

TEMA 3

TERMOQUÍMICA

DEFINICIÓN DE TERMIQUÍMICA

É a parte da química que se encarga do estudo do intercambio enerxético dun sistema químico co exterior.

Hai sistemas químicos que evolucionan de reactivos a produtos desprendendo enerxía. Son reaccións **exotérmicas**. Outros sistemas químicos evolucionan de reactivos a produtos precisando enerxía, son reaccións **endotérmicas**.

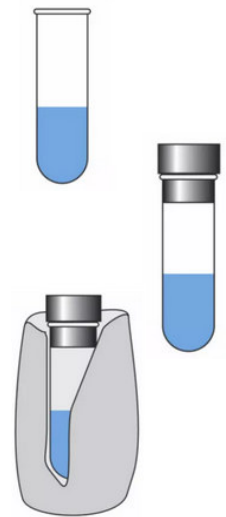
CONCEPTOS BÁSICOS

Sistemas: parte pequena do universo que se somete a un estudo. Tomaremos o sistema como substancias químicas. O resto denomínase entorno.

- **Sistema aberto:** intercambia materia e enerxía co entorno. Exemplo a combustión de gases nunha refinaría.

- **Sistema pechado:** non intercambia materia, pero si enerxía, a súa masa permanece constante. Exemplo recipiente pechado con paredes non illantes.

- **Sistema illado:** non intercambia nin materia nin enerxía. Exemplo termo que cerra hermeticamente e mantén a temperatura.



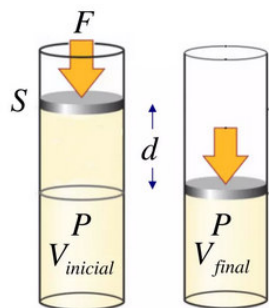
O proceso termodinámico segundo o modo no que se produce:

- **Proceso reversible:** realízase a través de múltiples estados de equilibrio, calquera pequeno cambio nalgunha das condicións pode facer que o sistema evolucione no sentido contrario. (O chocolate ao quentalo fúndese, pero se o arrefriamos o chocolate fundido, volve a solidificar.)
- **Proceso irreversible:** é o que se produce nun único sentido. (Ó quentar un ovo fritímolo, non é posible recuperar o ovo crú ao arrefriar)

Ás veces ao realizar os procesos mantense constante algunha variable

- **Proceso isotérmico:** non varía a temperatura.
 - **Proceso isocórico:** non varía o volume.
 - **Proceso isobárico:** non varía a presión.
 - **Proceso adiabático:** non se intercambia calor co ambiente.
-
- **Enerxía** é unha propiedade do sistema que expresa a súa capacidade de realizar un traballo.

- **Traballo** cantidade de enerxía requirida para que un sistema produza desprazamento dun corpo unha determinada distancia, realízase traballo cando se despraza un corpo unha distancia d pola acción dunha forza F .



$$W = -p\Delta V$$

Os sólidos e os líquidos non experimentan case expansión. Por iso, cando se leva a cabo unha transformación mantendo o estado de agregación, o incremento do volume é practicamente nulo, polo que o traballo realizado é depreciable.

- **Calor:** cantidade de enerxía intercambiada entre o sistema e o medio debido ao cambio de temperatura. Transfírese calor entre dous corpos cando se poñen en contacto con temperaturas diferentes, o corpo emisor de calor está a temperatura máis alta e o receptor a máis baixa. Como consecuencia desta transferencia o sistema emisor arrefría (diminúe a súa temperatura) e o receptor quenta (aumenta a súa temperatura), excepto nos cambios de fase, onde a temperatura mantense constante. Microscopicamente a temperatura é unha medida da axitación atómica e molecular.

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$$



Q_A : calor recibido por A

$$Q_A = -Q_B$$

Q_B = calor cedido por B

$Q > 0$ O sistema **recibe** calor

$Q < 0$ O sistema **perde** calor

$$m_A c_A (T_{A2} - T_{A1}) = -m_B c_B (T_{B2} - T_{B1})$$

- **Enerxía interna (U)** é a suma de todas as enerxías das partículas que compoñen o sistema (enerxía electrónica, nuclear, de rotación, de vibración ...). Nunha reacción química hai un reagrupamento de átomos dos reactivos para formar produtos, rómpense enlaces e fórmanse outros novos. A variación da enerxía interna durante as reaccións químicas só depende da natureza dos reactivos e dos produtos, non das etapas polas que transcorre o proceso, entón a enerxía interna é unha **función de estado**. O seu valor absoluto é descoñecido e só podemos calcular as súas variacións entre dous estados.

PRIMEIRO PRINCIPIO DA TERMODINÁMICA

Cando un sistema termodinámico se atopa nun estado, ten unha determinada cantidade de **enerxía interna**. Ao sufrir un cambio, a súa enerxía interna pode aumentar ou diminuír.

A **enerxía interna dun sistema é a suma das enerxías de todas as partículas que o forman**. É imposible saber con exactitude a enerxía interna dun sistema, pero pódese saber o que varía nun proceso.

Primeiro principio da termodinámica. *A enerxía dun sistema máis a dos arredores consérvase.* Tamén se pode enunciar de outra forma, *cando un sistema evoluciona dende un estado inicial a outro final, a variación da súa enerxía interna, ΔU , coincide coa suma da calor; Q , e o traballo, W , que intercambia nesa transformación.*

$$\Delta U = Q + W$$

O sistema **absorbe calor** ou **recibe traballo** do entorno



Aumenta a enerxía interna U
(enerxía total que almacena o sistema)

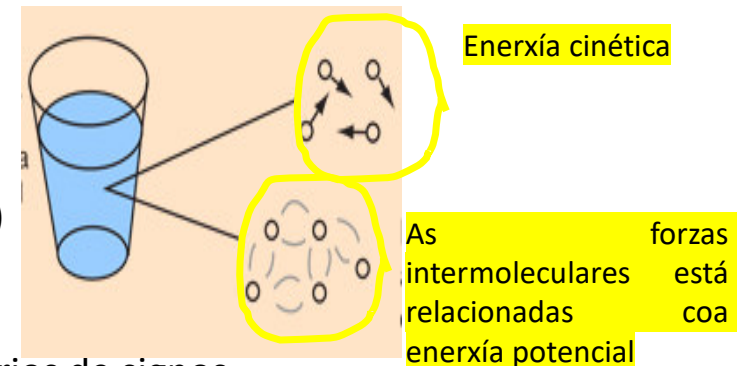
O sistema **cede calor** ou **realiza traballo** co entorno



Diminúe a enerxía interna U

Exercicio

Nun proceso, un sistema recibe 300 J de calor e realiza un traballo de expansión de 200 J. Que cambio de experimenta a súa enerxía interna?



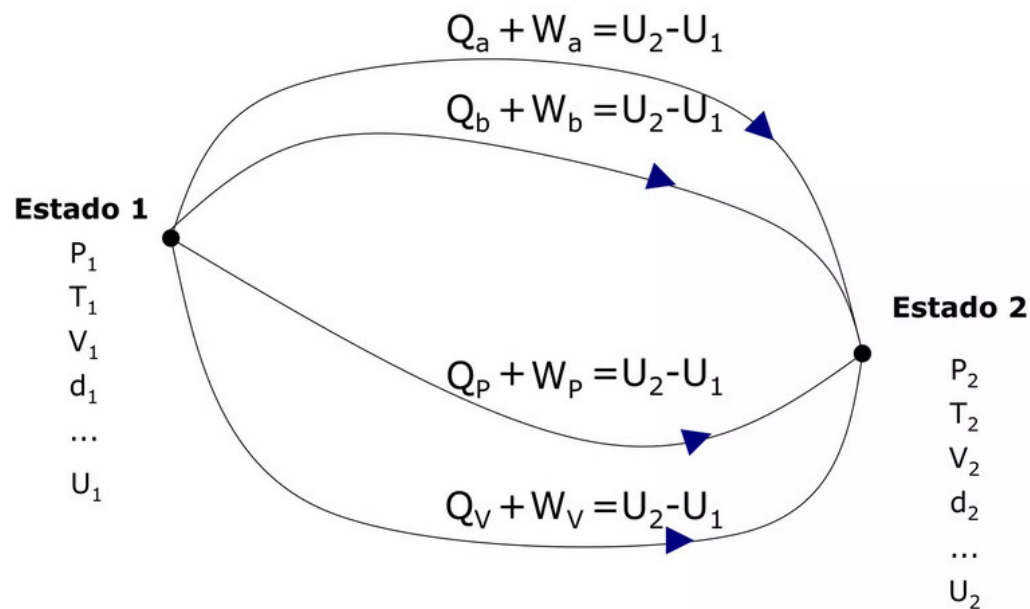
Criterios de signos

Considérase **positivo**:

- A calor que recibe o sistema dende o entorno.
- O traballo que o entorno realiza sobre o sistema.

Considérase **negativo**:

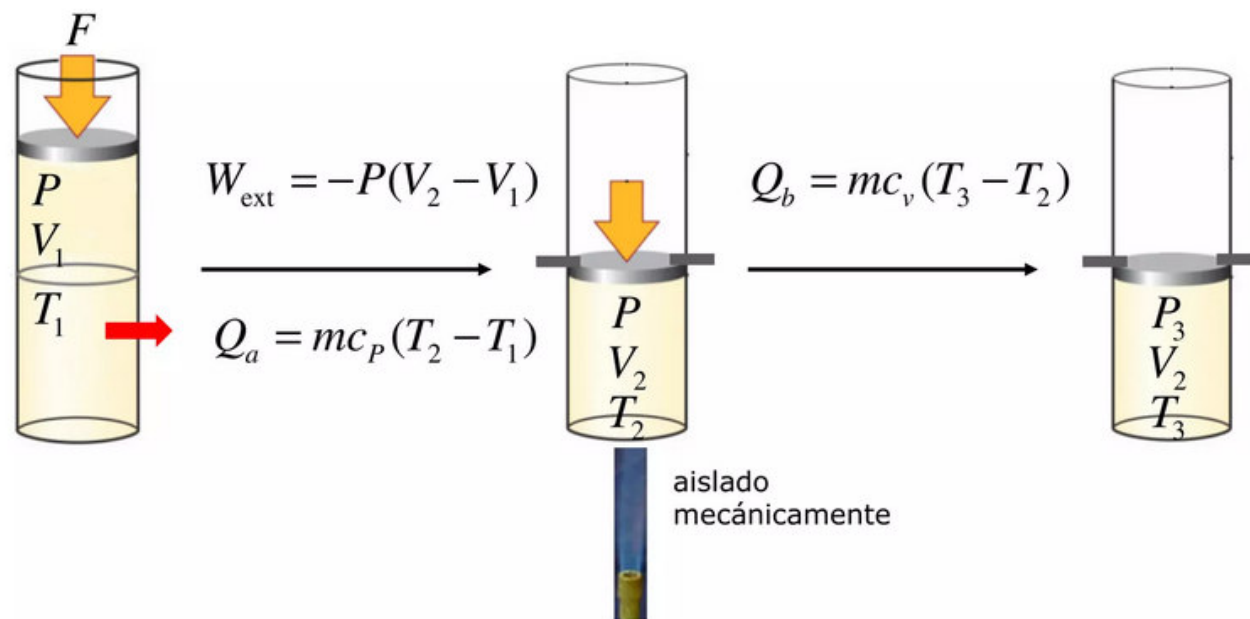
- A calor que desprende o sistema ao entorno.
- O traballo que realiza o sistema sobre o entorno.



Función de estado é unha variable dun sistema cuxo valor depende exclusivamente do estado termodinámico dos sistema, non depende do camiño seguido. Temperatura, presión, enerxía interna ...

A calor e o traballo non son funcións de estado, xa que non son propiedades dun sistema. Un sistema ten temperatura ou presión, pero non ten calor nin traballo.

A calor e o traballo son formas nas que se transfere enerxía dun sistema a outro e os seus valores dependen do proceso polo que se transfiren.



$$U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = \Delta U = Q_a + Q_b + W_{\text{ext}}$$

APLICACIÓNS DO PRIMEIRO PRINCIPIO DA TERMODINÁMICA A ALGÚNS PROCESOS

Proceso	Característica	ΔU
Isotérmico	Temperatura constante	$\Delta U = 0$
Isocórico	$V = \text{constante}$ ($W = 0$)	$\Delta U = Q_v$
Isobárico	$P = \text{constante}$ ($W = -p\Delta V$)	$\Delta U = Q_p - p\Delta V$
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta U = W$

Calor.- Cantidade de enerxía intercambiada entre o sistema e o medio en virtude do cambio de temperatura.

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$$

Traballo.- Cantidade de enerxía requirida para que un sistema produza desprazamento dun corpo unha determinada distancia.

$$W = -p\Delta V$$


$$Q_p = \Delta H$$

A calor intercambiada a presión constante é igual á variación de entalpía que experimenta o sistema.

Exercicios

1. Un gas que ocupa un volume de 2,1 L, expándese a temperatura constante ata ocupar un volume de 3,5 L. Calcular o traballo realizado polo gas cando se expande contra unha presión externa de 1,2 atm.

2. Ao vaporizarse 1 mol de auga líquida, á temperatura de ebulición e a 1 atm de presión, absórbense 9,7 kcal. Calcular: a) O traballo que realiza o sistema sobre a atmosfera que o rodea, sabendo que o volume de 1 mol de auga líquida, a 373 K, é 0,019 L, e supoñendo que o vapor de auga se comporta como un gas ideal. b) A variación de entalpía e a variación de enerxía interna do proceso. (a)-3096 J; b) 40546 J; 37450 J)

Olo coas unidades, todo debe estar en unidades do SI.

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

REACCIÓNS QUÍMICAS A PRESIÓN CONSTANTE. A ENTALPÍA

A entalpía é unha magnitude física, con unidades de enerxía que se define como: $H = U + p.V$

Variación de entalpía a presión constante:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V = Q_p + W + p \Delta V = Q_p - p \Delta V + p \Delta V = Q_p$$

$\Delta U = Q + W \quad p = \text{cte} \rightarrow W = - p \Delta V$

Nun proceso a presión constante, a variación de entalpía do sistema é igual á enerxía intercambiada mediante calor.

RELACIÓN ENTRE ΔH (Q_p) E ΔU (Q_v)

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

- Para gases

Aplicando a ecuación dos gases ideais: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Se p e T son constantes cumprirase para os estados iniciais e finais: $p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \\ Q_p &= Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T\end{aligned}$$

- Para sólidos e líquidos

En reaccións de sólidos e líquidos a presión e o volume practicamente non varía a transformación

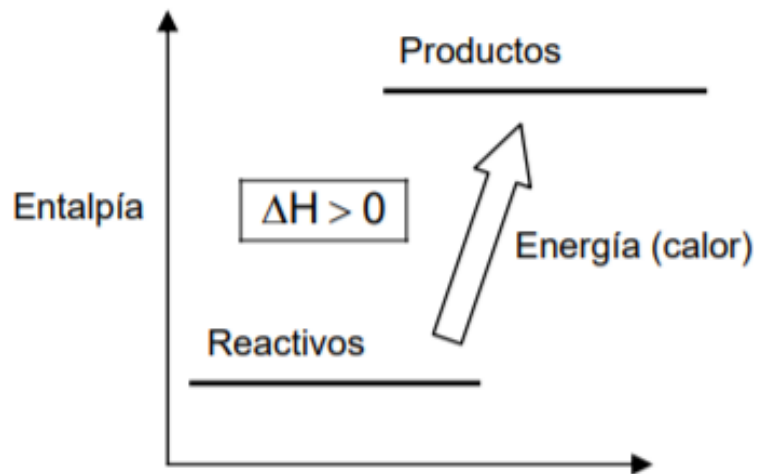
$$\begin{aligned}Q_v &\cong Q_p \\ \Delta U &\cong \Delta H\end{aligned}$$

Exercicio.

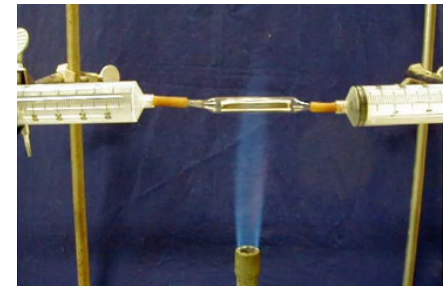
1. Determinar a variación de enerxía interna para o proceso de combustión de 1 mol de propano a 25 °C e 1 atm, se a variación de entalpía nestas condicións, vale – 2219.8 KJ.
2. Ao queimar 4,70 g de benceno líquido nunha bomba calorimétrica (a volume constante) e a 25 °C, desprendéndose 196,5 kJ. Calcular a calor de combustión do benceno a presión constante.
3. Para a reacción de combustión do butano: $2\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{g}) + 13 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 8\text{CO}_2 (\text{g}) + 10 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\Delta H < 0$. Indicar de forma razoada se, a mesma temperatura, a calor desprendida a presión constante é igual, maior ou menor que a calor desprendida a volume constante.

DIAGRAMAS ENTÁLPICOS

PROCESO ENDOTÉRMICO



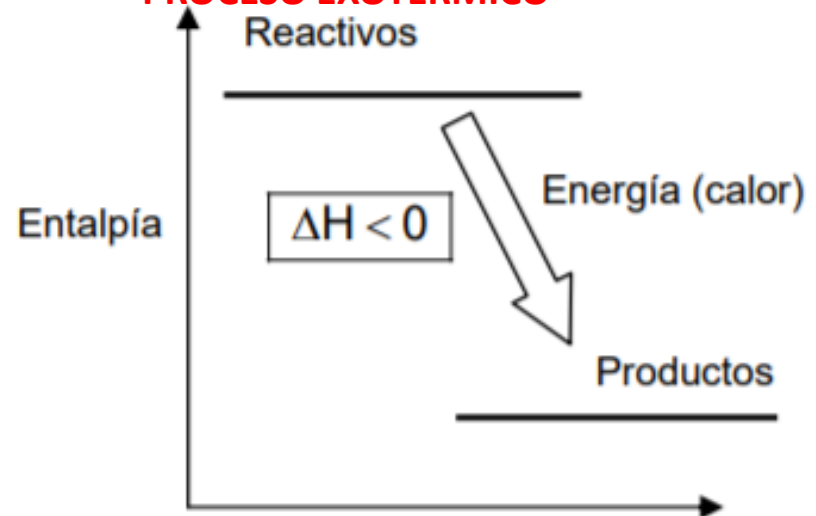
A entalpía dos produtos é maior que a entalpía dos reactivos. Cando o sistema cambia de reactivos a produtos, **absorbe enerxía**.



A entalpía dos produtos é inferior que a entalpía dos reactivos. Cando o sistema cambia de reactivos a produtos, **desprende enerxía**.



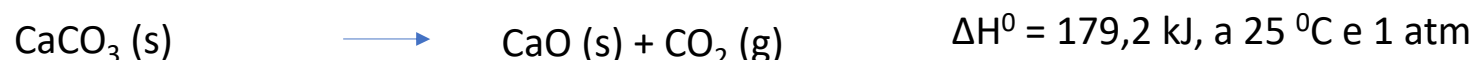
PROCESO EXOTÉRMICO



ECUACIÓN TERMOQUÍMICA

Unha **ecuación termoquímica** é unha ecuación química que **indica**, ademais, a **calor que intervéñ no proceso**. Hai que precisar as condicións de presión e temperatura ás que se realiza a medición. Como a maior parte das reaccións se realiza a presión constante, a calor exprésase como variación de entalpía.

- Se ao pasar de reactivos a produtos o sistema **cede calor**, o proceso denomínase **exotérmico** $\Delta H < 0$.
- Se ao pasar de reactivos a produtos o sistema **absorbe calor**, o proceso denomínase **endotérmico** $\Delta H > 0$.



A **entalpía** é unha magnitude **extensiva**, é dicir, **o seu valor depende da cantidade de materia**.



A **entalpía** é unha **función de estado**, si se escribe a ecuación termoquímica do **proceso inverso**, a **entalpía terá signo oposto**.



ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN

A entalpía normal ou estándar de formación dun composto, ΔH^0_f , é a variación de entalpía que ten lugar cando se forma 1 mol de composto a partir dos elementos que o constitúen, no estado de agregación máis estable en condicións estándar.

Asígnaselle o valor cero aos elementos no seu estado máis normal en condicións estándar.

Táboa 1 páx 34

Táboa 3.1 páx 139

As entalpías normais de formación son útiles para poder calcular entalpías de reacción.

$$\Delta H^0_r = \sum n \cdot \Delta H^0_f(\text{produtos}) - \sum n \cdot \Delta H^0_f(\text{reactivos})$$

ENTALPÍA ESTÁNDAR

É o incremento entálpico dunha reacción na cal, tanto reactivos como produtos están en condicións estándar ($p = 1$ atm; $T = 298$ K e concentración 1 M). Exprésase como ΔH^0 , dependerá de como estea axustada a reacción.

Así por exemplo, a ΔH^0 da reacción $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ é o dobre que o de $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

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 (rómbo)	Azufre rómbo	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

1. O gas propano, C₃H₈, arde dando CO₂ (g) e H₂O(l). Determinar a variación da entalpía desta reacción de combustión a partir das entalpías de formación das substancias. (-2219,2 kJ)

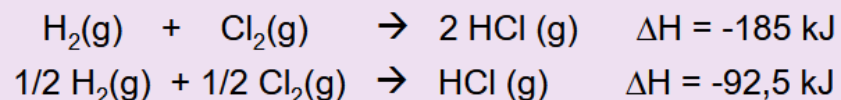
2. A partir da entalpía de formación da auga e da auga osixenada determinar a variación de entalpía do proceso no que a auga osixenada se descompón en auga e osíxeno. (-98 kJ/mol)

3. O etanol, C₂H₅OH(l) arde producindo CO₂ (g) e H₂O (l). Determinar a variación de entalpía de combustión do etanol. (-1366,7 kJ/mol)

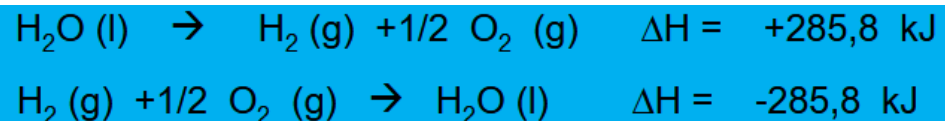
LEI DE HESS

O valor de ΔH para unha reacción que se realiza a unha temperatura e unha presión dada establecidas é sempre o mesmo e independentemente de que a reacción ocorra en un ou varios pasos. A entalpía é unha función de estado, polo tanto, se unha ecuación química se pode expresar como combinación lineal de outras, poderase calcular o ΔH da reacción global combinando os ΔH de cada unha das reaccións.

O valor de ΔH é directamente proporcional á cantidade de reactivo ou produto.

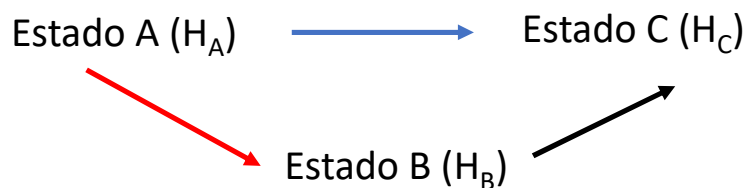


O valor de ΔH para dúas reaccións inversas son iguais en magnitude, pero de signo oposto.



Lei de Hess

Cando un proceso se pode realizar directamente ou a través dun conxunto de pasos, a variación de entalpía do proceso directo coincide coa suma das variacións de entalpía dos pasos que, en conxunto, dan o proceso global.

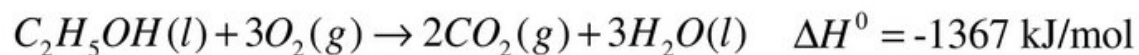


$$\Delta H_{(A \rightarrow C)} = \Delta H_{(A \rightarrow B)} + \Delta H_{(B \rightarrow C)}$$

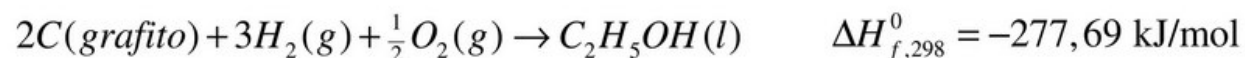
Páxina 59 exercicios 27, 28, 29

Páxina 160 exercicios 5, 6, 8

- **Entalpía de combustión:** incremento de entalpía nunha reacción de combustión, que é unha reacción de oxidación completa con osíxeno, en compostos orgánicos de C, H e O, os produtos obtidos son CO₂ (g) e H₂O (l).



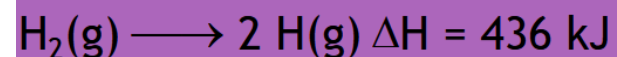
- **Entalpía de formación:** reacción de síntese dun composto a partir dos seus elementos nas súas formas termodinámicas máis estables.



ENERXÍA DE ENLACE

É a enerxía necesaria para romper un enlace dun mol de enlaces en estado gasoso.

No caso de moléculas diatómicas é igual que a enerxía de disociación



En toda a reacción química rómpense enlaces nos reactivos (subministrando enerxía) e fórmanse enlaces nos produtos (desprendendo enerxía), polo tanto a entalpía dunha reacción poderase calcular empregando a expresión:

$$\Delta H_r = \sum n \cdot \Delta H^0 (\text{enlaces rotos}) - \sum n \cdot \Delta H^0 (\text{enlaces formados})$$

$\Delta H_r > 0$	→	Os enlaces que hai que romper son máis fortes que os que se forman	→	Reacción endotérmica
$\Delta H_r < 0$	→	Os enlaces que hai que romper son máis débiles que os que se forman	→	Reacción exotérmica

Páxina 37 táboa 2

Páxina 143 táboa 3.2

Páxina 60 exercicios 35 e 36

Páxina 162 exercicio 19 e
páxina 163 exercicio 20

CÁLCULO DA VARIACIÓN DA ENTALPÍA

☞ Determinación experimental

Lévase a cabo a reacción química a presión constante e mídese o calor que intercambia co entorno. Para asegurarse que se contabiliza o calor do proceso sen perdas trabállase cun calorímetro.

A calor cedida na reacción absórben a auga e o calorímetro, que pasa a ter outra temperatura que se pode medir, coñecida esta variación de temperatura, ΔT , poderemos calcular a calor de reacción:

$$Q \text{ (cedida)} = - Q \text{ (absorbida)} = -(Q \text{ auga} + Q \text{ calorímetro})$$

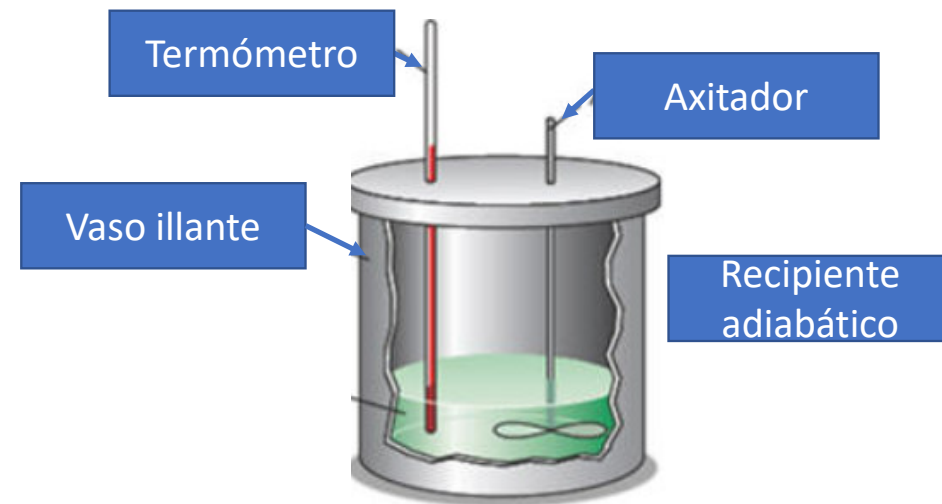
$$Q = -(m \cdot C_e \cdot \Delta T + C \cdot \Delta T)$$

C_e : calor específico da auga. (1 cal/g·°C // 4180 J/Kg·K)

C : capacidade calorífica do calorímetro, é unha constante propia de cada calorímetro.

En ocasións, non se dispón do dato da capacidade calorífica, pero coñécese o seu equivalente en auga, m_e , que sería a masa de auga que absorbería ou cedería a mesma cantidade de calor que o calorímetro con todos os seus accesorios.

$$Q = -(m \cdot C_e \cdot \Delta T + m_e \cdot C_e \cdot \Delta T) = -(m + m_e) \cdot C_e \cdot \Delta T$$



1. Quérese determinar a entalpía do proceso dun composto iónico AB. Indica o procedemento que se debe seguir e o material que se debe utilizar. Se ao disolver 0,2 moles de devandita substancia en 500 mL de auga prodúcese un incremento de temperatura de 2 °C, cal é o valor de ΔH , para devandito proceso de disolución? Datos: $C_e(\text{disolución}) = C_e(\text{auga}) = 4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$; densidade da auga = 1g/mL; masa da disolución = masa de auga. (Sol – 20900 J/mol)
2. Describe o proceso para calcular no laboratorio a calor de disolución do NaOH (s) na auga. Fai o cálculo da calor de disolución (a P e T do laboratorio) supoñendo unha masa de hidróxido de sodio de 1,8 g que se disolven en 400 mL, nun calorímetro que ten un equivalente en auga de 12 g. O incremento da temperatura foi de 1,2 °C. (Sol -43 KJ/mol)

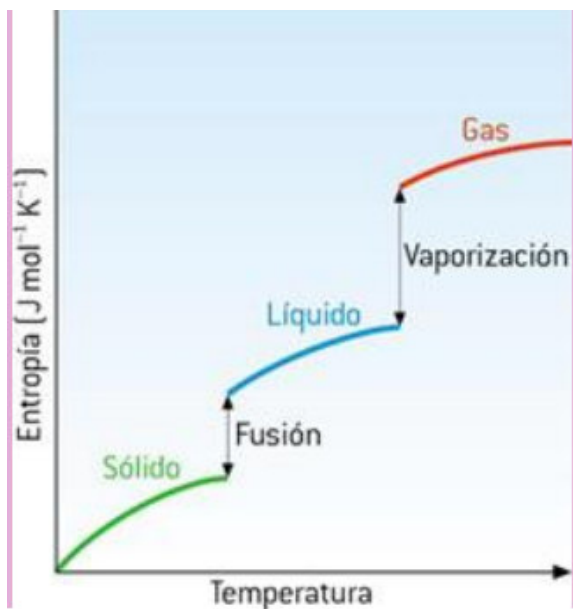
Páxina 61 exercicio 38

Páxina 163 exercicio 24

SEGUNDO PRINCIPIO DA TERMODINÁMICA.CONCEPTO DE ENTROPÍA

A entropía S , é unha magnitude que mide o grao de desorde dun sistema físico ou químico, segundo isto o aumento da entropía produce un aumento do desorde. É unha función de estado, a súa variación en calquera transformación só depende dos estados inicial e final.

S^0 representa a entropía estándar dunha substancia a 1 atm.



A entropía dun gas é moito maior que a dun líquido e esta é maior que a dun sólido.

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$

Entropía

A entropía, S , é unha nova magnitude que mide o grao de desorde dun sistema. Canto maior é o desorde, maior é a entropía.

Variacións da entropía nalgúns procesos fisicoquímicos

- **Cambios de estado de agregación**

$$S_{\text{(sólido)}} < S_{\text{(líquido)}} < S_{\text{(gas)}}$$

- **Mestura de gases**, a entropía dunha mestura de gases é maior que a dos gases por separado.

$$S_{\text{(mestura de gases)}} > S_{\text{(A)}} + S_{\text{(B)}}$$

- **Aumento de temperatura**, a entropía dunha substancia aumenta coa temperatura.

$$\text{Se } T_2 > T_1 \rightarrow S(T_2) > S(T_1)$$

- **Disolución dun sólido nun líquido**, nestes procesos aumenta a entropía.

$$S_{\text{disolución}} > S_{\text{sóluto}} + S_{\text{disolvente}}$$

- **Reaccións químicas**, nos casos nos que aparecen gases a partir de reaccións en fases máis condensadas, prevese un aumento da entropía $\Delta S > 0$. Pola contra, en transformacións dun gas nun sólido ou líquido cumprírase que $\Delta S < 0$.

- Canto maior é o número de átomos ou ións que forman unha especie química maior é a súa entropía.

CÁLCULO DA ENTROPÍA DUNHA REACCIÓN

$$\Delta S_r = \sum n \cdot S_{\text{productos}} - \sum n \cdot S_{\text{reactivos}}$$

Páxina 43 táboa 3

Páxina 150 táboa 3.3

Para saber de forma cualitativa se a entropía aumenta ou diminúe deberase ter en conta:

- Se o número de moles de gas aumenta, a entropía aumenta.
- Se o número de moles de produtos é considerablemente maior que o dos reactivos, e non interveñen gases, a entropía do sistema aumenta.
- Se a variación de número de moles de substancias non gasosas non é significativa, e se atopan no mesmo estado de agregación, non se pode predicir de forma cualitativa se aumenta ou diminúe a entropía.

Páxina 61 exercicios 40 e 41.

Páxina 163 exercicios 25 e 26.

Cálculo da entropía

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n \cdot S^{\circ}(\text{produtos}) - \sum n \cdot S^{\circ}(\text{reactivos})$$

Sustancia	S° J/(mol·K)	Sustancia	S° J/(mol·K)
H(g)	114,6	HF(g)	173,8
H ₂ (g)	130,7	HCl(g)	186,9
O ₂ (g)	205,0	HBr(g)	198,7
O ₃ (g)	237,6	HI(g)	206,6
Cl ₂ (g)	222,9	H ₂ S(g)	205,8
Br ₂ (g)	245,2	NO(g)	210,8
Br ₂ (l)	152,3	NO ₂ (g)	240,1
I ₂ (g)	260,6	CaO(s)	39,7
I ₂ (s)	116,7	CaCO ₃ (s)	92,9
N ₂ (g)	191,5	CH ₄ (g)	186,3
H ₂ O(g)	188,8	C ₂ H ₂ (g)	200,9
H ₂ O(l)	69,9	C ₂ H ₄ (g)	219,4
H ₂ O ₂ (l)	109,6	C ₂ H ₆ (g)	229,2
CO(g)	197,9	C ₃ H ₈ (g)	270,3
CO ₂ (g)	213,6	C ₆ H ₆ (g)	269,2
NH ₃ (g)	192,5	C ₆ H ₆ (l)	173,4

1. Analiza cal dos seguintes procesos supoñen un aumento da entropía.

- a) Evaporar alcohol
- b) Queimarse un monte
- c) Obter xeo
- d) Aromatizar con incenso

2. Sen facer cálculo, predicir o signo da variación da entropía. Despois comprobar as predicións cos datos da táboa.

- a) $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- b) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$
- c) $\text{I}_2(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s})$

ESPONTANEIDADE DAS REACCIÓNS QUÍMICAS.ENERXÍA LIBRE DE GIBBS

Os procesos espontáneos son aqueles que unha vez comezados , son capaces de continuar sen intervención de axentes exteriores.

A **enerxía libre de Gibbs** permite avaliar a espontaneidade dun proceso. Como é unha función de estado só depende dos estados inicial e final do sistema e pódese obter da seguinte forma:

Se $\Delta G < 0$ a reacción é espontánea

Se $\Delta G > 0$ a reacción non é espontánea

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

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

$$\Delta G^0_r = \sum n \cdot \Delta G^0 (\text{produtos}) - \sum n \cdot \Delta G^0 (\text{reactivos})$$

Páxina 45 táboa 4

Páxina 155 táboa 3.4

Páxina 61 exercicio 42, 44, 45, 47

Páxina 164 exercicios 29, 31, 32, 34

Esponaneidade das reaccións químicas

O estudo de procesos espontáneos na natureza, permítenos observar que poden transcorrer:

- Cunha diminución de entalpía, $\Delta H < 0$. Por exemplo, reaccións de combustión
- Cun aumento do desorde, $\Delta S > 0$. Por exemplo, no proceso de disolución dunha sal.
- Modificando a temperatura. Así a auga líquida conxélase de forma espontánea se a temperatura é inferior a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a $p = 1\text{ atm}$)

Polo tanto pódese concluír que na espontaneidade inflúen as magnitudes ΔH , ΔS e T .

Defínese unha nova magnitude termodinámica para coñecer se un proceso é espontáneo, esta é a enerxía libre de Gibbs. Esta é unha función de estado e non se pode coñecer o seu valor absoluto, só as variacións nun proceso.

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

$\Delta G < 0$ Proceso espontáneo

$\Delta G > 0$ Proceso non espontáneo

$\Delta G = 0$. Equilibrio

Aplicacións do criterio de Gibbs de espontaneidade

ΔH	ΔS	ΔG	Resultado	Exemplo
-	+	-	Os dous factores ΔH e ΔS son favorables; o proceso é espontáneo a calquera temperatura.	$2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$
+	-	+	Os dous factores ΔH e ΔS son desfavorables; o proceso non é espontáneo a ningunha temperatura	$3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}_3 (\text{g})$
-	-	+ ou -	O factor ΔH é favorable, mentres que ΔS é desfavorable, a espontaneidade dependerá da temperatura, estará favorecido por temperaturas baixas.	$\text{NO} (\text{g}) + 1/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2 (\text{g})$
+	+	+ ou -	O factor ΔS é favorable, mentres que ΔH é desfavorable, a espontaneidade dependerá da temperatura, estará favorecido por temperaturas altas.	$2\text{HgO} (\text{s}) \rightarrow 2 \text{Hg} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$

$$\Delta G^0_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta G_f^0(\text{produtos}) - \sum n \cdot \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$