

## TEMA IV: ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

- 1.- INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA
- 2.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA
- 3.- ENTALPIAS DE REACCIÓN Y DE FORMACIÓN
- 4.- ECUACIONES TERMOQUÍMICAS. REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS.
- 5.- LEY DE HESS.
- 6.- ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. SEGUNDO PRINCIPIO.

### 1.- INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

La Termodinámica es la ciencia que se ocupa de estudiar los cambios energéticos en todas sus manifestaciones (físicos y químicos). Se trata de una ciencia relativamente reciente, tiene su origen en el estudio de la relación entre el calor y el trabajo mecánico, estudio que se hizo necesario al construirse las primeras máquinas térmicas.

Las reacciones químicas implican siempre un proceso de transferencia energética, ya que supone una ruptura de enlaces de los reactivos y la formación de nuevos enlaces en los productos. Por ejemplo:

$$2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$$

Se rompen seis enlaces N-H:  $6 \cdot 390 \text{ kJ/mol} = 2340 \text{ kJ}$

Se forma un enlace  $\text{N}\equiv\text{N} = 946 \text{ kJ/mol}$  y tres enlaces H-H  $= 3 \cdot 436 = 1308 \text{ kJ}$  ;

$946 + 1308 = 2254 \text{ kJ}$ . En este proceso se consume un  $\Delta E = 86 \text{ kJ}$ .

La parte de la Química que estudia las relaciones existentes entre la energía y los cambios químicos se llama Termodinámica Química. La parte de la Termodinámica Química que estudia exclusivamente la energía calorífica que acompaña a una reacción se llama Termoquímica. Un proceso químico puede absorber calor (endotérmico) o desprender calor (exotérmico).

**SISTEMA TERMODINÁMICO:** Es aquella parte material del universo que se está observando. El ENTORNO es el resto del universo, que puede estar o no relacionado con el sistema.

Un sistema puede ser:

-SISTEMA ABIERTO: Intercambia materia y energía con el entorno.

-SISTEMA CERRADO: No intercambia materia pero sí energía con el entorno.

-SISTEMA AISLADO: No intercambia ni materia ni energía con el entorno.

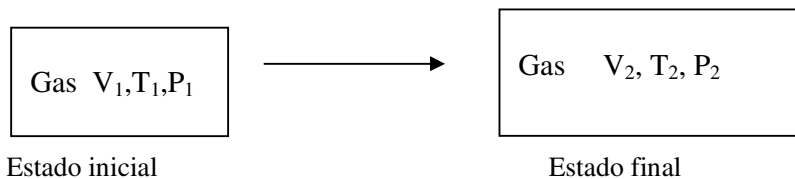
**ESTADO DE UN SISTEMA:** Se puede definir como la forma de comportarse el sistema en un momento determinado. Para describir el estado de un sistema es necesario conocer su composición y medir una serie de propiedades del mismo que son variables, como presión, volumen, etc. Estas propiedades, como de ellas depende el estado de un sistema se denominan **VARIABLES DE ESTADO**.

Las variables de estado las podemos clasificar en:

-EXTENSIVAS: Dependen de la cantidad total de materia del sistema, ej: masa, volumen.

-INTENSIVAS: No dependen de la cantidad total de materia del sistema, ej: temperatura, densidad,

**TRANSFORMACIONES TERMODINÁMICAS:** Se produce una transformación termodinámica siempre que el sistema evolucione desde un estado inicial a otro final.



**FUNCIONES DE ESTADO:** Se denominan funciones de estado a una serie de funciones termodinámicas que dependen del estado de un sistema, pero no dependen del camino seguido para alcanzar ese estado. En una transformación termodinámica, la variación de las funciones de estado dependerá solo del estado inicial y del estado final del sistema, pero no del camino seguido.

En este tema iniciaremos el estudio de las principales funciones de estado: Energía interna, Entalpía, Entropía y Energía libre.

## 2.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

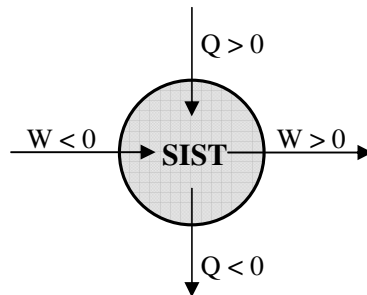
Vamos a definir ENERGÍA INTERNA de un sistema como la suma de todas las formas de energía que posee un sistema (mecánica, térmica, de presión, potencial, etc.) La energía interna de un sistema depende únicamente de su estado, se trata de una FUNCIÓN TERMODINÁMICA EXTENSIVA DE ESTADO

La energía interna se representa por la letra U y siempre que exista una transformación el sistema sufrirá un cambio en su energía interna  $\Delta U$ . Este cambio dependerá de los intercambios de energía que el sistema haga con el entorno, básicamente de dos tipos: El calor y el trabajo mecánico.

### Criterio de signos:

**CALOR:** Se considera positivo el calor que reciba el sistema por parte del entorno y negativo el calor que sale del sistema.

**TRABAJO:** Se considera positivo el trabajo que realiza el sistema sobre el entorno y negativo si el trabajo lo realiza el entorno sobre el sistema.



Este criterio de signos arbitrario tiene su origen en los primeros aspectos que estudio la termodinámica, las máquinas térmicas. El principal objetivo de una máquina térmica (Ej. Una máquina de vapor) es tomar un calor del entorno y convertirlo en un trabajo.

El primer principio establece que la variación de energía interna en una transformación química es igual al calor que toma el sistema menos el trabajo que realiza.  $\Delta U = Q - W$

Este principio no es más que otra expresión del principio de conservación de la energía. La variación de energía del sistema será igual a la energía que entra en él (Q) menos la energía que sale (W)

El calor absorbido por el sistema supone un aumento de su energía interna.

El trabajo realizado por el sistema supone una disminución de su energía interna.

### CALOR DE REACCIÓN A PRESIÓN Y A VOLUMEN CONSTANTE

En las reacciones químicas, la única expresión de trabajo mecánico que suele aparecer es una expansión de los productos reaccionantes. Si esa expansión (compresión) se realiza a presión constante el trabajo del sistema se calcula como:  $W_{exp} = P \cdot \Delta V$

Si en la transformación varían tanto la presión como el volumen, el trabajo hay que calcularlo como la integral:  $W = \int P dV$

La mayor parte de las reacciones químicas se realizan a volumen constante, en recipientes cerrados, o a presión constante, en recipientes abiertos donde en todo momento la presión es igual a la atmosférica.

Veamos como queda el primer principio cuando la presión o el volumen son constantes:

- A volumen constante:  $\Delta U = Q_v$ , pues al no haber variación de volumen el trabajo es cero.

$W_{exp} = P \cdot \Delta V$ ; Si  $\Delta V = 0$ ;  $W_{exp} = 0$

$$\Delta U = Q_v$$

- A presión constante:  $\Delta U = Q_p - P \cdot \Delta V = Q - \Delta(PV)$ ;

$$Q_p = \Delta U + \Delta PV = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

$Q_p = \Delta H$
------------------

En los procesos a presión constante es interesante introducir una nueva función de estado llamada entalpía: se define la ENTALPÍA de un sistema H como la suma:  $H=U+PV$ . La entalpía es una función termodinámica extensiva y de estado.

El calor de reacción a volumen constante coincide con la variación de energía interna del sistema y el calor de reacción a presión constante coincide con la variación de entalpía.

Relación entre  $Q_p$  y  $Q_v$

$$Q_p = \Delta U + \Delta PV; \text{ en reacciones en las que intervienen gases } P\Delta V = \Delta nRT.$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$\Delta n = n^\circ$  de moles gaseosos en los productos -  $n^\circ$  de moles gaseosos en los reactivos

### 3.- ENTALPÍAS DE REACCIÓN Y DE FORMACIÓN

A partir de las medidas de los calores de reacción podemos medir la variación de entalpía en una reacción, pero no podemos determinar los valores absolutos de la entalpía en los estados inicial y final.

Para poder fijar valores absolutos de entalpía se asigna arbitrariamente valor cero a la entalpía de los elementos químicos, en su estado alotrópico más estable y en condiciones estándar.

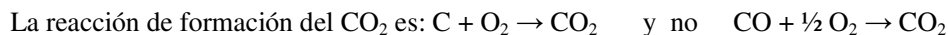
Se llaman estados alotrópicos a las diferentes maneras que tiene un elemento de presentarse en la naturaleza, así por ejemplo el carbono se presenta como grafito y como diamante, el estado de entalpía cero es el más abundante, el grafito.

Se denominan condiciones estándar a 298K (25°C) y una atmósfera.

Se necesita fijar la presión y la temperatura cuando se obtienen datos de entalpía pues está claro que la entalpía dependerá de estos valores.

Para poder determinar la cantidad de entalpía que tiene un compuesto se mide su entalpía de formación. Se define *entalpía de formación de un compuesto* como el calor que se desprende o se absorbe cuando se forma un mol de compuesto a partir de los elementos que lo constituyen en su estado natural y se representa por  $\Delta H_f$ .

Si la reacción se realiza en condiciones estándar, medimos la entalpía de formación estándar  $\Delta H_f^\circ$ .



$\Delta H_f$  es una medida de la estabilidad de un compuesto. Cuanto más negativo es  $\Delta H_f$  más estable es ese compuesto.

### ENTALPÍA DE REACCIÓN ESTÁNDAR

Es la que se obtiene cuando se realiza una reacción en condiciones estándar y es igual a la diferencia entre la suma de las entalpías de formación del número de moles de los productos que se forman menos la suma de las entalpías de formación del número de moles de reactivos que desaparecen.

$\Delta H_r^\circ = \sum(n_p \Delta H_p^\circ) - \sum(n_r \Delta H_r^\circ)$
--

En una reacción  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta H_r^\circ = c \Delta H_f^\circ (C) + d \Delta H_f^\circ (D) - a \Delta H_f^\circ (A) - b \Delta H_f^\circ (B)$$

## ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN

Es el *calor desprendido cuando se quema un mol de compuesto*, en el seno de oxígeno, a P constante.

## ENTALPÍA DE ENLACE

Se llama así a la *energía que se necesita para romper un mol de un enlace*. En las tablas aparecen las energías de enlace con signo positivo, pues es una energía que hay que comunicar al sistema para romper el enlace.

Una reacción química supone ruptura de enlaces(absorción de energía) y formación de enlaces(libertação de energía). De una forma bastante aproximada se puede calcular:

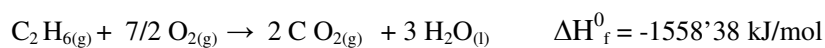
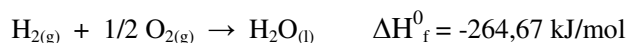
$$\Delta H^0_r = \sum \Delta H^0 \text{ enlaces rotos} - \sum \Delta H^0 \text{ enlaces formados.}$$

## 4.- ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

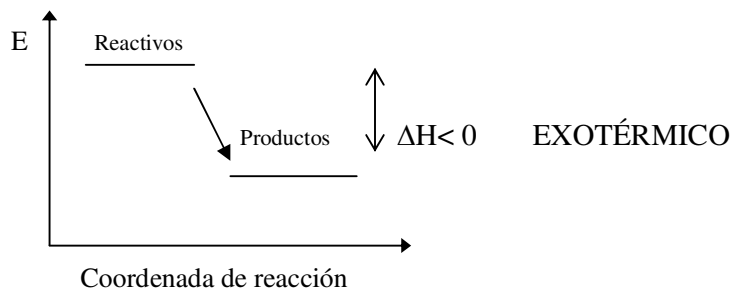
Al ajustar una reacción química, además de ajustar el número de moles hay que indicar el estado de agregación en que se encuentran reactivos y productos y el calor que se absorbe o desprende en la reacción. Los estados de agregación se indican mediante una letra entre paréntesis para cada compuesto: (s) = sólido, (l) = líquido, (g) = gas y (aq) = en disolución acuosa.

Si es necesario, los ajustes de las reacciones se harán mediante coeficientes fraccionarios, para poder partir de un mol (reacciones de combustión) o llegar a un mol (reacciones de formación).

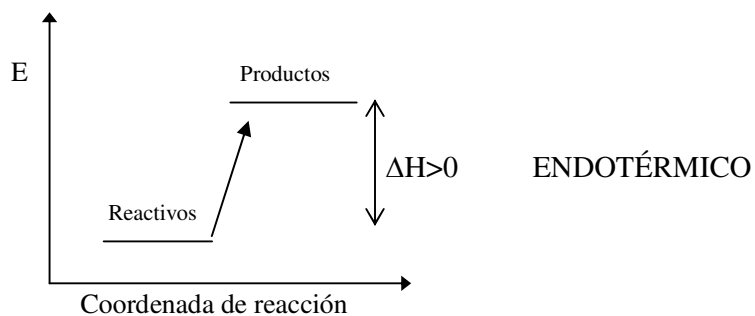
El calor se indica dando al final de la reacción la variación de entalpía y este dato nos permitirá hacer cálculos estequiométricos también con el calor.



La variación de entalpía correspondiente a un proceso termodinámico se puede representar mediante un diagrama de energía o *diagrama de entalpía*.



Si en una reacción la variación de entalpía es negativa, la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos, en ese caso la reacción ha desprendido energía, es **EXOTÉRMICA**.

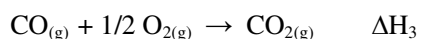
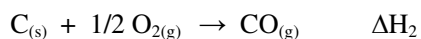
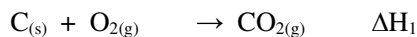


Si la reacción tiene una variación de entalpía positiva es **ENDOTÉRMICA**.

## 5.- LEY DE HESS

Si un proceso químico transcurre a volumen o a presión constante, los calores de reacción pueden expresarse como variaciones de la energía interna  $U$  o de la entalpía  $H$ , respectivamente. Dado que ambas son funciones de estado podemos establecer que *el cambio de calor de una reacción química depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, siendo independiente de los estados intermedios*(ley de Hess)

La ley de Hess es también consecuencia del principio de conservación de la energía y también puede enunciarse como: *si una reacción química puede expresarse como suma algebraica de dos o más reacciones, el calor de la reacción de la primera es igual a la suma algebraica de los calores de reacción de las reacciones parciales.*



Teniendo en cuenta la ley de Hess  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

La ley de Hess es muy útil cuando queremos obtener datos de calores de reacción que no se pueden medir directamente, en el ejemplo anterior no se puede medir la entalpía de formación del  $CO$ , pues por muy poca cantidad de oxígeno que pongamos siempre se formará algo de  $CO_2$ .

Ese dato lo podemos obtener  $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$

## 6.- ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.SEGUNDO PRINCIPIO.

A partir del primer principio de la termodinámica hemos aprendido a medir la cantidad de energía que se manifiesta en una reacción, ahora vamos a estudiar el sentido en el que se producen las reacciones.

El sentido en el que se producen las reacciones químicas está marcado por el segundo principio de la termodinámica y para poder predecirlo definiremos tres nuevas funciones de estado, la entropía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs o entalpía libre.

### PROCESOS ESPONTÁNEOS Y NO ESPONTÁNEOS

Son procesos espontáneos aquellos que tienen lugar en un sistema abandonado a sí mismo, sin que actúe ningún agente exterior al sistema.

Son procesos no espontáneos aquellos que para que se realicen es necesario que sobre el sistema actúe algún agente exterior.

Un proceso es reversible cuando el sistema evoluciona de forma infinitamente lenta, existiendo siempre un equilibrio entre él y su entorno. Un proceso reversible se realiza a través de una serie continua de estados de equilibrio. Estos procesos se pueden detener en cualquier instante y si se modifican mínimamente las condiciones externas el proceso se invierte.

Un proceso es irreversible cuando no existe equilibrio entre el sistema y el entorno. En los procesos irreversibles una variación infinitesimal no invierte el proceso. Los procesos espontáneos que transcurren en un sistema aislado son irreversibles.

La tendencia natural de un sistema es evolucionar hacia el mínimo de energía, que es el estado más estable. Parece lógico establecer que un proceso es espontáneo si va acompañado de una disminución de la entalpía. No ocurre siempre así, algunas transformaciones espontáneas se producen tomando energía del medio (por ejemplo un cubito de hielo abandonado a temperatura ambiente).

La espontaneidad de un proceso no se puede establecer sólo con la entalpía.

Si abandonamos una piedra a una cierta altura, esta cae espontáneamente al suelo y cuando llega al suelo transforma su energía en calor, pero no podemos darle de nuevo el calor a la piedra para que vuelva a subir. El calor es una forma más degradada de la energía que la energía potencial que la

piedra tenía en un principio.

Segundo principio de la Termodinámica: "No es posible transformar el calor íntegramente en trabajo".

Recordemos que el origen de la termodinámica está en el estudio de las máquinas térmicas, que transforman calor en trabajo, es un resultado empírico que por muy perfecta que sea la máquina siempre se consume más energía calorífica que la que se obtiene como trabajo.

Otro enunciado para el segundo principio.

Un proceso espontáneo es irreversible. Supongamos un objeto frágil que cae al suelo, no sólo es imposible que vuelva por sí mismo al punto de partida, sino ni siquiera que los pedazos se recompongan sin más. Tenemos que introducir un nuevo factor: el desorden.

Segundo principio: "En un proceso irreversible, el desorden del universo tiende siempre a aumentar".

## ENTROPÍA

La entropía es una función termodinámica extensiva de estado, que se representa por el símbolo **S** y se puede definir como una medida del grado de desorden del sistema.

La entropía de un cuerpo en estado sólido será siempre menor que su entropía en estado líquido y esta a su vez menor que en estado gaseoso pues el desorden aumenta en este sentido.

La variación de entropía de un sistema viene dada por  $\Delta S$ .

Si llamamos entropía del universo a la suma entropía del sistema + entropía del entorno, podemos enunciar el segundo principio de la forma:

" En todo proceso natural (irreversible), la entropía del universo siempre aumenta".

- Para un proceso **irreversible**:  $\Delta S_{\text{universo}} > 0$
- Para un proceso **reversible**:  $\Delta S_{\text{universo}} = 0$

$\Delta S_{\text{universo}} < 0$  supone un proceso imposible.

La unidad S.I. de entropía será J/k.

Para un sistema aislado, un proceso es espontáneo si lleva consigo un aumento de entropía.

En sistemas no aislados pueden existir procesos espontáneos que lleven al sistema a una disminución de entropía, si metemos agua en un congelador la convertimos en hielo, pero estos procesos llevan una ganancia de entropía por parte del entorno superior a la que pierde el sistema.

Si consiguiéramos un proceso reversible la entropía del universo se mantendría constante, la entropía que gana o pierde el sistema sería igual a la que pierde o gana el entorno, pero no pueden existir procesos donde disminuya la entropía del universo.

Al igual que hemos hecho con la entalpía, podemos definir entropías molares (por mol de compuesto), entropías de formación (en reacciones de formación), entropías de reacción etc.

La variación de entropía de una reacción se puede calcular como entropía de productos - entropía de reactivos.

## ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

La variación de entropía nos dice la espontaneidad de un proceso en un sistema aislado, pero las reacciones químicas no son sistemas aislados sino que intercambian calor con el entorno.

Para predecir la espontaneidad de una reacción se definen dos nuevas funciones termodinámicas:

ENERGÍA LIBRE DE HELMOLTZ (para procesos que transcurren a  $V$  constante) es una función termodinámica extensiva de estado que se calcula como:  $F = U - TS$

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS O ENTALPÍA LIBRE (para procesos que transcurren a P constante) es una función termodinámica extensiva de estado que se calcula como:  $G = H - TS$

Como la mayor parte de las reacciones se llevan a cabo en recipientes abiertos donde la presión se mantiene constante e igual a la atmosférica, nos centraremos en el estudio de la función G.

La variación de la función G se calcula en una reacción:

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

Una reacción es *espontánea* cuando se lleva a cabo con una disminución en la energía libre de Gibbs.  $\Delta G < 0$

Cuando en una reacción se alcance  $\Delta G = 0$ , la reacción estará en *equilibrio*.

Si una reacción tiene  $\Delta G > 0$  la reacción es *no espontánea* y evolucionará en el sentido contrario.

Teniendo en cuenta que las reacciones pueden ser:

$\Delta H < 0$ : exotérmicas

$\Delta H > 0$ : endotérmicas

$\Delta S > 0$ : ganan entropía

$\Delta S < 0$ : pierden entropía

- Una reacción exotérmica con aumento de entropía siempre es espontánea.
- Una reacción endotérmica con disminución de entropía nunca es espontánea.
- Una reacción exotérmica con disminución de entropía o una reacción endotérmica con aumento de entropía será espontánea si en el balance  $\Delta G < 0$ .

<u><math>\Delta H</math></u>	<u><math>T\Delta S</math></u>	<u><math>\Delta G</math></u>	<u><i>Espontaneidad</i></u>
< 0	> 0	< 0	Siempre espontánea
< 0	< 0	< 0	$\Delta T$ bajas, espontánea
< 0	< 0	> 0	$\Delta T$ altas, no espontánea
> 0	> 0	> 0	$\Delta T$ bajas, no espontánea
> 0	> 0	< 0	$\Delta T$ altas, espontánea
> 0	< 0	> 0	Nunca espontánea

Con la función de estado G también se definen entalpías libres molares, estándar, de reacción, de formación, etc. y también la entalpía libre de reacción se calcula como entalpía libre de productos menos entalpía libre de reactivos.