

# TERMODINÁMICA QUÍMICA.TERMOQUÍMICA

## 1.-INTRODUCCIÓN Á TERMODINÁMICA.SISTEMAS TERMODINÁMICOS. VARIABLES TERMODINÁMICAS.

A **termodinámica** é unha parte da física que acadou un desenvolvemento pleno no século XIX e investiga a **calor, o traballo, a enerxía** e os cambios enerxéticos que se producen nos estados dos sistemas obxecto de estudo.É unha ciencia **empírica**(dedución a partir da experiencia) e **macroscópica**(non se refire a partículas atómicas ou moleculares, senón o observable a simple vista, debido ao comportamento global dun gran número de partículas).

A **termoquímica** é unha parte da termodinámica que estuda os **intercambios enerxéticos nas reaccións químicas**.As veces o obxectivo dunha reacción é precisamente a obtención de enerxía, noutros casos non é así pero veremos que é necesario coñecer este dato para determinar se o proceso será ou non espontáneo e a evolución dun sistema en equilibrio.

**Sistemas termodinámicos:** parte do universo obxecto de estudio, os límites poden ser reais ou imaxinarios, por exemplo un matraz no que estamos realizando unha reacción química.Todo o que rodea ao sistema denomínase **arredores**, contorno ou ambiente.

O **universo** é o conxunto do sistema e os seus arredores.

### **Clasificación**

Os **sistemas** poden ser :

**Abertos:**Poden intercambiar materia e enerxía cos arredores.Por exemplo un matraz aberto no que fago unha reacción química.

**Pechados:**Poden intercambiar enerxía pero non materia.Ao matraz de antes poñémoslle un tapón de tal xeito que non pode saír materia.

**Illados:** Non poden intercambiar materia nin enerxía.A reacción anterior facémola no interior dun calorímetro.

Outra clasificación dos sistemas é:

**Sistemas homoxéneos :**Se todas as substancias que o forman están no mesmo estado de agregación .

Exemplo:  $\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

**Sistemas heteroxéneos:**Se as substancias que o compoñen están en dúas ou máis fases.

$\text{CaCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

### **Variables termodinámicas.Estado de un sistema.Funcións de estado.**

O estado dun sistema defínese mediante certas propiedades macroscópicas, chamadas **variables termodinámicas**.

Estas variables podémolas clasificar en :

**Intensivas:**Aquelas que non dependen da cantidade de materia do sistema.Por exemplo:presión, temperatura, densidade, concentración dun compoñente.

**Extensivas.** Aquelas que dependen da cantidade de materia. Por exemplo: masa, volume, enerxía.

Non é preciso coñecer os valores de todas as variables para determinar o estado dun sistema xa que están ligadas por relacións que se poden expresar mediante ecuacións ,**ecuacións de estado**., a ecuación de estado dos gases ideais : $P \cdot V = nRT$

**Funcións de estado.**Son variables que só dependen do estado inicial e final do sistema e non do proceso utilizado para chegar de un a outro.Son de moita importancia no estudio termodinámico dos sistemas :

Enerxía interna U

Entalpía H

Entropía S Enerxía libre de Gibbs G

Cando un sistema modifica unha ou varias variables de estado dicimos que sufriu unha **transformación ou proceso**, e moi común estudar procesos nos que algunha variable se mantén constante, por exemplo:

*Isotermos.* Procesos que ocorren a temperatura constante. *Isobáricos.* Ocorren a presión constante  
*Isocóricos.* A volume constante. *Adiabáticas.* Non se transfere calor entre o sistema e o entorno.

**Estado de equilibrio.** Dise que un sistema está en equilibrio desde o punto de vista da termodinámica :

Se a súa composición non varía co tempo ,*equilibrio químico.*

Se a temperatura é a mesma en todos os puntos,*equilibrio térmico.*

Atendendo ao estado de equilibrio as transformacións poden ser:

**Reversibles**, aquelas que ocorren a través dunha serie continua de estados de equilibrio , de tal xeito que o sentido pódese inverter en calquera intre , modificando infinitesimalmente algunha das variables.

**Irreversibles**, mentres dura a transformación, en algún momento ou en todo o proceso, o sistema non está en equilibrio. Non se pode inverter cunha pequena modificación das variables.

## 2.PRIMEIRO PRINCIPIO DA TERMODINÁMICA.

A finais do século XVIII a maioría dos científicos aceptaban a teoría do **calórico** que consideraba que a calor era un fluído sen masa que estaba contido na materia e podía pasar dun corpo a outro.

A mediados do século XIX estableceuse a equivalencia entre calor e traballo a partir da experiencia de Joule entre outros..Esto **eliminou** a teoría do calórico, a partir de entón considerouse que tanto a **calor** como o **traballo** son dúas formas de enerxía en tránsito, que poden converterse noutras formas de enerxía en tránsito, pero non algo que os corpos “teñen”.

Se queremos falar da enerxía que ten un sistema debemos empregar outra magnitude chamada enerxía interna.

**Enerxía interna( U).**..E a suma de todas as enerxías do sistema ( enerxía de vibración , de rotación, de translación, enerxía cinética, potencial.....).Depende da cantidade de materia do sistema polo que é unha magnitude extensiva.É unha función de estado, nunha reacción química só depende da natureza de reactivos e produtos, non das etapas polas que transcorre o proceso.

Soamente podemos determinar a variación de U durante o proceso  $\Delta U$  ,non valores absolutos de U.

**1º principio da termodinámica.** (Clausius 1848) é unha aplicación do principio de conservación da enerxía e di “ **a enerxía dun sistema máis a dos arredores consérvase**”.Se aumenta a enerxía no sistema , nos arredores debe diminuír.

Se consideramos o intercambio de enerxía só a través da calor e o traballo podemos enunciar así o primeiro principio:

***A variación de enerxía dun sistema é igual á suma da calor e o traballo que o sistema intercambia co seu entorno.***

$$\Delta U = Q + W$$



É necesario establecer un criterio de signos .

A IUPAC recomenda o seguinte:

Calor cedida polo sistema –

Calor absorbida polo sistema +

Traballo realizado polo sistema –

Traballo realizado polas forzas externas sobre o sistema +

Nun sistema illado non hai intercambio de enerxía co contorno, entón tamén se pode enunciar: ***a enerxía interna dun sistema illado permanece constante***  $\Delta U = 0$

**Traballo.** É unha forma de transferir enerxía entre un corpo e outro por medios mecánicos. O traballo é unha magnitude escalar.

Unha forza realiza un traballo se como consecuencia da mesma se produce un desprazamento,

$$\vec{W} = \vec{F} \cdot \Delta \vec{X} \quad \vec{W} = F \cdot \Delta X \cdot \cos \alpha \quad \Delta X \text{ é o desprazamento}$$

A súa unidade no S.I. é o Xulio(J) ( 1J=1N.m)

Na meirande parte da reaccións químicas existe un traballo de expansión (-)ou de compresión (+), polo xeral, en contra ou a favor dunha presión atmosférica constante.

Se supoñemos un gas pechado nun cilindro con émbolo móbil, o traballo de expansión será – (traballo feito polo sistema)



$$W = -F \cdot \Delta L \cdot \cos 0^\circ \quad W = -F \cdot \Delta L$$

Como a presión que exerce o gas sobre a superficie do émbolo  $P = F/S$

$F = P \cdot S$ , substituíndo

$$W = -P \cdot S \cdot \Delta L = -P \cdot \Delta V \quad \text{sendo } \Delta V \text{ é o volume encerrado no cilindro}$$

A súa unidade no S.I.  $\rightarrow 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 (\text{N}/\text{m}^2) \cdot \text{m} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ J}$

Outra unidade de traballo sería a atmósfera  $\times$  Litro (atm.L)

$$W = -P \cdot \Delta V$$

*O signo menos da ecuación débese ao convenio de signos sobre as enerxía transferidas entre o sistema e os arredores. Así o traballo de expansión [o que realiza un sistema (gas) ao aumentar o seu volume]  $\Delta V > 0$  é negativo e o de compresión  $\Delta V < 0$  é positivo*

O traballo non é unha función de estado, depende do camiño seguido (exemplo ,páx 77 libro de texto)

**Calor** é un mecanismo de transferencia de enerxía entre un sistema e o seu entorno que se atopan a diferente temperatura. Transfírese enerxía ata que os dous quedan a mesma temperatura , equilibrio térmico.

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T \quad \left( \text{Kg} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Kg} \cdot \text{K}} \right) \quad \Delta T \text{ é a variación de temperatura da o mesmo en}$$

$^\circ\text{C}$  ou en K (unha variación de  $2^\circ\text{C}$  de temperatura = variación de 2K de temperatura.)

Sendo a calor unha forma de enerxía, a unidade internacional de medida será o Xulio (J). Outra unidade de uso frecuente é a **caloría** (cal), calor necesaria para elevar á temperatura de 1 g de auga desde  $14,5$  a  $15,5$   $^\circ\text{C}$ . A relación entre a caloría e o Xulio é:  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$  e  $1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$ .

A **calor específica**  $c_e$  é a cantidade de calor que hai que subministrar á unidade de masa de substancia para que aumente  $1^\circ\text{C}$  a súa temperatura .A auga ten unha calor específica moi alta

$$C_e(\text{H}_2\text{O}) = 4180 \frac{\text{J}}{\text{kgK}} = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \quad (\text{K ou } ^\circ\text{C}) \quad // \quad C_e(\text{Al}) = 0,22 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \quad C_e(\text{Xeo}) = 2090 \text{ J/kgK}$$

*Nos cambios de estado ,a calor subministrada ou liberada, non se inverte en modificar a temperatura senón en romper as unións entre átomos ou moléculas ou en unir estas, neste caso a calor calcúlase coa fórmula: /  $Q = m \cdot L$  onde  $L$  é o calor latente característico de cada substancia e cun valor diferente dependendo do cambio de estado por exemplo calor latente de fusión do xeo(cantidade de calor que hai que subministrar a 1Kg de xeo para fundilo (a  $0^\circ\text{C}$ )*

$$L_{\text{fxeo}} = 334,4 \cdot 10^3 \text{ J/Kg} \quad L_{\text{vauga}} = 2257 \text{ KJ/Kg (calor latente de vaporización da auga)}$$

**Criterio de signos**

se  $\Delta T < 0$   $Q < 0$  , o sistema cede calor , proceso exotérmico

Se  $\Delta T > 0$   $Q > 0$  ,o sistema absorbe calor, proceso endotérmico

O **calorímetro** onde se leva a cabo o estudo do sistema tamén absorbe calor

$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t$ , para facer o cálculo acostumase dar como dato a capacidade **calorífica** do mesmo  $C = m \cdot c_e$  (J/K), cantidade de calor que debe absorber para aumentar un grado a súa temperatura  $Q = C \cdot \Delta t$   
Ou o **equivalente en auga do calorímetro** que é a masa de auga que absorbe a mesma cantidade de calor que o calorímetro e os seus accesorios ( $m_0$ ) :  $Q = m_0 c_{eH_2O} \cdot \Delta t$ .

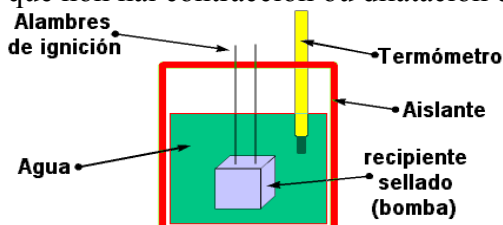
**O primeiro principio da termodinámica** permítenos polo tanto calcular a variación de enerxía interna dun sistema en forma de calor e en forma de traballo .

$$\Delta U = Q + W = Q - P \Delta V$$

### 3.-CALORES A REACCIÓN A VOLUME CONSTANTE E A PRESIÓN CONSTANTE.CONCEPTO DE ENTALPÍA.

No laboratorio e na vida real, as reaccións químicas pódense levar a cabo, seguindo dúas técnicas diferentes: a **volume constante** ou a **presión constante** (a fermentación do cava , a preparación dunha comida na pota a presión ocorren a volume constante pero a maioría dos procesos teñen lugar a presión constante, xa que nos laboratorios e na natureza os procesos acostuman a ser á presión atmosférica).

**Procesos a volume constante.** Procesos nos que non hai contracción ou dilatación do sistema, por exemplo



os realizados nunha **bomba calorimétrica**.

$$\Delta V = 0$$

Aplicando o 1º principio da termodinámica:

$$\Delta U = Q - P \Delta V \quad // \quad Q_v = \Delta U \quad \text{a calor intercambiada a volume constante coincide coa variación de enerxía interna.}$$

$$\Delta U < 0 \text{ proceso exotérmico} \quad \Delta U > 0 \text{ proceso endotérmico}$$

**Procesos a presión constante.**

Aplicando o primeiro principio:

$$\Delta U = Q_p - P \Delta V \quad // \quad Q_p = \Delta U + P \Delta V \quad // \quad Q_p = U - U_0 + P(V - V_0) \quad // \quad Q_p = U + PV - (U_0 + PV_0)$$

$H = U + PV$  introdúcese esta nova función de estado(só depende do punto inicial e final, non do camiño seguido), chamada entalpía, trátase dunha magnitude extensiva, e dicir depende da masa, as súas unidades máis habituais J/mol, kJ/mol.

$Q_p = H - H_0 \quad // \quad Q_p = \Delta H$  a calor intercambiada a presión constante é a variación da entalpía do proceso. Só podemos determinar a variación de entalpía dun proceso  $\Delta H$  non se pode saber o valor de H en cada estado.

$$\text{Se } \Delta H < 0 \text{ proceso exotérmico e se } \Delta H > 0 \text{ proceso endotérmico.}$$

$$\text{Resumindo : } Q_v = \Delta U \quad e \quad Q_p = \Delta H$$

## Relación entre a calor a presión constante e a calor a volume constante (entre $\Delta H$ e $\Delta U$ ).

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad Q_p = Q_v + P\Delta V$$

- En reaccións nas que todas as substancias que interveñen son *líquidos ou sólidos*, as variacións de volume son desprezables ( $\Delta V=0$ ), co que  $\Delta U=\Delta H$   $Q_p=Q_v$
- Se na reacción interveñen **gases**, as variacións de volume poden ser considerables. Supoñendo que os gases se comportan como ideais e que a temperatura ten un valor determinado:

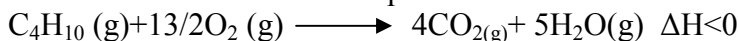
$$P\Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Para comparar a calor a presión constante e a volume constante fixámonos no *valor absoluto*, o signo indicaranos si se trata dunha calor cedida ou absorbida.

Por exemplo, se queremos saber si se desprende máis calor a presión constante ou a volume constante na combustión do butano:

Escribimos a ecuación termoquímica da reacción:



$$\Delta n = 4 + 5 - 13/2 = +1,5$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

- -  $\Delta U$  será un número negativo maior en valor absoluto que  $\Delta H$ , polo tanto desprenderase máis calor se este proceso se fai a volume constante que a presión constante.

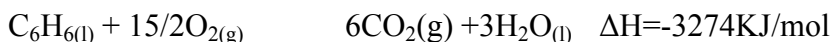
Na utilización desta expresión, débese ter en conta que os valores tabulados de  $\Delta H$  e  $\Delta U$  veñen dados en kJ, o que obriga a que o valor de  $R$  se tome como,  $8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/molK}$ .

**Ecuacións termoquímicas.** Son ecuacións químicas nas que ademais dos reactivos e produtos cos seus correspondentes coeficientes estequiométricos, tamén se indica o estado de agregación (sólido(s), líquido(l), gas(g), disolución acuosa(ac)) de cada substancia e a calor que absorbe ou se desprende (como sumando ou en forma de  $\Delta H$  ou  $\Delta U$ ). Se é en condicións estándar (25°C e 1atm)  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta U^\circ$ .

Por exemplo:



ou



As dúas ecuacións nos dan información da calor desprendida, pero ademais a segunda ecuación infórmanos de que esta calor se desprende cando o proceso o levamos a cabo a presión constante.

A variación de entalpía dun proceso acostuma a chamarse **entalpía de reacción**, aínda que en algúns procesos ten un nome especial:

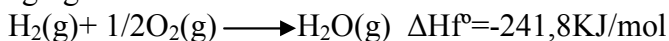
**Entalpía de combustión:** é a calor desprendida na combustión dun mol de substancia a presión constante.

**Entalpía de disociación:** é a enerxía necesaria para descompoñer, a presión constante, un mol de substancia en estado gas nos seus átomos constituíntes en estado gasoso. Sempre é positiva (de igual valor e de signo contrario a entalpía de enlace).

**Entalpías de cambios de estado (calores latentes de fusión ebulición.....)**

**Entalpía de disolución:** É a enerxía intercambiada a presión constante, cando se dissolve un mol de substancia.

**Entalpía normal de formación. ( $\Delta H_f^\circ$ )** dun composto, ou calor de formación é a variación de entalpía que ten lugar cando se forma un mol de composto a partir dos elementos que o constitúen no estado de agregación máis estable en condicións estándar.

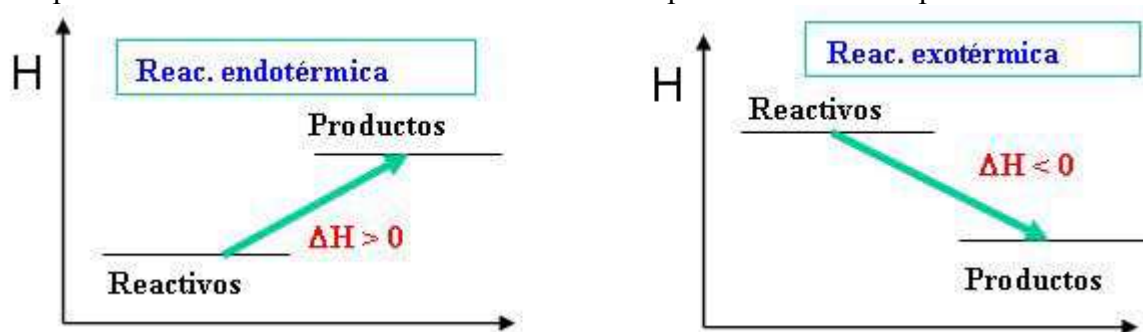


Estas entalpías están tabuladas.

| Sustancia              | $\Delta H_f$ (kJ/mol) | Sustancia                  | $\Delta H_f$ (kJ/mol) |
|------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| $\text{H}_2$ (g)       | 0                     | $\text{NO}$ (g)            | 90                    |
| $\text{I}_2$ (s)       | 0                     | $\text{H}_2\text{O}$ (l)   | -285                  |
| $\text{I}_2$ (g)       | 62                    | $\text{H}_2\text{O}$ (g)   | -241                  |
| $\text{O}_2$ (g)       | 0                     | $\text{CO}$ (g)            | -110                  |
| $\text{C}$ (s) grafito | 0                     | $\text{CO}_2$ (g)          | -393                  |
| $\text{HCl}$ (g)       | -92                   | $\text{CH}_4$ (g)          | -75                   |
| $\text{NH}_3$ (g)      | -46                   | $\text{C}_2\text{H}_6$ (g) | -85                   |

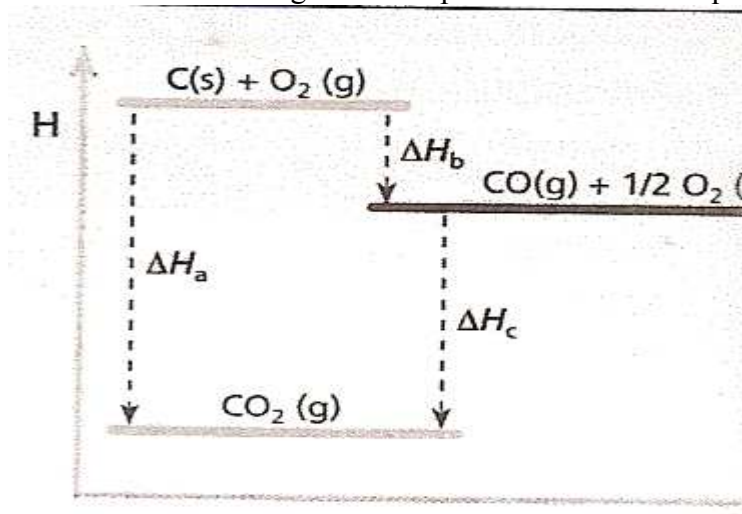
As entalpías correspondentes a todos os elementos químicos en estado puro, en condicións estándar ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298,15 \text{ K}$ ), son nulas.

**Diagramas entálpicos.** Ao ser a entalpía unha función de estado, podemos visualizar nunha reacción química o paso do estado inicial, reactivos ao estado final produtos mediante un diagrama entálpico, no que se representan sobre unha escala de enerxías as entalpías de reactivos e produtos.



**5.-LEI DE HESS.** Esta lei foi formulada por Hess, físico ruso en 1840. Posto que a entalpía é unha función de estado a súa variación só depende dos estados inicial e final e non do camiño seguido: *se unha reacción se pode expresar como combinación alxébrica doutras, a súa entalpía de reacción é igual á mesma combinación alxébrica das entalpías de reacción parciais.*

Se nos fixamos no diagrama entálpico anterior vemos que:



$\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c$ , se escribimos as ecuacións das tres reaccións vemos que a reacción a obtense como suma alxébrica das outras dúas, polo que podemos aplicar a lei de Hess para obter, unha das tres entalpías coñecendo as outras dúas. Escribe as ecuacións

Cando usamos a Lei de Hess no cálculo do  $\Delta H$  dunha reacción, debemos preparar as ecuacións proporcionadas de modo que a suma delas sexa a ecuación cuxa  $\Delta H$  estamos buscando. Para iso, usamos os seguintes procedementos:

- Sumando varias ecuacións, sumamos tamén os respectivos  $\Delta H$
- Invertendo a ecuación, invertimos tamén o signo de  $\Delta H$
- Multiplicando unha ecuación por un número calquera (diferente de cero), multiplícase tamén a  $\Delta H$ , polo mesmo número.
- O valor da variación de entalpía é proporcional á cantidade de reactivo utilizado e de produto obtido.

En xeral para unha reacción  $\therefore$ , podemos calcular a entalpía da reacción si coñecemos as entalpías de formación das substancias que participan nela.

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

## 6.-AS ENTALPÍAS DE ENLACE E A ENTALPÍA DE REACCIÓN.

As entalpías de enlace ou enerxías de enlace, (*enerxía que se necesita comunicar para romper un mol de enlaces*), permite calcular de forma aproximada a variación de entalpía dunha reacción.

Os valores das entalpías de enlace dependen do tipo de enlace considerado e están tabulados. Esta enerxía depende da molécula na que se atope, pola influencia dos átomos veciños, polo que os valores que aparecen na táboa son valores medios:

| ENLACE | ENERXÍA (KJ/MOL) | ENLACE | ENERXÍA (KJ/MOL) | ENLACE | ENERXÍA (KJ/MOL) |
|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|
| H-H    | 436              | C-N    | 285              | O-F    | 184              |
| C-H    | 415              | C-O    | 352              | F-F    | 155              |
| N-H    | 389              | C-F    | 481              | Cl-Cl  | 243              |
| O-H    | 460              | C-Cl   | 335              | Br-Br  | 192              |
| F-H    | 563              | C-Br   | 280              | I-I    | 151              |
| Cl-H   | 431              | C-I    | 213              | S-S    | 213              |
| Br-H   | 366              | N-N    | 159              | C=C    | 611              |
| I-H    | 299              | N-F    | 272              | C=O    | 730              |
| Si-H   | 293              | N-Cl   | 192              | C=N    | 615              |
| S-H    | 339              | O-O    | 142              | C=S    | 477              |
| C-C    | 347              | O-Si   | 368              | O=O    | 494              |
| N=N    | 418              | C≡N    | 887              | C≡C    | 830              |

Como en toda reacción química rómpense enlaces nos reactivos (subministrando enerxía) e fórmanse enlaces nos produtos (desprendendo enerxía), pódese calcular a entalpía da reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H^\circ(\text{enlaces rotos}) - \sum n \Delta H^\circ(\text{enlaces formados}))$$

## 6.-ESPONTANEIDADE DOS PROCESOS QUÍMICOS. ENTROPÍA.

Un proceso **espontáneo** é aquel que ten lugar sen intervención exterior.

- Cando se deixa un líquido nun recipiente aberto, o líquido evapórase espontaneamente cara á atmosfera. O proceso contrario, condensación do vapor disperso na atmosfera para xerar o líquido inicial.

- Na combustión do butano obtense dióxido de carbono e auga e despréndese enerxía en forma de calor, pero non se pode obter butano utilizando a reacción inversa, xa que non é espontánea.

Que un proceso sexa espontáneo *non quiere decir que teña que ocorrer instantaneamente*, un proceso pode ser espontáneo é moi lento, pero se non fose espontáneo non ocorrería nunca.

A termodinámica permítenos coñecer se un proceso será ou non espontáneo, mentres que para coñecer a súa velocidade temos que facer un estudio cinético do mesmo (cinética química, outra parte da química).

Ata agora neste tema só falamos de enerxía, pero este factor (entalpía, ou enerxía interna), só, non nos permite saber se un proceso será espontáneo ou non, xa que a pesar de que **o favorable** dende o punto de vista enerxético é **desprender enerxía**, hai procesos exotérmicos que non ocorren de forma espontánea a unha temperatura determinada e endotérmicos que si o fan.

E necesario coñecer unha nova función de estado para determinar a espontaneidade dunha reacción, a **entropía (S)**.

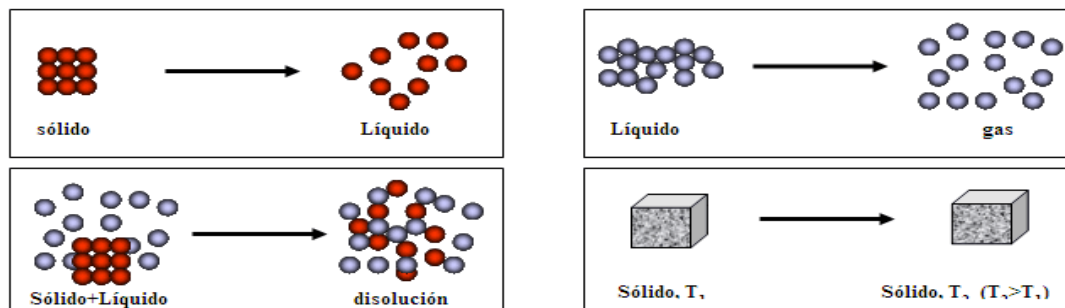
## 2º Principio da termodinámica. A entropía.

Hai unha propiedade macroscópica definida para un sistema que se chama entropía, que é unha magnitude extensiva e función de estado.

A **entropía** é unha medida do **desorde dun sistema**, canto maior é o desorde maior é a entropía.

Un gas é un sistema altamente desordenado, que ten unha entropía elevada, polo contrario, un cristal é un sistema moito máis ordenado. As súas moléculas, átomos ou ións, so poden vibrar nas súas posicións na rede cristalina.

- ✓ A semellante masa molecular, os gases teñen maior entropía que os líquidos e estes que os sólidos.
- ✓ A entropía dun gas diminúe cando se dissolve nun líquido ou nun sólido.
- ✓ Dous gases separados teñen menor entropía que a súa mestura.
- ✓ Se un composto formado por moléculas de peso molecular alto se disocia en moléculas máis pequenas aumenta a entropía.
- ✓ Canto máis débiles os enlaces maior a entropía.



Desde un punto de vista cuantitativo podemos calcular a entropía:

*Nun proceso reversible*

$\Delta S_{rev} = \frac{Q_{reversible}}{T}$  onde  $Q_{reversible}$  é a calor intercambiada nese proceso e  $T$  é a temperatura absoluta, as unidades (J/mol.K)

$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l)$  a calor latente de fusión = 5994 J/mol  $\Delta S = \frac{5994 J/mol}{273 K} = 21,96 J/molK$

*Se o proceso é irreversible.*

$$\Delta S_{irrev} > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

Se consideramos un sistema illado (non intercambia nin materia nin enerxía co contorno), a calor intercambiada é nula  $Q=0$ . Substituíndo nas ecuacións anteriores obtemos que:

$\Delta S=0$  se o proceso é reversible

$\Delta S>0$  se o proceso é irreversible

Como o universo é un sistema illado no que de forma natural se producen continuamente procesos irreversibles, podemos dicir que a entropía do Universo crecerá constantemente co tempo ata chegar a

denominada de "morte térmica", onde a entropía tería alcanzado o seu valor máximo, non sendo posible, xa logo, ningunha transformación físico química..

**O 2º principio da Termodinámica** pódese enunciar: *nun proceso reversible a entropía do Universo permanece constante, pero se o proceso é irreversible a entropía do universo aumenta.* O feito da entropía do Universo tenda ao aumento non impide que non poida diminuír localmente, xa que a entropía dun sistema pode diminuír se aumenta a do seu contorno.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{arredores}} > 0$$

**3º principio da termodinámica.** O terceiro principio da termodinámica afirma que o cero absoluto non pode alcanzarse, por ningún procedemento que conste dun número finito de pasos. É posible acercarse indefinidamente ao cero absoluto, pero nunca se pode chegar a el. No cero absoluto o sistema ten a mínima enerxía (cinética máis potencial) posible.

Nun sólido cristalino, a medida que descende a temperatura as partículas que forman o cristal móvense máis a modo. Ao chegaren ó cero absoluto (-273°C) 0K, segundo a teoría cinético- molecular as partículas carecería de enerxía cinética, ocupando lugares fixos e inmóbiles na rede cristalina. A esta temperatura, un cristal perfecto ten entropía cero.

Segundo o 3º principio "a entropía dos cristais perfectos de todos os elementos e compostos puros no cero absoluto é cero"

Por enriba desta temperatura todas as substancias terán entropía maior que cero (+).

Polo tanto a diferenza das outras funcións de estado, entalpía e enerxía interna nas que so se podía coñecer a súa variación  $\Delta H$  e  $\Delta U$  para a entropía si que se coñecen os valores absolutos, pois establecece segundo o terceiro principio un valor cero con respecto o cal determinálos.

Os valores das entropías molares estándar están tabulados:

| SÓLIDOS                         | $S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ | LIQUIDOS                         | $S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ | GASES                         | $S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ |
|---------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| C(diamante)                     | 2,43                                        | Hg                               | 76,1                                        | He                            | 125,9                                       |
| C(grafito)                      | 5,73                                        | Br <sub>2</sub>                  | 152,3                                       | H <sub>2</sub>                | 130,6                                       |
| S(rómbico)                      | 31,9                                        | H <sub>2</sub> O                 | 70,0                                        | Cl <sub>2</sub>               | 223,0                                       |
| Si                              | 18,9                                        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    | 109,6                                       | O <sub>2</sub>                | 205,0                                       |
| Al                              | 28,3                                        | CS <sub>2</sub>                  | 113,0                                       | N <sub>2</sub>                | 191,5                                       |
| Ag                              | 42,7                                        | BCl <sub>3</sub>                 | 209,2                                       | CO                            | 197,9                                       |
| Na                              | 51,1                                        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 156,9                                       | HCl                           | 186,7                                       |
| CaO                             | 39,7                                        | HNO <sub>3</sub>                 | 155,6                                       | NH <sub>3</sub>               | 192,5                                       |
| SiO <sub>2</sub>                | 41,8                                        | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>   | 261,2                                       | CH <sub>4</sub>               | 184,1                                       |
| NaCl                            | 72,5                                        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 295,9                                       | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 203,2                                       |
| MgCl <sub>2</sub>               | 89,5                                        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | 172,8                                       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 229,7                                       |
| CaCO <sub>3</sub>               | 92,9                                        | CH <sub>3</sub> OH               | 126,8                                       | H <sub>2</sub> O              | 188,7                                       |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 136,0                                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 160,7                                       | SO <sub>2</sub>               | 248,5                                       |
| BaCO <sub>3</sub>               | 112,1                                       | CH <sub>3</sub> COOH             | 128,9                                       | H <sub>2</sub> S              | 205,4                                       |
| AgNO <sub>3</sub>               | 140,9                                       | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | 159,8                                       | CO <sub>2</sub>               | 213,8                                       |
| CuSO <sub>4</sub>               | 113,4                                       | CCl <sub>4</sub>                 | 201,7                                       | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 304,2                                       |
| ZnSO <sub>4</sub>               | 124,7                                       |                                  | 216,3                                       | NO <sub>2</sub>               | 240,0                                       |

**Para calcular a variación de entropía nunha reacción química:**

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum n S^\circ_{\text{productos}} - \sum n S^\circ_{\text{reactivos}}$$

## 7.-ESPONTANEIDADE DAS REACCIONS QUÍMICAS. ENERXÍA LIBRE DE GIBBS.

Para determinar se un proceso é espontáneo ou non hai que ter en conta dous factores:

- **O factor entálpico.** Os sistemas tenden a un mínimo de enerxía, polo que nos procesos a presión constante  $\Delta H < 0$  favorece a espontaneidade.
- **O factor entrópico.** Os sistemas tenden a un aumento de desorde ou entropía, polo que  $\Delta S > 0$  favorece a espontaneidade.

Para considerar conxuntamente os dous factores, defínese unha nova función de estado que os engloba, a **enerxía libre de Gibbs, G**.

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

$\Delta G$  é a máxima cantidade de enerxía que se pode converter en traballo útil a P e T constantes (calquera forma de enerxía se pode converter en calor, pero a calor non se pode converter por enteiro noutra forma de enerxía).

$T\Delta S$  é a enerxía calorífica que non se transforma en traballo útil.

Se o proceso é espontáneo e irreversible :  $\Delta S > \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T \cdot \Delta S > \Delta H \Rightarrow \Delta G < 0$

Se o proceso é reversible:  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T \Delta S = \Delta H \Rightarrow \Delta G = 0$

Nunca será posible un proceso espontáneo no que aumente a enerxía libre de Gibbs. A medida que un proceso evoluciona vai diminuíndo a enerxía libre de Gibbs ata que se fai cero (acada o equilibrio), nos procesos irreversibles cando se acada o equilibrio non queda nada dos reactivos, o proceso ocorre totalmente nun único sentido, nos procesos reversibles, hai reactivos e produtos.

Resumindo, a partir da enerxía libre de Gibbs podemos saber:

$\Delta G < 0$  proceso espontáneo

$\Delta G > 0$  proceso non espontáneo

$\Delta G = 0$  o sistema está en equilibrio.

Podémonos atopar coas seguintes situacións:

$\Delta H < 0$   $\Delta S > 0$  proceso espontáneo  $\Delta G (-)$

$\Delta H < 0$   $\Delta S < 0$  se  $|\Delta H| > |T \Delta S|$   $\Delta (-)$  proceso espontáneo, os procesos exotérmicos favorecen ao diminuír a temperatura.

$\Delta H > 0$   $\Delta S > 0$  se  $|\Delta H| < |T \Delta S|$  será espontáneo

$\Delta H > 0$   $\Delta S < 0$  non será espontáneo

**Factores que hacen negativo a  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$**

**$\Delta H < 0$  (reacción exotérmica)**

**$\Delta S > 0$  (incremento del desorden del sistema)**

**T, la temperatura expresada en grados K**

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$                                                                                              | ejemplo                                             |
|------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| +          | +          | <b><math>&lt; 0</math> a T elevadas</b><br>Si T es baja $\Rightarrow$ la reacción inversa es espontánea | $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$         |
| +          | -          | <b><math>&gt; 0</math></b><br>A cualquier T, la reacción inversa es espontánea                          | $3 O_{2(g)} \rightarrow 2 O_{3(g)}$                 |
| -          | +          | <b><math>&lt; 0</math> es espontánea a cualquier T</b>                                                  | $2 H_2O_{2(l)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$ |
| -          | -          | <b><math>&lt; 0</math> a T bajas</b><br>Si T es alta $\Rightarrow$ la reacción inversa es espontánea    | $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(s)}$    |

A enerxía libre é unha función de estado (calor a presión constante convertible en traballo), é unha parte da entalpía, a convertible en traballo útil, polo tanto tamén as enerxías libres de Gibbs de formación están tabuladas, podemos aplicar a lei de Hess para calcular  $\Delta G$  combinando alxebricamente as reaccións para obter a reacción buscada e se nos dan como datos entalpías de formación:

$$\Delta G^{\circ} r = \sum n_p \Delta G^{\circ}_f (\text{produtos}) - \sum n_r \Delta G^{\circ}_f (\text{reactivos})$$

