 JUNTA DE EXTREMADURA Consejería de Educación	Física y Química · 1º Bachillerato LOMCE	FyQ 1
	IES de Castuera Tema 6 Termoquímica	2015 2016 Rev 01

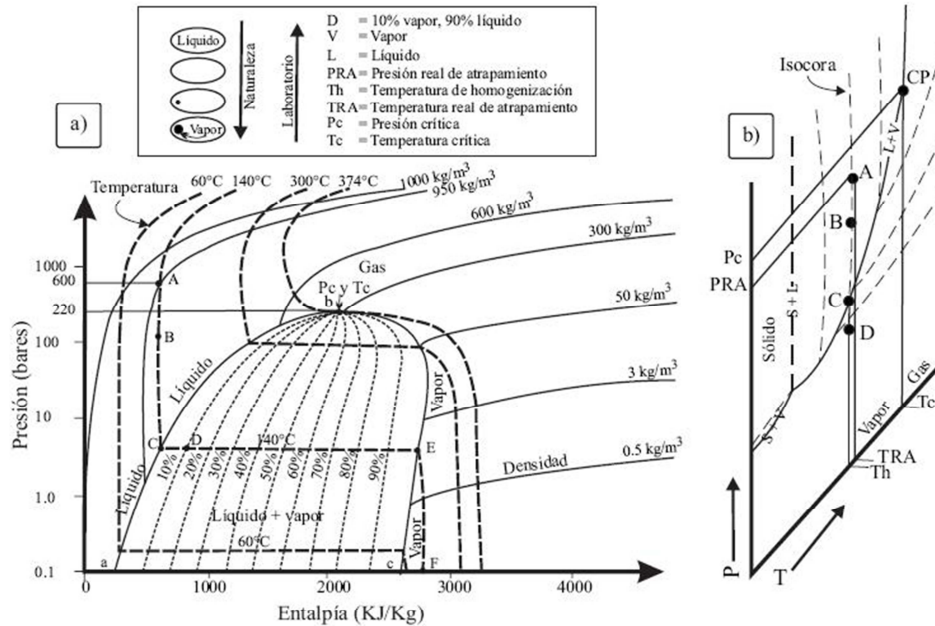
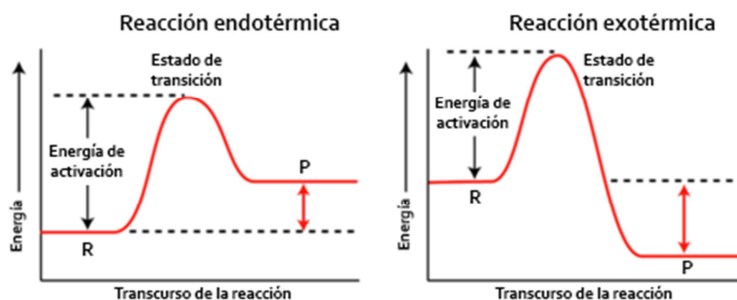


Figura 1. a) Diagrama que muestra las propiedades termodinámicas del agua pura, en que los puntos A-B-C-D-E-F representan la evolución de un fluido a temperatura constante (140°C). Claves: a-b = curva de punto de burbuja, b-c = curva de punto de rocío, CP = punto crítico, Tc = temperatura crítica, Th = temperatura de homogeneización, TRA = temperatura real de atrapamiento, Pc = Presión crítica, PRA = presión real de atrapamiento. b) Diagrama general y esquemático P-T del agua pura donde se muestran las fases presentes. Modificado de Goldstein y Reynolds (1994).

- 1| Introducción
- 2| Clasificación de los Sistemas Materiales
- 3| Las Variables Termodinámicas
- 4| Primer Principio de la Termodinámica
- 5| Aplicaciones del Primer Principio de la Termodinámica
- 6| Diagramas Entalpías
- 7| Entalpías de Formación y Entalpía de Reacción
- 8| Ley de Hess
- 9| Entalpías de Enlaces
- 10| Segundo Principio de la Termodinámica
- 11| Energía Libre de Gibbs. Espontaneidad de una Reacción Química
- 12| Ejercicios Propuestos

1| Introducción

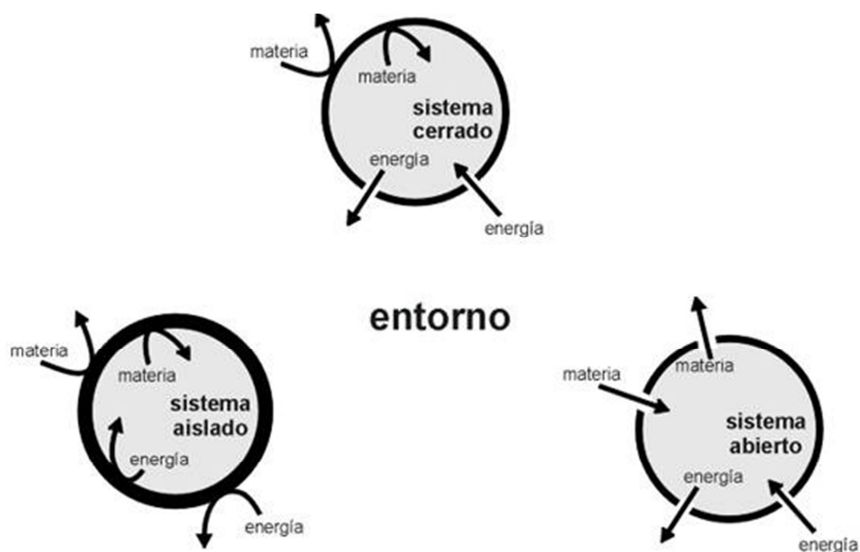
La **energía química** es un tipo de energía almacenada en la estructura de las moléculas. Cuando se produce una reacción química, el valor de esta energía se modifica, ya que se forman sustancias diferentes de las iniciales y se intercambia calor con el entorno. Si el contenido energético de los reactivos es mayor que el de los productos, la reacción cursa con un desprendimiento de calor (**reacción exotérmica**), mientras que si el contenido energético de los productos es mayor que el de los reactivos, la reacción necesita un aporte de energía para que tenga lugar (**reacción endotérmica**).



La **Termoquímica** es la rama de la Química que estudia la transferencia de calor que acompaña a las reacciones químicas.

2| Clasificación de los Sistemas Materiales

Se denomina **sistema material** a aquella parte del universo que se está estudiando. La zona del universo más cercana al sistema material y que es capaz de interactuar con él se denomina **entorno**.



3| Las Variables Termodinámicas

Conocer las propiedades microscópicas de un sistema material es prácticamente imposible, ya que supone conocer la velocidad, la posición, la energía, ..., de los millones de partículas que forman dicho sistema. En lugar de ello, lo que se hace es analizar una serie de propiedades macroscópicas que se refieren al comportamiento global del sistema, independientemente de las características individuales de las partículas.

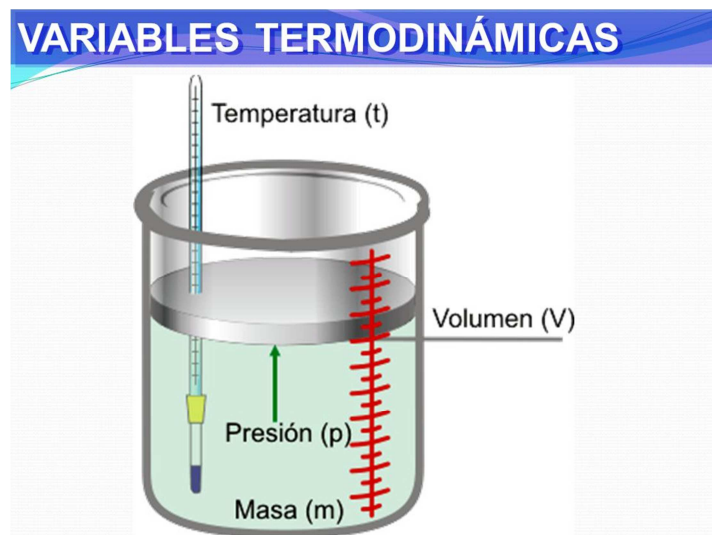
Para definir termodinámicamente un sistema material se utiliza el valor de una serie de magnitudes macroscópicas, llamadas variables termodinámicas. Las variables termodinámicas pueden ser de dos tipos:

- Variables Termodinámicas Extensivas. Su valor depende de la cantidad total de materia que tiene el sistema. Son ejemplos de variables extensivas: la masa, el volumen, la energía interna, la entalpía, la entropía y la energía libre.
- Variables Termodinámicas Intensivas. Su valor es independiente de la cantidad de materia del sistema. Son ejemplos de variables intensivas: la densidad, la presión, la temperatura, la capacidad calorífica y la concentración.

El estado de un sistema es cada una de las situaciones en que dicho sistema puede encontrarse. Las variables termodinámicas que describen el estado de un sistema material en un momento dado se denominan variables de estado.

Una expresión matemática que relaciona variables de estado se llama ecuación de estado. Por ejemplo la ecuación de estado de los gases ideales es $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$.

Funciones de estado son variables termodinámicas cuyo valor depende exclusivamente del estado del sistema en cada momento, independientemente de los procesos que haya podido realizar el sistema para llegar a dicho estado. Son ejemplos de funciones de estado: la energía interna, la entalpía, la entropía, el volumen, la presión y la temperatura. (El valor numérico de estas variables en cada momento nos informa del estado del sistema, independientemente de cómo el sistema haya llegado a dicho estado).



4| Primer Principio de la Termodinámica

En un proceso químico, la variación de energía interna del sistema es igual al calor intercambiado más el trabajo realizado.

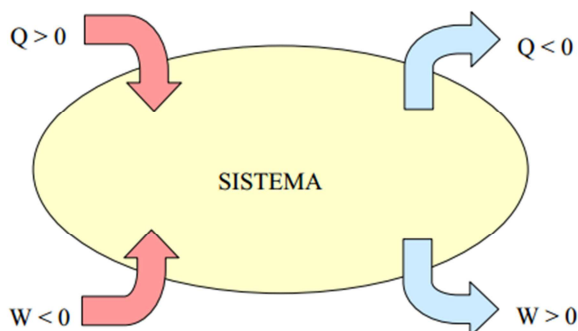
$$\Delta U = Q + W$$

U es la *energía interna* del sistema. La energía interna de un sistema es la suma de todas las energías de dicho sistema: energía de traslación, energía de rotación, energía de vibración, energía electrónica, energía nuclear. Excepto cuando se produce un cambio de estado, si la temperatura de un sistema permanece constante, también permanecerán constantes los valores de todas las energías que componen la energía interna. Es decir, la energía interna y la temperatura son variables dependientes y esta dependencia es directa (el aumento/disminución de la temperatura implica un aumento/disminución de la energía interna).

Q es *calor* intercambiado por el sistema. Su valor es positivo si el calor es absorbido por el sistema (reacciones endotérmicas) y negativo si el calor es cedido por el sistema (reacciones exotérmicas).

W es el *trabajo*. Su valor es positivo si es un trabajo de compresión, es decir, cuando el trabajo es realizado sobre el sistema y negativo si es un trabajo de expansión, es decir, si el trabajo es realizado por el sistema.

$$W = -p \cdot \Delta V = p \cdot (V_{\text{inicial}} - V_{\text{final}})$$



Tanto la energía interna, como el calor y el trabajo tienen como unidad, en el Sistema Internacional, el Julio (J). El calor intercambiado también suele expresarse en calorías (1 cal = 4,18 J) y en kilocalorías (1 kcal = 1.000 cal).

EJEMPLO

En una reacción química, el sistema se calienta aportándole 800 cal y éste realiza un trabajo de expansión de 2 kJ. Determina la variación de energía interna.

$$Q = 800 \text{ cal} = 800 \cdot 4,18 \text{ J} = 3.344 \text{ J}$$

$$Q > 0 \text{ (Calor absorbido por el sistema)}$$

$$W = 2 \text{ kJ} = 2 \cdot 1.000 \text{ J} = 2.000 \text{ J}$$

$$W < 0 \text{ (Trabajo de expansión)}$$

$$\Delta U = Q + W = 3.344 - 2.000 = 1.344 \text{ J}$$

EJERCICIOS

1 | Determina la variación de energía interna que sufre un sistema cuando:

- Realiza un trabajo de 600 J y cede 40 cal al entorno.
- Absorbe 300 calorías del entorno y se realiza un trabajo de compresión de 5 kJ.
- Se comprime 200 cm³ a una presión constante de 1,4 atm.

Nota: si se utiliza la fórmula $W = -p \cdot \Delta V$ para calcular el trabajo, el resultado viene expresado en atm · L. Para convertir a julios: 1 atm · L = 101,3 J

2 | Responder, razonadamente, a las siguientes cuestiones:

- Si un sistema realiza un trabajo sin que se le comunique calor, ¿podrá hacerlo de forma indefinida?
- Si un sistema se expande, sin intercambiar calor, ¿su energía interna aumenta?
- En los sistemas isotérmicos (temperatura constante) ¿qué relación existe entre el calor y el trabajo?
- A volumen constante, ¿son posibles los procesos exotérmicos?
- Cuando se mantiene constante la presión, ¿un aumento de volumen indica que el proceso es endotérmico?

3 | En un pistón se introduce un gas que, a 1,4 atm, ocupa un volumen de 5 L. Si se suministran 200 cal al gas, manteniendo constante la presión, éste se expande hasta duplicar su volumen. Determina la variación de energía interna para el gas.

5| Aplicaciones del Primer Principio de la Termodinámica

Procesos a Temperatura Constante (Isotérmicos)

A temperatura constante, la energía interna del sistema no varía.

$$\Delta U = Q + W \rightarrow 0 = Q + W \rightarrow Q = -W$$

En los procesos isotérmicos, el calor y el trabajo tienen signos diferentes, es decir, si se absorbe calor, el sistema lo utiliza para realizar un trabajo de expansión, mientras que si el sistema se comprime, cederá calor al entorno.

Procesos a Volumen Constante (Isócoros)

A volumen constante, no se realiza trabajo.

$$W = -p\Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q + W \rightarrow \Delta U = Q_v$$

Procesos a Presión Constante (Isobáricos). Concepto de Entalpía

El calor intercambiado por un sistema, a presión constante, recibe el nombre de entalpía y se designa con la letra H.

$$Q_p = \Delta H$$

$$\Delta U = Q + W \rightarrow \Delta U = \Delta H - p\Delta V \rightarrow \Delta H = \Delta U + p\Delta V \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Cuando en una reacción química no hay una diferencia significativa de volumen entre los productos y los reactivos, el término $p\Delta V$ vale cero y, por tanto:

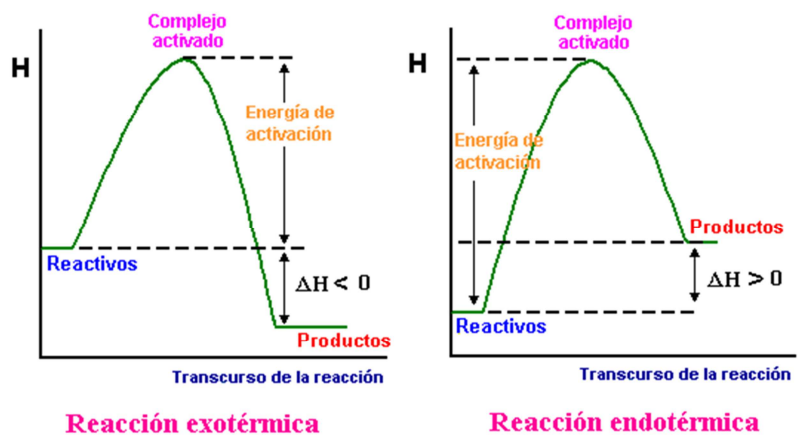
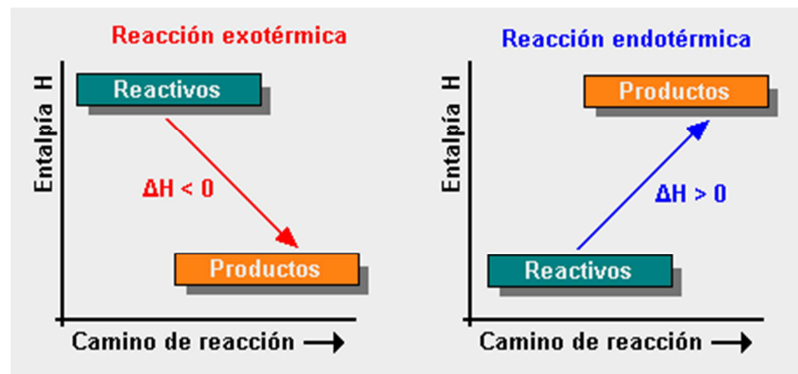
$$\Delta H = \Delta U \rightarrow Q_p = Q_v$$

Esto sucede cuando en una reacción química sólo intervienen sólidos y/o líquidos o cuando no varía el número de moles de sustancias gaseosas en los reactivos y en los productos.

En cualquier otra circunstancia, la relación que existe entre el calor intercambiado a presión constante y el calor intercambiado a volumen constante viene dado por la expresión:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

6| Diagramas Entálpicos



7| Entalpías de Formación y Entalpía de Reacción

La variación de entalpía de una reacción se determina mediante la expresión:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$



$$\Delta H_R = [2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$



$$\Delta H_R = [8 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \left[\Delta H_f^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) + \frac{25}{2} \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) \right]$$

EJERCICIOS

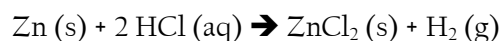
4| Determina la variación de entalpía que se produce en la combustión del butano (C_4H_{10}).

5| Determina el calor desprendido en la combustión de 10 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

6| Escribe las ecuaciones de formación de las siguientes sustancias:

- Glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).
- Propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).
- Carbonato de calcio (CaCO_3).

7| Determina la variación de entalpía de la siguiente reacción:



$$\text{Datos: } \Delta H_f^\circ(\text{HCl}) = -167,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta H_f^\circ(\text{ZnCl}_2) = -415,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Solución: } \Delta H_R = -81,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpías normales o estándar de formación, ΔH_f° , en kJ/mol

Fórmula	Nombre compuesto	ΔH_f°	Fórmula	Nombre compuesto	ΔH_f°
CO (g)	Monóxido de carbono	-110,4	CH ₃ CH ₂ OH (l)	Etanol	-277,7
CO ₂ (g)	Dióxido de carbono	-393,5	HCHO (g)	Formaldehído	-117,2
NO (g)	Monóxido de nitrógeno	90,3	HCOOH (l)	Ácido fórmico o metanoico	-424,7
NO ₂ (g)	Dióxido de nitrógeno	33,2	CH ₃ COOH (l)	Ácido acético	-484,5
N ₂ O ₄ (g)	Tetróxido de dinitrógeno	9,7	CCl ₄ (l)	Tetracloruro de carbono	-138,7
SO ₂ (g)	Dióxido de azufre	-296,9	CH ₃ Cl (g)	Clorometano	-81,9
SO ₃ (g)	Trióxido de azufre	-394,8	CHCl ₃ (l)	Cloroformo	-131,8
C (grafito)	Carbono grafito	0,0	CH ₂ Cl-CH ₃ (g)	Cloroetano	-105,0
C (diamante)	Carbono diamante	1,9	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	Glucosa	-1274,4
O ₂ (g)	Oxígeno	0,0	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	Sacarosa	-2221,2
O ₃ (g)	Ozono	142,0	CH ₃ CHO (l)	Acetaldehído	-166,4
S (rómbrico)	Azufre rómbrico	0,0	CH ₃ COCH ₃ (l)	Acetona	-216,7
S (monoclínico)	Azufre monoclínico	0,3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (l)	1-Propanol	-255,0
CS ₂ (l)	Disulfuro de carbono	-110,5	CH ₃ CH=CH ₂ (g)	Propeno o propileno	20,4
NH ₃ (g)	Amoníaco (gas)	-46,2	C ₆ H ₅ -CH ₃ (l)	Tolueno	50,0
NH ₃ (l)	Amoníaco (líquido)	-67,2	AgCl (s)	Cloruro de plata	-127,0
PCl ₃ (g)	Tricloruro de fósforo	-306,4	Ca(OH) ₂ (s)	Hidróxido de calcio	-352,0
PCl ₅ (g)	Pentacloruro de fósforo	-398,9	CaCO ₃ (s)	Carbonato cálcico (calcita)	-1207,6
PH ₃ (g)	Fosfina	9,3	CaO (s)	Óxido de calcio	-635,0
AsH ₃ (g)	Arsina	41,0	CaSO ₄ (s)	Sulfato cálcico	-1430,0
H ₃ PO ₄ (s)	Ácido fosfórico	-1281,1	CuO (s)	Óxido de cobre (II)	-155,0
HNO ₃ (l)	Ácido nítrico	-173,2	FeCl ₂ (s)	Cloruro de hierro (II)	-342,7
H ₂ SO ₄ (l)	Ácido sulfúrico	-811,3	FeCl ₃ (s)	Cloruro de hierro (III)	-403,3
HCl (g)	Cloruro de hidrógeno	-92,3	Fe ₂ O ₃ (s)	Óxido de hierro (III)	-829,7
HBr (g)	Bromuro de hidrógeno	-36,2	KCl (s)	Cloruro potásico	-437,1
HI (g)	Yoduro de hidrógeno	25,9	MgCl ₂ (s)	Cloruro de magnesio	-641,8
HCN (l)	Cianuro de hidrógeno	109,0	MgO (s)	Óxido de magnesio	-601,8
H ₂ O (g)	Agua (gas)	-241,6	Mg(OH) ₂ (s)	Hidróxido de magnesio	-924,7
H ₂ O (l)	Agua (líquida)	-285,5	NaOH (s)	Hidróxido sódico	-425,6
H ₂ O (s)	Agua (sólida), hielo	-292,6	NaF (s)	Fluoruro sódico	-571,0
H ₂ S (g)	Sulfuro de hidrógeno	-20,2	NaCl (s)	Cloruro sódico	-410,6
H ₂ Se (g)	Seleniuro de hidrógeno	85,6	NaBr (s)	Bromuro sódico	-359,0
H ₂ O ₂ (l)	Peróxido de hidrógeno	-186,3	NaI (s)	Yoduro sódico	-286,0
CH ₄ (g)	Metano	-74,8	NaCN (s)	Cianuro de sodio	-89,8
C ₂ H ₆ (g)	Etano	-84,4	NaHCO ₃ (s)	Bicarbonato sódico	-945,6
C ₂ H ₄ (g)	Eteno o etileno	52,2	NaNO ₃ (s)	Nitrato sódico	-466,7
C ₂ H ₂ (g)	Etino o acetileno	226,9	NaNO ₂ (s)	Nitrito sódico	-359,0
C ₃ H ₈ (g)	Propano	-103,8	NH ₄ NO ₃ (s)	Nitrato amónico	-366,1
C ₄ H ₁₀ (g)	Butano	-124,7	NH ₄ Cl (s)	Cloruro amónico	-314,4
C ₅ H ₁₂ (l)	Pentano	-173,1	PbO ₂ (s)	Dióxido de plomo	-276,3
C ₆ H ₁₄ (l)	Hexano	-198,7	SiO ₂ (s)	Óxido de silicio (sílice)	-851,0
C ₇ H ₁₆ (l)	Heptano	-187,8	XeF ₄ (s)	Tetrafluoruro de xenón	-284,2
C ₆ H ₆ (l)	Benceno	82,8	XeF ₆ (s)	Hexafluoruro de xenón	-401,3
C ₆ H ₅ -CHO (l)	Benzaldehído	-88,8	ZnO (s)	Óxido de zinc	-347,8
CH ₃ OH (l)	Metanol	-236,7	ZnS (s)	Sulfuro de zinc	-202,7

Condiciones Estándar: 25 °C y 1 atm

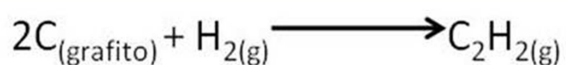
Condiciones Normales: 0 °C y 1 atm

8| Ley de Hess

Esta ley establece que si una reacción se lleva a cabo en una serie de etapas, la ΔH para la reacción debe ser igual a la suma de los cambios de la entalpia para cada etapa en particular. Los cambios de la entalpia total para el proceso son independientes del número de etapas o de la naturaleza particular de la vía por la cual la reacción se lleva a cabo.

EJEMPLO 1:

Calcule la entalpia estándar de formación del acetileno (C_2H_2) a partir de sus elementos:

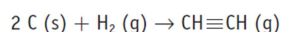


Las ecuaciones para cada etapa y los cambios de entalpia correspondiente son:

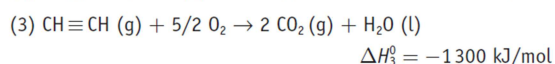
-
- a) $C_{(\text{grafito})} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H \text{ reacción} = -393.5 \text{ kJ}$
- b) $H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H \text{ reacción} = -285.6 \text{ kJ}$
- c) $2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H \text{ reacción} = -2598.8 \text{ kJ}$

Calcula la entalpía de formación estándar del etino ($\text{CH} \equiv \text{CH}$), sabiendo que las entalpías de combustión del C (s), H_2 (g) y etino (g) son, respectivamente: $-393,5$; $-285,8$; y -1300 kJ/mol.

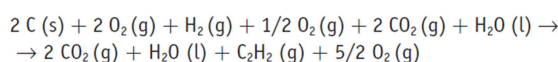
La ecuación de formación del etino a partir de sus elementos es:



Los datos que ofrece el enunciado del problema se pueden expresar mediante las ecuaciones:



Si se multiplica la ecuación (1) por dos, se mantiene la ecuación (2), se invierte la ecuación (3) y se suman todas las sustancias de las tres ecuaciones ya modificadas, se obtiene:



Que, simplificando, equivale a: $2 \text{C} (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} (\text{g})$

Aplicando la ley de Hess, las operaciones aritméticas que se han realizado con las ecuaciones (1), (2) y (3) también se realizan con las entalpías de la reacción. Por tanto:

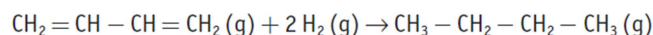
$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + (-\Delta H_3^0)$$

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-393,5) + (-285,8) + (1300)$$

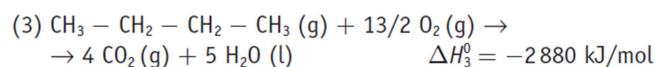
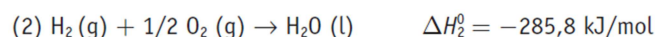
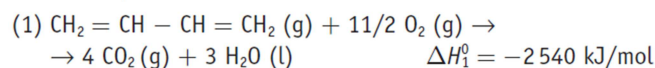
$$\Delta H_R^0 = +227,2 \text{ kJ/mol etino}$$

Los calores de combustión del 1,3-butadieno (g), el hidrógeno (g) y el butano (g) son, respectivamente: -2540 ; $-285,8$; y -2880 kJ/mol. Con esos datos, halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.

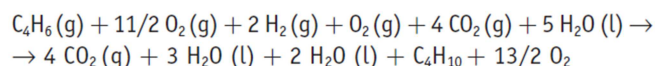
La reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno se puede expresar como:



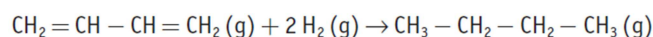
Los datos que ofrece el enunciado son:



Manteniendo la ecuación (1), multiplicando la ecuación (2) por dos e invirtiendo la ecuación (3), se obtiene:



Que simplificando, equivale a:



Realizando esas mismas operaciones con las entalpías de reacción (ley de Hess):

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + 2 \cdot \Delta H_2^0 + (-\Delta H_3^0)$$

$$\Delta H_R^0 = (-2540) + 2 \cdot (-285,8) + (2880)$$

$$\Delta H_R^0 = -231,6 \text{ kJ/mol butadieno}$$