

Apunte 6: Termodinámica química

Dra. Susana Montecinos (dmonteci@exa.unicen.edu.ar)

Termodinámica química:

Se estudiarán los cambios energéticos que acompañan a las reacciones químicas.

La **Energía** generalmente se define como la capacidad para efectuar un trabajo.

Casi todas las reacciones químicas absorben o liberan energía, por lo general en forma de calor. La **energía térmica** es la energía asociada con el movimiento aleatorio de los átomos y las moléculas, y en general se calcula a partir de mediciones de temperatura.

- A los cambios en los que el sistema emite o cede energía térmica se los llama **exotérmicos**.

- A los cambios que suministran energía térmica al sistema tomándola de los alrededores se los llama **endotérmicos**.

- **Calor**: Transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferente temperatura. La transferencia neta de energía térmica siempre se lleva a cabo de un objeto caliente a uno frío.

- **Ley de conservación de la energía**: La energía no se crea ni se destruye (1° Ley Term.)

- Unidad de energía: Joule (J) $1\text{J} = 1\text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$

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

- Cambio de energía térmica = $m \cdot C \cdot \Delta T$

(C=calor específico; $m \cdot C$ =capacidad calorífica; $\Delta T = T_f - T_i$)

Cambios exotérmicos (el sistema pierde energía) $\rightarrow -$

Cambios endotérmicos (el sistema gana energía) $\rightarrow +$

Calor específico (C) (J/g °C): Cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia.

Capacidad calorífica (m · C) (J/°C): Cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de una determinada cantidad de la sustancia.

La mayoría de los cambios físicos y químicos, incluyendo los que tienen lugar en los sistemas vivos, ocurren en condiciones de presión constante de la atmósfera. Para medir el calor absorbido o liberado por un sistema durante un proceso a presión constante, se utiliza una propiedad llamada **entalpía (H)**.

- **Cambio de entalpía (ΔH)**: Energía térmica ganada o perdida cuando se lleva a cabo un cambio a presión constante. $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$

ΔH_{reac} = cambio de entalpía que acompaña a una reacción química (debe interpretarse en término de moles).

- **Ley de Hess**: La energía térmica emitida o absorbida en un cambio dado es igual, aunque éste ocurra en uno o en varios pasos.

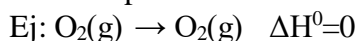
- **Reacciones de formación**: Reacciones en las que se forman los compuestos a partir de elementos.

Ej: $\text{Ca(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ $\Delta H_{\text{reac}} = -980,09\text{ kJ}$

- **Estado estándar**: En un sólido o líquido es el sólido puro o el líquido puro a presión normal ($\sim 1\text{ atm}$). En un gas es el gas ideal a una presión parcial de aprox. 1 atm . Si todos los reactivos están en su estado estándar, el cambio de entalpía que acompaña a una reacción se llama cambio estándar de entalpía de la reacción, ΔH^0 .

Por lo tanto: ΔH^0 (cambio estándar de formación de una sustancia)=Cambio de entalpía que resulta cuando se forma un mol de la sustancia a partir de sus elementos, estando todas las sustancias en sus estados estándar.

Las entalpías estándar de formación de los elementos en sus estados estándar son cero.



Las entalpías de formación se expresan para la formación de un mol de compuesto.

$$\Delta H^0_{\text{reac}} = \sum n_p \cdot \Delta H^0_f (\text{productos}) - \sum n_r \cdot \Delta H^0_f (\text{reactivos})$$

- Entalpía estándar de combustión (ΔH^0_{reac}): Energía térmica producida cuando se quema un mol de sustancia en exceso de oxígeno, estando todos los reactivos y los productos en sus estados estándar.

Una propiedad termodinámica de importancia es la entropía (S), que es una medida de la aleatoriedad o del desorden de un sistema. A medida que aumenta el desorden de un sistema, mayor será su entropía. Por el contrario, cuanto mayor sea el orden de un sistema, menor será su entropía. En el caso de cualquier sustancia, las partículas en el estado sólido están más ordenadas que las del estado líquido y éstas, a su vez, están más ordenadas que las del estado gaseoso. Entonces la entropía del estado sólido es la menor y las del gaseoso la mayor.

Un estado ordenado tiene una baja probabilidad de ocurrir y una entropía pequeña, en tanto que un estado desordenado tiene una alta probabilidad de ocurrir y una entropía grande. Si se considera cierto proceso en el cual un sistema cambia de un estado inicial a un estado final, el cambio de entropía para el proceso, $\Delta S = S_f - S_i$. Si el resultado es un aumento en el desorden: $\Delta S > 0$. El calentamiento de un sistema, por ejemplo, aumenta su entropía. Otros ejemplos de aumento de entropía son el paso de sólido a líquido, de líquido a vapor o la disolución.

La relación entre entropía y espontaneidad de una reacción queda expresada en la segunda ley de la termodinámica: “la entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio”:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0$$

Cuando se lleva a cabo un proceso exotérmico en el sistema, el calor transferido a los alrededores aumenta el movimiento de las moléculas de los alrededores. Como consecuencia, hay un aumento en el desorden a nivel molecular y aumenta la entropía de los alrededores. Para los procesos a presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_{sist} :

$$\Delta S_{\text{alred}} = - \Delta H_{\text{sist}}/T$$

Entonces:

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}} < 0 \text{ (reacción espontánea)}$$

Se introduce otra función termodinámica denominada energía libre de Gibbs (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (para un proceso a T y P cte.)}$$

La energía libre es la energía disponible para realizar trabajo. Así, si en una reacción particular se libera energía útil (ΔG es negativo), la reacción será espontánea, sin importar lo que ocurra en el resto del universo.

Si $\Delta G < 0$ la reacción es espontánea

$\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea