trabajo sobre el sistema ese trabajo será positivo, sin embargo ΔV es negativo, ya que el volumen final es menor que el inicial. Si el trabajo hubiera sido de expansión ΔV sería positivo y por tanto $p\Delta V$ positivo, pero al estar afectado por el signo menos el resultado del trabajo es negativo que es el que corresponde por convenio de signos, al trabajo realizado por un sistema (la expansión).

Valor de R en KJ/mol K

Sabemos que $PV = nRT$ donde por tanto $R = PV/nT$ y cuyo valor hasta ahora utilizado en el estudio de los gases es $0,082 \text{ atm} \cdot \text{l/mol K}$. Pero el valor numérico de R depende de las unidades usadas.

Pero acabamos de ver que $p\Delta V$ es un trabajo y en consecuencia tenemos que $\text{atm} \cdot \text{l}$ equivale a una unidad de trabajo. Veamos ahora cuál es la equivalencia de $\text{atm} \cdot \text{l}$ en Julios.



La definición de 1 atmósfera es la presión que ejerce sobre su base una columna de mercurio de 760 mm de altura (0,76 m) (*Experimento de Torricelli*). Y como la presión en la base de una columna de cualquier cuerpo homogéneo es $p = dgh$ (densidad del cuerpo · gravedad · altura de la columna). Sustituyendo valores según la definición, tenemos:

$$1 \text{ atm} = P = dgh = \underset{\substack{\text{Densidad mercurio} \\ \downarrow}}{13595 \text{ kg/m}^3} \cdot \underset{\substack{\text{gravedad} \\ \downarrow}}{9,807 \text{ m/s}^2} \cdot \underset{\substack{\text{altura columna de mercurio} \\ \downarrow}}{0,76 \text{ m}} = 101328 \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}^2}$$

Pero como $\text{kg} \cdot \text{m/s}^2$ equivale a Newton tenemos 101328 N/m^2 (o Pascales)

Y como $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l} \Rightarrow 1 \text{ l} = 1/1000 \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ tenemos que:

$$1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 101328 \text{ (N/m}^2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 101,328 \text{ N} \cdot \text{m} = 101,328 \text{ Julios o } 0,101328 \text{ KJ}$$

Por tanto si $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l/mol K}$ y sustituimos $\text{atm} \cdot \text{l}$ por $0,101328 \text{ KJ} \rightarrow \mathbf{R = 0,0083 \text{ KJ/mol K}}$

EQUILIBRIO TÉRMICO. PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Cuando dos cuerpos a diferentes temperaturas se ponen en contacto, inmediatamente sus partículas comienzan a intercambiar energía en forma de calor, de tal manera que el cuerpo a más temperatura (cuerpo caliente) se enfría y el cuerpo a menos temperatura (cuerpo frío) se calienta. Esto es debido a que la temperatura está ligada a la velocidad de vibración y cuando los cuerpos se ponen en contacto la vibración tiende a igualarse, es decir, el que más vibra le comunica energía al que menos vibra, aunque este último contenga más calor. Veamos un ejemplo: una barra de 2kg de hierro a 80°C contiene más calor que un clavo a 85°C , pero si se ponen en contacto, será el clavo el que ceda calor a la barra para que las velocidades de vibración de los átomos se igualen.

ENERGÍA INTERNA DE UN SISTEMA. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Se denomina energía interna (U) de un sistema a la suma de las energías cinéticas, potenciales, electromagnéticas, y de todo tipo de todas las partículas que conforman el sistema. Estas energías incluyen todo tipo de movimientos e interacciones entre todos los átomos y moléculas que forman el sistema y por tanto **la energía interna U no se puede calcular directamente**.

La energía interna (U) es un concepto termodinámico fundamental, sin embargo, el hecho de que no pueda calcularse no es un problema, ya que lo que verdaderamente importa es la variación de U en un proceso (ΔU), ya sea físico o químico, y esa variación de la energía interna sí que puede ser medida:

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA: *todo sistema tiene una energía interna U y su variación ΔU es igual a la cantidad de calor intercambiada con el entorno (Q) más el trabajo realizado por el sistema o sobre el sistema (W) y que aplicando el convenio de signos IUPAC se expresa como:*

$$\Delta U = Q + W$$

Es importante señalar que $\Delta U = Q + W$ puede encontrarse en otros textos como $\Delta U = Q - W$, siendo ambas expresiones correctas pero en la segunda en lugar del convenio de signos IUPAC se emplea el antiguo convenio técnico en el cual se considera como positivo el trabajo realizado por el sistema y negativo el realizado sobre el sistema.

Habíamos comentado que Q y W no son funciones de estado (dependen del camino realizado) sin embargo la energía interna (U), suma de Q + W si es función de estado.

PROCESOS A VOLUMEN CONSTANTE Y A PRESIÓN CONSTANTE. ENTALPÍA.

- *Proceso a volumen constante (isocórico, isométrico o isovolumétrico):*

De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica $\Delta U = Q + W$ y como $W = -p\Delta V$ tenemos que: $\Delta U = Q - p\Delta V$ y si el proceso transcurre a volumen constante (proceso *isocórico*) tenemos que $\Delta V = 0$ y por tanto $\Delta U = Q$ que para dejar claro que el proceso es a $V = \text{cte}$ se representa como:

$$\Delta U = Q_v$$

- *Proceso a presión constante (isobárico):*

Si el proceso tiene lugar a presión constante la fórmula del Primer Principio de la Termodinámica quedaría de la siguiente forma:

$$\Delta U = Q + W \quad \text{es decir} \quad \Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$\text{Y por tanto: } Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U - U_0) + P(V - V_0) = (U + P\cdot V) - (U_0 + P\cdot V_0)$$

Si definimos *entalpía (H)* como: $H = U + P\cdot V$ tenemos que:

$$Q_p = H - H_0 = \Delta H \rightarrow \Delta H = Q_p$$

Y por tanto $\Delta U = Q_p - P\Delta V$ se puede formular como:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad \text{O bien: } \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

La entalpía (que es una energía) es una función de estado igual que la energía interna y, como ésta, su valor no se puede determinar, pero sí su variación.

En un proceso químico podemos considerar que la variación de volumen de los reactivos y de los productos que son sólidos o líquidos es despreciable, y sólo es importante en el caso de los gases. Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ($P\cdot V = n\cdot R\cdot T$), tendremos que:

$$P\Delta V = \Delta n\cdot R\cdot T$$

el ΔV solo se debe al Δn , ya que R es cte y T, en todos los casos que trataremos, será 298 K (25°C), salvo en los casos que trataremos al estudiar la “*espontaneidad y energía libre de Gibbs*”.

Donde Δn representa el número de moles de los productos gaseosos menos el número de moles de los reactivos gaseosos, de tal manera que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Y recordemos que $\Delta U = Q_v$ y $\Delta H = Q_p$

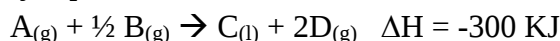
Hay que tener en cuenta que el valor de R es **0,0083 KJ/mol K** ya que empleamos unidades de energía, siendo el equivalente a los 0,082 atm·l/mol·K

ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. ENTALPÍA DE REACCIÓN.

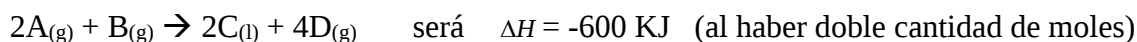
Existen dos tipos de reacciones desde el punto de vista de la producción de energía, las *exotérmicas* y las *endotérmicas*. En las reacciones *exotérmicas* se produce energía mientras los reactivos se van convirtiendo en productos, normalmente en forma de calor. En las reacciones *endotérmicas* es necesario aportar energía para que la transformación de los reactivos en productos se realice.

Como la mayoría de las reacciones químicas se realizan a presión constante (procesos isobáricos) el calor de reacción (Q_p) coincide con la variación de entalpía (ΔH) que experimenta el sistema. De acuerdo con el convenio de signos la reacción es *exotérmica* si el sistema pierde energía y el calor es *negativo* ($Q_p < 0$) y, por tanto, también lo es la variación de entalpía ($\Delta H < 0$). Por el contrario, si la reacción es *endotérmica* gana energía y $Q_p > 0$ y la variación de entalpía $\Delta H > 0$.

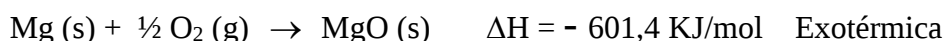
La ecuación termoquímica es la que corresponde a una ecuación química ajustada donde se expresa la variación de entalpía del proceso (para la cantidad de moles correspondientes al ajuste estequiométrico de la reacción) y en la que se indica el estado de agregación de cada uno de los reactivos y productos de la reacción, por ejemplo:



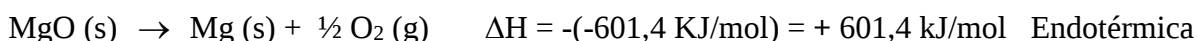
pero si esa reacción la ajustamos como:



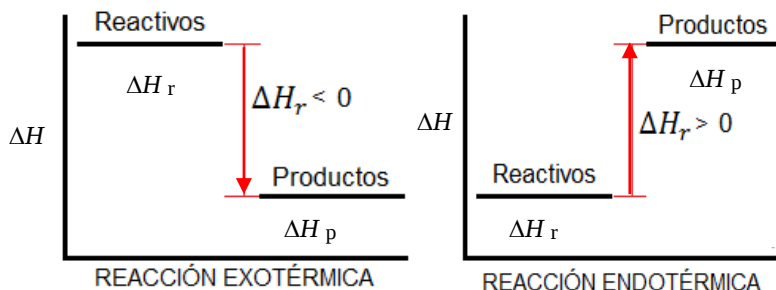
La reacción de combustión del magnesio con el oxígeno es una reacción exotérmica, por tanto, su variación de entalpía es negativa (ver gráficas):



Si escribimos la reacción inversa, la variación de entalpía cambia de signo al ser endotérmica:



Mediante los *diagramas entálpicos* se puede representar gráficamente la variación de entalpía de una reacción química cualquiera: Reactivos $\rightarrow$ Productos



De lo que se deduce:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

La entalpía ganada o perdida en una reacción química depende de la presión y de la temperatura con la que se lleve a cabo. **En general se utilizan los valores en condiciones estándar que corresponden a**

una temperatura de 25°C y 1 atmósfera de presión. Cuando nos referimos a la entalpía de reacción en condiciones estándar lo simbolizamos con un superíndice cero: ΔH° .

Es fundamental indicar el estado en que se encuentren los reactivos y productos que intervienen en la reacción química ya que se necesita energía para cambiar de estado o para disolver una sustancia.

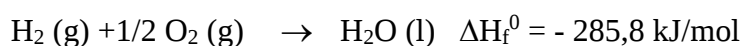
La entalpía estándar de reacción (ΔH_r°) es la variación de entalpía de una reacción química en la que los reactivos en estado estándar se transforman en los productos en estado estándar.

Una sustancia se encuentra en su *estado estándar* cuando presenta la forma física más estable en las condiciones estándar de presión y temperatura. Así, por ejemplo, El oxígeno puede ser monoatómico (O), diatómico (O₂ oxígeno molecular) u O₃ (ozono), pero el estado estándar es O₂; el carbono se presenta en dos variedades, que se denominan *formas alotrópicas*: grafito y diamante, siendo el grafito la forma estándar.

ENTALPÍA DE FORMACIÓN

Entalpía de formación (ΔH_f°) de un compuesto químico es la variación de entalpía que se produce en la reacción de formación de un mol de ese compuesto a partir de sus elementos en estado estándar.

La *reacción de formación* de un compuesto sería aquella en la que los elementos que lo forman reaccionan entre sí para formar dicho compuesto. Por ejemplo, la reacción de formación del agua sería:



Y la del etanol:



Cuando los elementos que forman el compuesto se encuentran en estado estándar y la reacción química se desarrolla en condiciones estándar, la entalpía del proceso se denomina entalpía de formación estándar y se representa con un subíndice *f* para indicar que es una reacción de formación y un superíndice ^o para indicar que es en condiciones estándar (ΔH_f°). Y de nuevo viene expresada en kJ/mol ya que la definición explicita que es por mol de compuesto formado.

Las entalpías de formación estándar nos dan una idea de la estabilidad de los compuestos. Cuanto mayor sea la energía desprendida en la reacción de formación, más estable es el compuesto (la reacción inversa, descomposición del compuesto en sus elementos, será endotérmica lo que implica que para romper las moléculas del mismo hace falta comunicar energía). También nos servirán para calcular la variación de entalpía de una reacción química como veremos en los apartados siguientes.

ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN

Desde el punto de vista de producción de energía en forma de calor las reacciones de combustión de hidrocarburos son las más utilizadas debido a su alto poder calorífico. En las reacciones de combustión se utiliza un *combustible*, por ejemplo propano, y un *comburente*, normalmente el oxígeno del aire. Al reaccionar se forman dióxido de carbono y agua. La entalpía de este proceso en condiciones estándar será la entalpía estándar de combustión.

Entalpía de combustión ΔH_c° de un compuesto químico es la variación de entalpía que se produce en la combustión de un mol de ese compuesto con oxígeno para dar lugar a los óxidos correspondientes.

Por ejemplo:



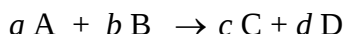
Obsérvese que ΔH_c° viene expresada en kJ/mol ya que la definición de *Entalpía de combustión* explicita que es por mol de combustible.

La entalpía de combustión ΔH_c° y la de formación ΔH_f° son casos particulares de entalpías de reacción ΔH_r° . Así para la reacción $\text{C}(\text{grafito}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ su entalpía de reacción ΔH_r° es también entalpía de combustión ΔH_c° y de formación ΔH_f° puesto que cumple con la definición de ambos. Pero para $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ la entalpía de reacción ΔH_r° es también entalpía de combustión ΔH_c° pero no de formación ΔH_f° .

Nota sobre las unidades de entalpía: las entalpías de formación y de combustión por definición están referidas a un mol de sustancia (formada o quemada) y por tanto será kJ/mol, pero la entalpía de una reacción en general es en kJ y referida a la estequiometría que se expresa en la reacción. Esto se debe a que una reacción puede ser $2A+3B \rightarrow 4C+2D$ y no tiene sentido expresarla en kJ/mol puesto que no sabemos a qué sustancia se refiere “ese mol”. Además el valor de ΔH de la reacción $2A+3B \rightarrow 4C+2D$ es el doble de la reacción expresada como $A+3/2B \rightarrow 2C+D$ (puesto que intervienen la mitad de moles)

ENTALPÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS A PARTIR DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS QUE INTERVIENEN.

Una forma de obtener la entalpía de una reacción química es a partir de las entalpías de formación de todas las sustancias que intervienen en el proceso. Por ejemplo, supongamos la reacción:



donde a , b , c y d son los coeficientes estequiométricos de la ecuación química ajustada.

Anteriormente deducimos, mediante el diagrama entálpico, que:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

Pero la entalpía de los productos es la energía necesaria para obtener dichos productos C y D a partir de sus elementos (es decir, sus entalpías de formación) y teniendo en cuenta el número de moles correspondientes, c y d , y por tanto, será:

$$\Delta H^0_{\text{productos}} = c\Delta H^0_f C + d\Delta H^0_f D$$

Y la energía necesaria para obtener los reactivos A y B a partir de sus elementos será:

$$\Delta H^0_{\text{reactivos}} = a\Delta H^0_f A + b\Delta H^0_f B$$

Por tanto, para la reacción: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = [c\Delta H^0_f C + d\Delta H^0_f D] - [a\Delta H^0_f A + b\Delta H^0_f B]$$

En definitiva, la entalpía estándar de cualquier reacción se obtiene como la suma de las entalpías estándar de formación de los productos (cada una multiplicada por su correspondiente coeficiente estequiométrico) menos la suma de las entalpías estándar de formación de los reactivos (cada una multiplicada por su correspondiente coeficiente estequiométrico), que en términos generales será:

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum (n \cdot \Delta H^0_f)_{\text{productos}} - \sum (n \cdot \Delta H^0_f)_{\text{reactivos}}$$

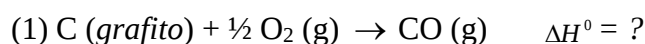
Teniendo siempre en cuenta que la entalpía estándar de formación de un elemento en su estado estándar es 0 kJ/mol.

Así, el estado estándar para el carbono es el grafito, y su entalpía de formación es cero, pero no es cero la del diamante y para el caso del oxígeno es cero para el O_2 gas, pero no para el O_2 líquido ni para el O_3 (ozono) ni O (oxígeno atómico).

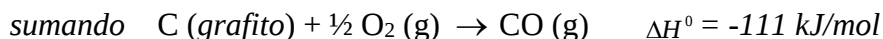
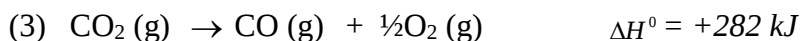
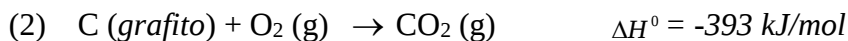
LEY DE HESS.

La entalpía es una función de estado, es decir, su valor no depende del camino seguido para que el sistema adquiera ese estado. El químico Germain H. [Hess](#) formuló la Ley que hoy lleva su nombre basándose en este principio: **El calor absorbido o desprendido en una reacción química es independiente de si la reacción transcurre directamente o en varias etapas.**

Así, por ejemplo, si queremos conocer la entalpía de la reacción:



Podemos obtenerla sumando las dos siguientes reacciones de las que sí conocemos sus entalpías:



Dicho de otra forma, si una reacción química puede producirse en varias etapas, la suma algebraica de las entalpías de todas las etapas será la entalpía total del proceso.

Esta Ley nos sirve para calcular la entalpía de una reacción que sea difícil de medir (caso de la reacción (1)), conociendo la entalpía de otras reacciones que nos permitan mediante combinaciones llegar a la que deseamos, como en el ejemplo anterior donde obtenemos la (1) sumando la (2) y la (3).

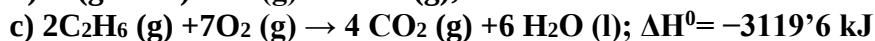
En definitiva, si una reacción directa (R_d) puede llevarse a cabo en varias etapas (R_1, R_2 y $R_3 \dots$), la entalpía de la reacción directa es la suma algebraica de las otras:

$$\Delta H^0 R_d = n_1 \Delta H^0 R_1 + n_2 \Delta H^0 R_2 + n_3 \Delta H^0 R_3 + \dots$$

siendo n_i el número de veces que esa reacción interviene para el proceso global

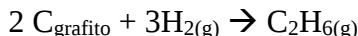
Veámoslo con un ejemplo:

Partiendo de las siguientes ecuaciones termoquímicas:

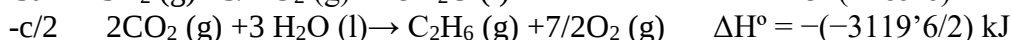
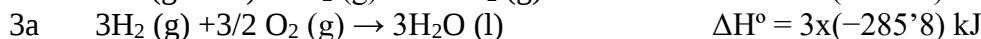
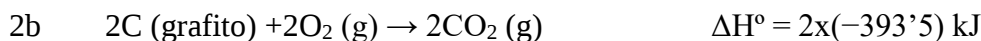


Calcule: A) la entalpía de formación estándar del C_2H_6 aplicando la ley de Hess.

En primer lugar, es necesario plantear la reacción de formación del C_2H_6 (etano), que recordando la definición será la formación de un mol de sustancia (C_2H_6 en nuestro caso) a partir de sus elementos en estado estándar (es decir $\text{C}_{\text{grafito}}$ y $\text{H}_{2(\text{g})}$):



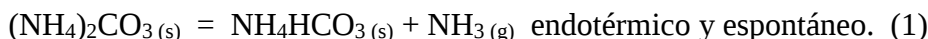
Necesitamos 2C como reactivo, es decir 2 veces la reacción b), y también como reactivo 3H_2 , es decir 3 veces la reacción a). Y como producto necesitamos un $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}$ por tanto la mitad de la reacción c) y además en sentido contrario ($-c/2$), en definitiva:



Por tanto, la Ley de Hess se utiliza para obtener los valores de la entalpía de una reacción química a partir de las entalpías conocidas de otras reacciones (ver más ejemplos en *ejercicios resueltos de Termoquímica*).

ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS QUÍMICOS.

Es lógico pensar que los procesos espontáneos son sólo aquellos que son exotérmicos, es decir que desprenden calor (van a una situación de menor energía como un cuerpo cuando cae o un muelle que vuelve a su posición de mínima energía), pero existen procesos químicos y químico-físicos que siendo endotérmicos son espontáneos, como la descomposición del $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ o la evaporación del agua:



Esto significa que **la espontaneidad no depende sólo de ΔH** , también de otra magnitud, y esta otra magnitud se denomina **ENTROPÍA (S)** y es una función de estado:

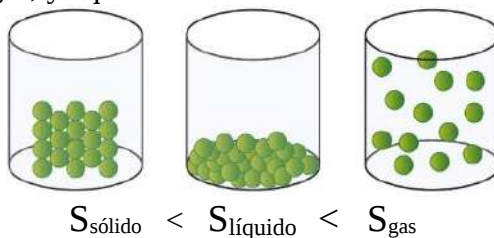
De forma **simplificada** podemos decir:

La entropía es un parámetro del desorden.

La entropía se puede interpretar como una medida del grado de desorden.

De la misma forma que un sistema tiende al mínimo de energía, **un sistema tiende al máximo de desorden (entropía)**, como por ejemplo nuestro dormitorio, la cocina o cuarto de estudio tienden a desordenarse (desordenarlos no implica trabajo, pero ordenarlos sí implica un trabajo, ¿o no?) por eso los sistemas (1) y (2) son espontáneos porque al pasar de sólido a gas (todo o en parte) aumenta el desorden compensando el hecho de ser endotérmicas (es decir, con más energía).

En términos generales tenemos que al pasar de estado sólido a líquido aumenta la entropía (S), lo mismo que al pasar de líquido a gas, ya que en cada uno de esos cambios aumenta el desorden:



Igualmente tenemos que en una reacción como $\text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{PCl}_{5(g)}$ la entropía disminuye, ya que *de dos moléculas gas se forma una sola molécula gas*, por lo cual hay más orden (o si miramos la reacción en sentido contrario, al romper una molécula gas obtenemos dos y habrá más desorden, o más entropía).

2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

En todo proceso espontáneo se produce un aumento de la entropía total (sistema + entorno). Es decir, la entropía del universo aumenta.

$$\Delta S_{\text{total o univ}} = (\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}) > 0$$

La entropía de un sistema puede disminuir espontáneamente (p. ej. en la condensación) pero debe aumentar en mayor grado la del entorno (aumenta la S del universo).

3ER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La entropía de un cristal puro y perfecto de un elemento o compuesto puro tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero grados Kelvin.

VARIACIÓN DE LA ENTROPÍA DE UNA REACCIÓN.

ΔS de una reacción:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reactivos}} = \sum n S^{\circ}_{\text{productos}} - \sum n' S^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

Donde n y n' representan los coeficientes estequiométricos de cada sustancia de la reacción.

ESPONTANEIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.

La energía libre de Gibbs es una función de estado que engloba a la entalpía y la entropía:

$$G = H - TS \quad T = \text{temperatura en grados Kelvin.}$$

La variación de la energía libre de Gibbs de un sistema viene dada por:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

y nos indicará si el proceso a una temperatura T es espontáneo o no:

Si $\Delta G > 0$ el proceso es no espontáneo,

Si $\Delta G < 0$ espontáneo

Si $\Delta G = 0$ situación de “equilibrio” o de transición de espontáneo a no espontáneo o viceversa.

Proceso **no espontáneo** significa que **no puede ocurrir** en las condiciones calculadas.

Pero proceso **espontáneo** sólo significa que “**puede ocurrir**” (a veces es necesario activar la reacción).

- Temperatura de equilibrio o de transición de espontaneidad.

Es aquella T a la cual el proceso está en el límite de ser espontáneo o no (negativo o positivo), es decir cuando:

$$\Delta G^0 = 0 \Rightarrow \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0 \Rightarrow T = \Delta H^0 / \Delta S^0$$

Los exponentes ⁰ de la ecuación $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ indican que están en condiciones estándares, es decir 25°C y 1atm, por tanto el valor de ΔG^0 solo sería válido para T =298 K, y para calcularlo a otra T sería necesario aplicar una ecuación más compleja que incluye los cambios de ΔH y ΔS con la temperatura (lo que conlleva el uso matemático de integrales), sin embargo, en los ejercicios de bachillerato, para calcular la T de equilibrio *supondremos que tanto ΔH como ΔS no cambian con la temperatura* (es una aproximación que estará tanto más afectada cuanto mayor sea la diferencia de temperatura respecto a 25°C).

Debemos tener mucho cuidado con las unidades de la entropía, ya que ésta suele venir en J/mol K, mientras que la entalpía es en kJ/mol (o kJ si es ΔH_r), es decir que hay un factor de mil.

- Energía libres de formación.

La aditividad de las energías libres se cumple lo mismo que para las entalpías (ley de Hess), por tanto:

$$\Delta G^0_{\text{reacción}} = \sum \Delta G^0_{\text{f p}} - \sum \Delta G^0_{\text{f r}} \quad \text{y si resulta que } \Delta G_r < 0 \text{ el proceso será espontáneo.}$$

ΔG^0_{f} energía libre estándar de formación nos da idea de la estabilidad de la sustancia:

Si ΔG^0_{f} muy negativo $\rightarrow$ significa muy estable. ΔG^0_{f} muy positivo $\rightarrow$ significa muy inestable.

ENTALPÍAS DE ENLACE O DE ENERGÍA DE ENLACE.

Recordemos que la definición de reacción química es la ruptura de unos enlaces de los reactivos y la formación de otros nuevos que darán lugar a los productos. Esto quiere decir que la energía de la reacción química estará relacionada con la energía necesaria para romper los enlaces correspondientes (energías de enlace) y la energía desprendida al formar los nuevos enlaces (al formarse un enlace se desprende energía, la misma que se necesitará para poder romperlo).

En consecuencia, podemos concluir que la energía que se absorbe o desprende (ΔH_r^0) en una reacción química estará relacionada con todas las energías de los enlaces rotos y los enlaces formados, de forma que:

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \text{Suma de las energías de los enlaces rotos} - \text{suma de las energías de los enlaces formados}$$

$$\Delta H^0_r = \sum E_e \text{ rotos} - \sum E_e \text{ formados}$$

Vemos que en esta ecuación, tratándose de un incremento no se aplica como siempre: “final (formados) menos inicial (rotos)” sino que están invertidos. Esto se debe a que las E_e están tabuladas con valores positivos y así, por ejemplo, si rompemos enlaces por un valor de 200 kJ/mol (energía necesaria para romperlos y por tanto absorbida o endotérmica) y se desprenden 500 kJ/mol de energía al formar los nuevos (energía desprendida al formarse y por tanto exotérmica) resulta que globalmente el proceso es exotérmico (ΔH negativo) y para que este resultado de ΔH^0_r sea negativo la ecuación debe plantearse a la inversa:

$$\Delta H^0_r = \sum E_e \text{ rotos} - \sum E_e \text{ formados}, \text{ es decir: } \Delta H^0_r = 200 - 500 = -300 \text{ (negativo } \Rightarrow \text{ exotérmico).}$$

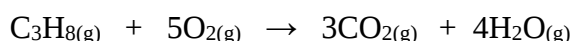
Para realizar los cálculos de entalpía de reacción por medio de las E_e , está claro que **tenemos que conocer los enlaces que se rompen y los que se forman**, y en consecuencia debemos conocer los enlaces de las moléculas que intervienen en la reacción, tanto de reactivos como productos. Los valores de energías de enlace se encuentran como datos en tablas.

Respecto a los valores de las E_e hay que indicar que estas están tabuladas como “**energías medias de enlace**”, esto quiere decir, por ejemplo, que la energía de un enlace C-C que aparece en las tablas con un valor de 347 kJ/mol, ese es un valor promedio, ya que la E_e del enlace C-C no es igual si cada carbono está unido a hidrógenos o alguno está unido a un oxígeno, o los dos, o uno con enlace doble al oxígeno... **Igualmente hay que indicar que los valores de E_e corresponde a sustancias en estado gas.**

En consecuencia, **los valores de la entalpía de reacción que obtenemos mediante las energías de enlace es un valor aproximado.**

Veamos un ejemplo:

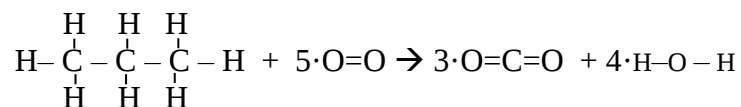
Calcular la energía de reacción, a través de las energías de enlace, para la combustión del propano:



Conociendo los valores de la siguiente tabla:

Enlace	Energías media de Enlace E_e (KJ/mol)
C-H	413
O=O	494
C-C	347
C=O	801
H-O	482

En primer lugar, debemos escribir la reacción con todos sus enlaces:



Si contabilizamos los enlaces rotos y formados tendremos:

Enlaces rotos: 8 C-H 2 C-C 5 O=O

Enlaces formados: 6 C=O 8 H-O

Y aplicando la fórmula:

$$\Delta H_r^0 = \sum E_e \text{ rotos} - \sum E_e \text{ formados}$$

Tenemos que:

$$\Delta H_r^0 = (8 \times 413 + 2 \times 347 + 5 \times 494) - (6 \times 801 + 8 \times 482) = \mathbf{-2194 \text{ kJ/mol de C}_3\text{H}_{8(g)}}$$

Ya se ha indicado que los valores de las E_e son valores promedios y por tanto el resultado es igualmente aproximado. *En las tablas la energía del enlace C=O está diferenciada para el CO₂ y para el resto de enlaces C=O ya que la diferencia es notoria.*

NOTA: En muchas reacciones aparecen enlaces iguales en reactivos y productos, y hay quienes para resolver el caso solo calculan la diferencia entre los enlaces distintos que hay entre los reactivos y productos y otros, que es lo que recomiendo, calculan la diferencia entre todos los enlaces rotos y todos los enlaces formados.