

La Termoquímica es la parte de la Termodinámica que **estudia las variaciones de energía que se producen en las reacciones químicas. Es decir, la Termoquímica estudia la conversión de energía química en energía térmica y viceversa.**

El calor absorbido/cedido en un proceso a P=cte recibe el nombre de incremento de entalpía y es una magnitud de estado.

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H; \quad \boxed{Q_p = \Delta H}$$

La entalpía, al igual que la energía interna, depende del tipo de sustancia, del estado de agregación en que se encuentra, de la presión y de la temperatura. Normalmente se tabula para 25 °C (298 K) y 1 atm de presión (condiciones estándar o normales).

La variación de entalpía para una reacción química viene dada por la diferencia entre la entalpía de los productos (estado final) y la de los reactivos (estado inicial) y es un dato más que se añade en las reacciones termoquímicas.

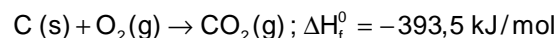


$$\Delta H = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}}$$

Si: $H_{\text{Productos}} > H_{\text{Reactivos}} \Rightarrow \Delta H > 0$. Reacción endotérmica

Si: $H_{\text{Productos}} < H_{\text{Reactivos}} \Rightarrow \Delta H < 0$. Reacción exotérmica

Para poder medir las entalpías de los compuestos se emplean las **reacciones de formación**. Esto es, **el proceso correspondiente a la síntesis (formación) de un mol del compuesto a partir de los elementos que lo integran:**



Por convenio en termoquímica **se toma como cero la entalpía de los elementos químicos en su forma más estable a 298 K y 1 atm (estado tipo).**

Teniendo esto en cuenta, y considerando como ejemplo la reacción de formación del CO₂, tenemos:

$$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = H_{\text{Productos}}^0 - H_{\text{Reactivos}}^0 = H_{\text{CO}_2}^0 - (H_{\text{C}}^0 + H_{\text{O}_2}^0) = H_{\text{CO}_2}^0$$

Son cero, por definición

$$\boxed{\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = H_{\text{CO}_2}^0}$$

La entalpía estándar de los compuestos es igual a su calor de formación

Teniendo en cuenta que cuando tiene lugar una reacción química se rompen enlaces (proceso endotérmico) y se forman enlaces (proceso exotérmico) **es posible realizar cálculos de entalpía en las reacciones a partir de las entalpías de enlace.**

Se denomina entalpía de (ruptura de) enlace a la energía necesaria para romper un mol de enlaces si el proceso se verifica a presión constante. Normalmente se tabulan en condiciones estándar.

Ley de Lavoisier- Laplace (1780).

"La cantidad de calor que se ha de suministrar a un compuesto para descomponerlo en sus elementos es igual al calor desprendido al formar el compuesto a partir de aquellos".

"El cambio térmico que acompaña a una reacción química en una dirección es de magnitud exactamente igual, pero de signo opuesto, al que va asociado con la misma reacción en sentido inverso"

Ley de Hess (1840) (Ley de la Suma Constante de Calores)

"El cambio térmico, a presión o volumen constante, de una reacción química, es el mismo, tanto si tiene lugar en una etapa como si se verifica en varias".

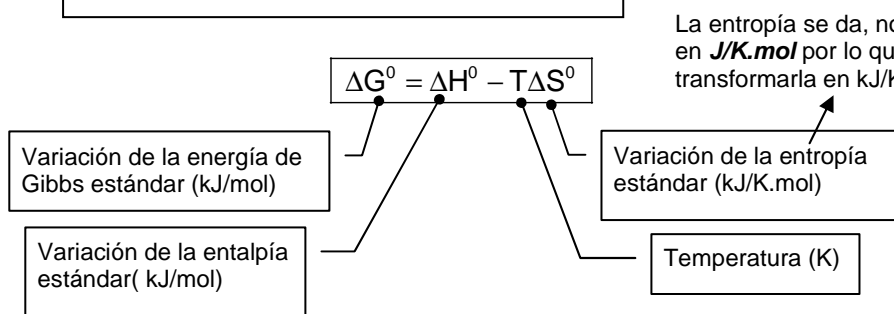
"Las ecuaciones termoquímicas se pueden sumar y restar como si fuesen ecuaciones algebraicas".

La ley de Hess puede ser utilizada para el cálculo de calores de reacción, ya que podemos combinar ecuaciones con variaciones de entalpía conocidas hasta llegar a la ecuación cuya variación de entalpía ignoramos, determinando de esta forma el dato desconocido.

Se considera que un proceso es espontáneo cuando, una vez iniciado, puede transcurrir por sí mismo sin aporte de energía desde el exterior.

- Que un proceso sea espontáneo no quiere decir que se verifique a velocidad apreciable.
- Que un proceso sea no espontáneo, no implica que sea irrealizable. Es factible, pero **debemos aportar energía desde el exterior durante todo el tiempo que dure el proceso.**

Para determinar la espontaneidad de una reacción química se define una nueva magnitud de estado, la energía de Gibbs (G)



La entropía se da, normalmente, en **J/K.mol** por lo que hay que transformarla en kJ/K.mol

Según la interpretación estadística de Boltzmann **la entropía (S) es una medida del desorden de un sistema. Cuanto más desordenado esté un sistema, mayor será su entropía; cuanto más ordenado, menor entropía.**

Para una reacción química:

Reactivos (mayor orden) → Productos (menor orden); $\Delta S = (S_{\text{Productos}} - S_{\text{Reactivos}}) < 0$

Reactivos (menor orden) → Productos (mayor orden); $\Delta S = (S_{\text{Productos}} - S_{\text{Reactivos}}) > 0$

Se puede demostrar que una reacción será espontánea si la variación de energía de Gibbs correspondiente al proceso es negativa. La reacción no será espontánea si la variación de energía de Gibbs correspondiente es positiva

Proceso espontáneo : $\Delta G < 0$
 Proceso no espontáneo : $\Delta G > 0$

De forma idéntica a cómo se procedía en la medida de las entalpías, **la energía estándar de Gibbs es nula para los elementos en su forma física más estable a 298 K y 1 atm.** Según esta convención **la energía estándar de Gibbs para un compuesto es igual a su energía de Gibbs estándar de formación.**

El cero de entropía se correspondería con lo que podríamos considerar un grado de desorden cero en la sustancia considerada, de ahí que **se considera nula la entropía de una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto.** Esta sugerencia para fijar el cero de entropía se debe a **Planck** (1912) y constituye el enunciado del **Tercer Principio de la Termodinámica.**

En la práctica se considera nula la entropía de una sustancia pura, en estado sólido, a 0 K.

Cuando la entropía de las sustancias se mide tomando como cero la del sólido puro a 0 K, se dice que la entropía está medida en condiciones estándar, y se nota como S^0

Signo de ΔH^0 y ΔS^0	Procesos para los que:		Signo de ΔG^0	Espontaneidad
Distinto signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 > 0$	No espontánea a cualquier T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$	Espontánea a cualquier T
Igual signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T alta	Espontánea al elevar T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T baja	Espontánea al bajar T