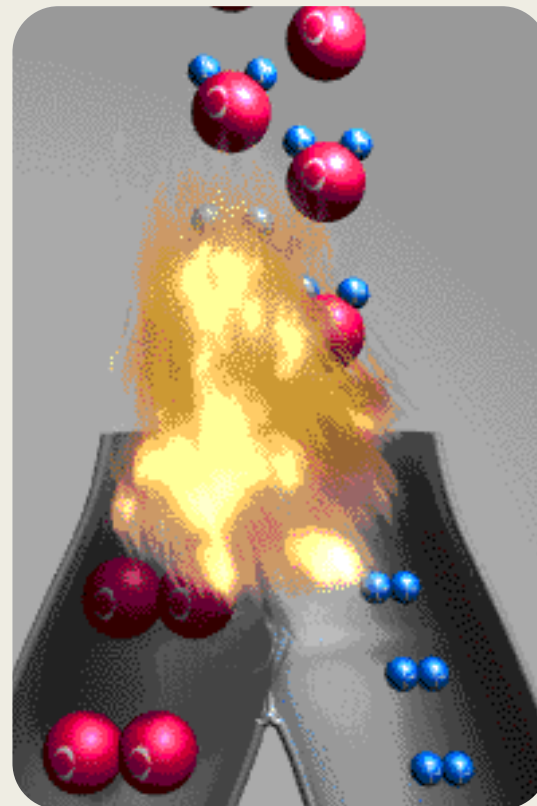


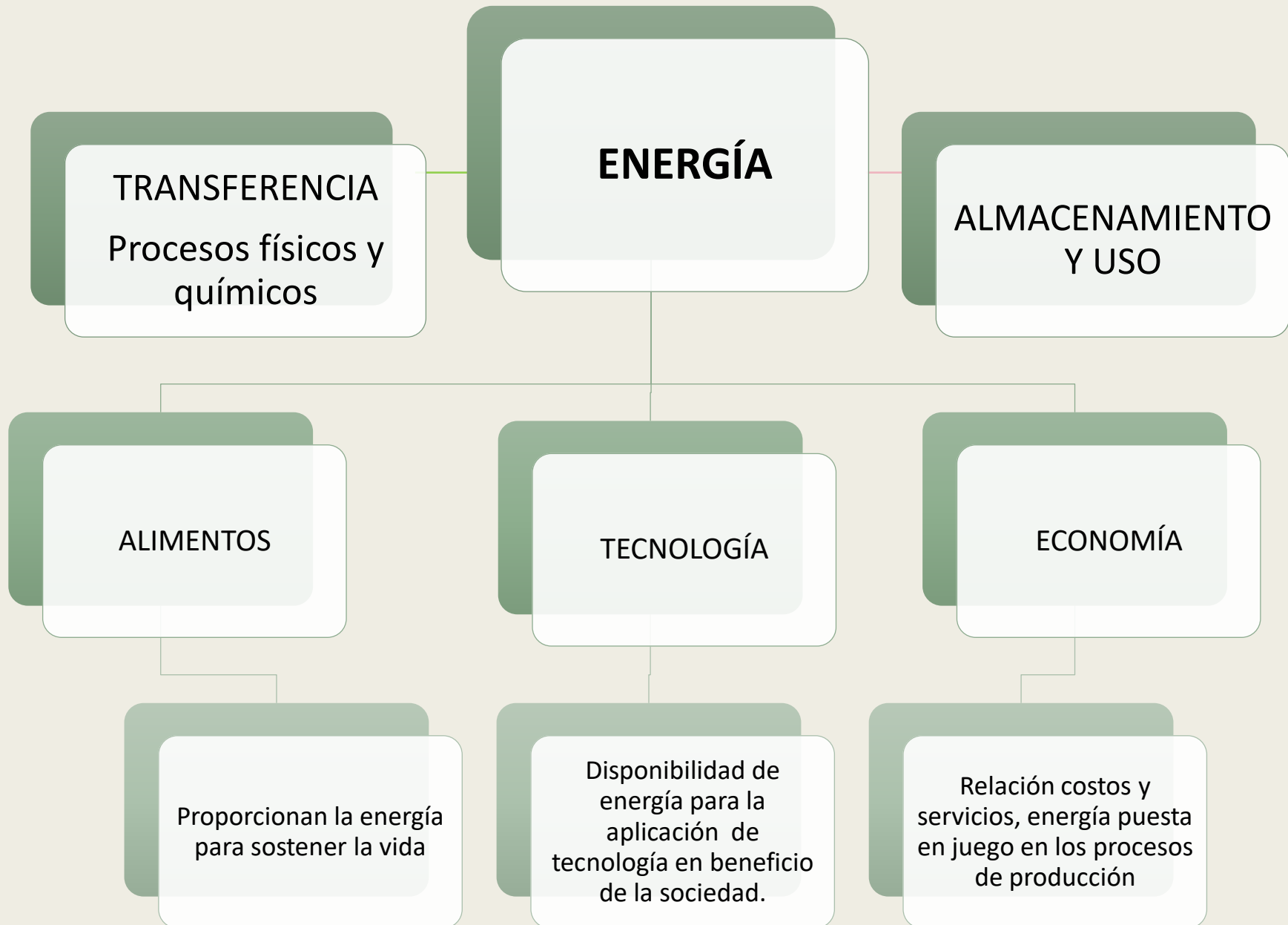
# TERMOQUÍMICA

**QUÍMICA GENERAL**  
**QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA**

FACULTAD DE INGENIERÍA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

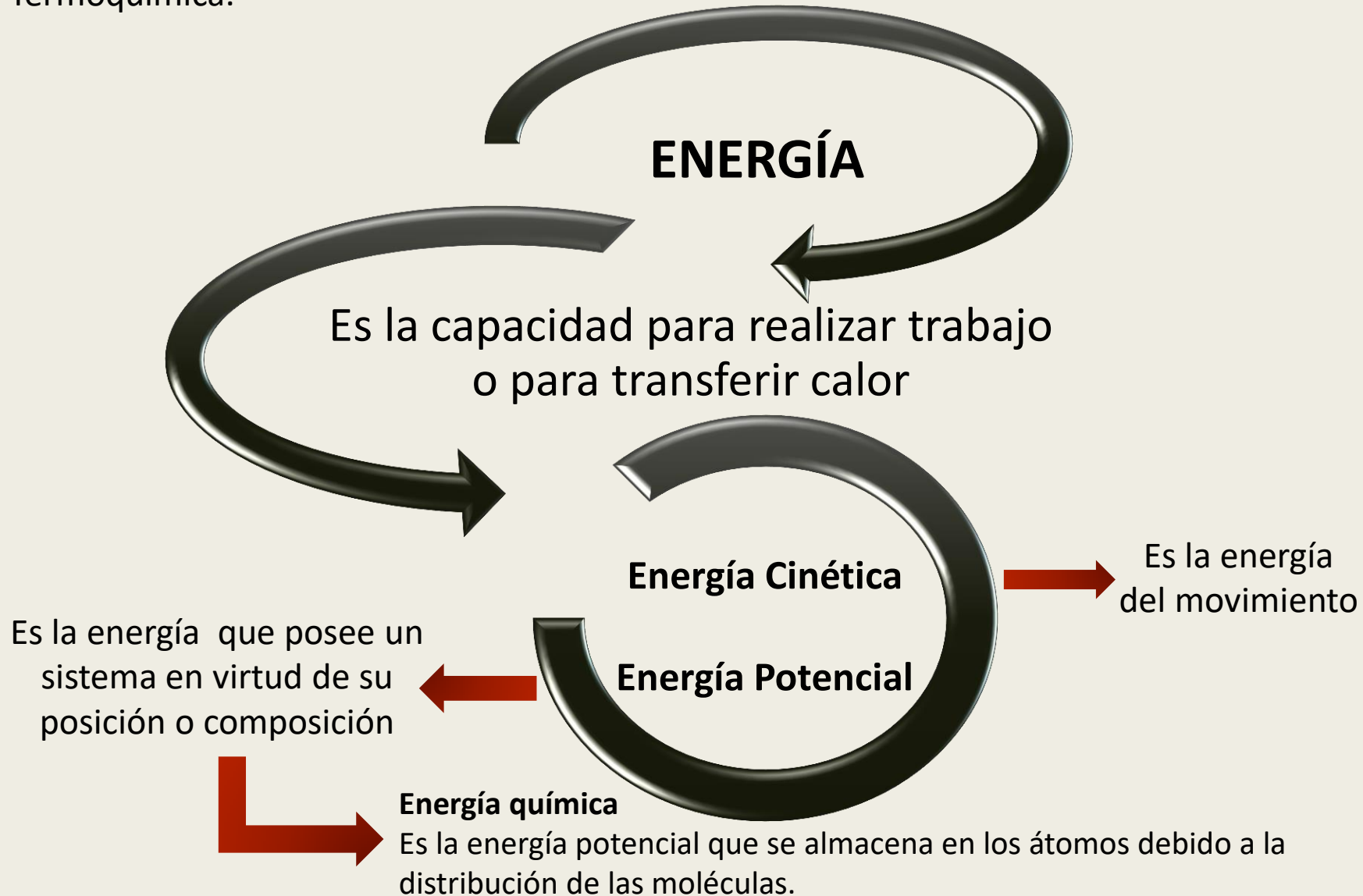


Dra. Graciela Valente



# TERMODINÁMICA QUÍMICA

Estudia los cambios de **energía** que acompañan a los procesos **físicos** y **químicos**. Como en estos procesos generalmente interviene el calor, se los estudia bajo el concepto de Termoquímica.



# PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La energía interna de un sistema aislado es constante

En la primera Ley de la Termodinámica se compendian algunas ideas importantes acerca de la energía.

- La cantidad combinada de materia y energía en el universo es constante.

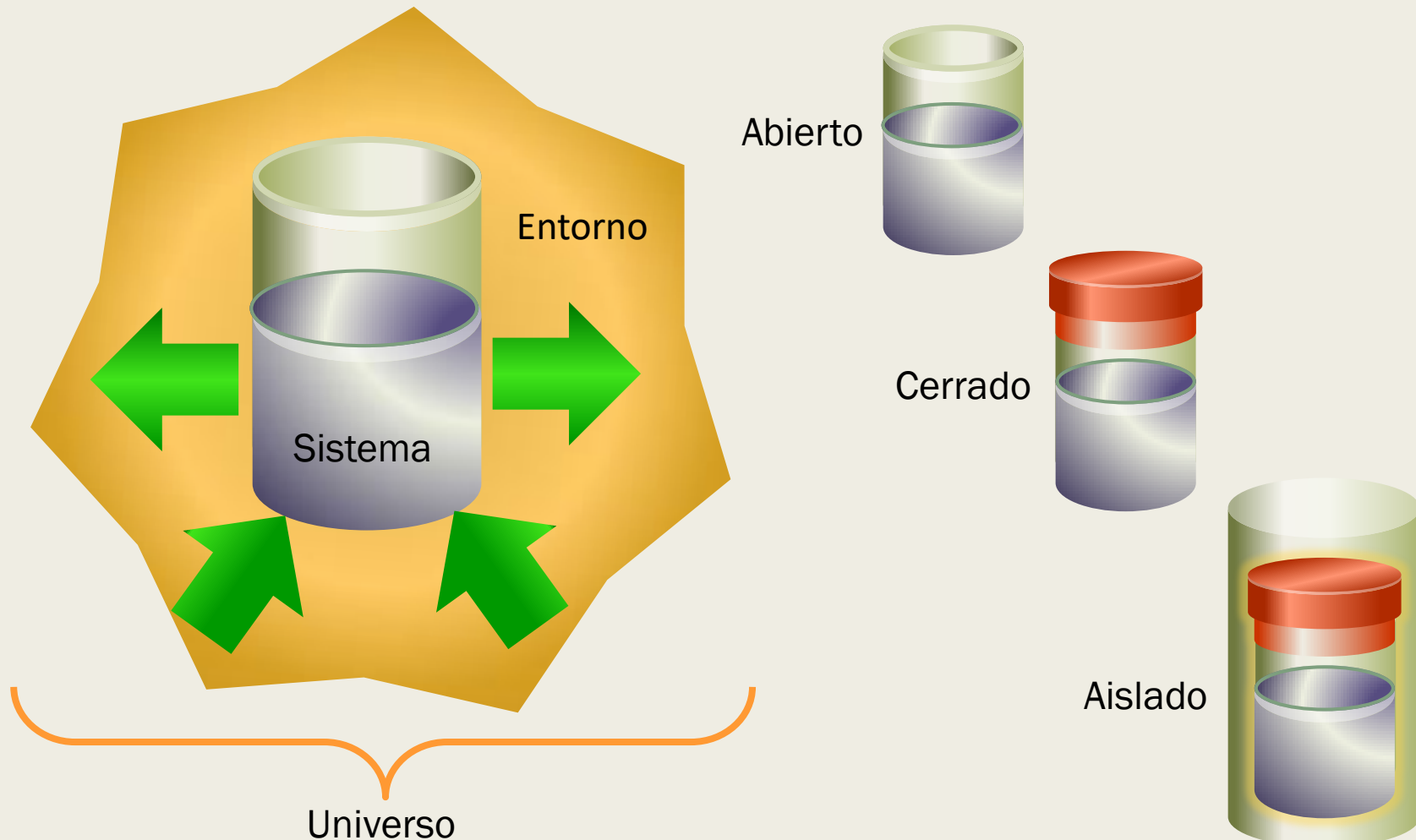


La ley de la conservación de la energía es sólo otra forma de enunciar la Primera Ley de la Termodinámica.

- La energía no puede ser creada ni destruida en ningún proceso. Se puede transformar en otras formas de energía o se puede convertir en materia bajo condiciones especiales como las reacciones nucleares.

# TÉRMINOS IMPORTANTES EN LA TERMODINÁMICA

Las sustancias que intervienen en los cambios químicos y físicos que se están estudiando reciben el nombre de **sistema**. Todo lo que rodea al sistema constituye su **entorno** o **alrededores**. El **universo** es el sistema más su entorno. El sistema puede considerarse parte del universo bajo estudio. La primera ley de la termodinámica enuncia que la energía no puede crearse ni destruirse, sólo se transfiere entre el sistema y sus alrededores.



El **estado termodinámico estándar de un sistema** se define mediante una serie de condiciones que especifican por completo todas las propiedades del sistema.

Esta serie comprende a la temperatura, presión, composición (identidad y número de moles de cada componente) y estado físico (gas, líquido o sólido) de cada parte del sistema.

Una vez que el estado se ha especificado, las demás propiedades, tanto físicas como químicas, quedan establecidas.

Propiedades tales como la P, V, T y n son **funciones de estado**. El valor de una función de estado sólo depende del estado del sistema y no del camino por el cual el sistema llegó a ese estado. Un **cambio** de una función de estado describe una diferencia entre el estado final y el estado inicial del sistema, independientemente del proceso o trayectoria por la cual ocurre el cambio.

En termodinámica, el uso más importante de una función de estado es la descripción de los cambios, la diferencia entre cualquier magnitud, por ejemplo X, se describe como:

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

Toda propiedad de un sistema que sólo dependa de los valores de sus funciones de estado, es una función de estado. Toda propiedad que resulte de la combinación entre funciones de estado también es una función de estado.

## CAMBIOS DE ENTALPÍA

La cantidad de calor que se transfiere a o sale de un sistema cuando está experimentado un cambio químico o físico *a presión constante*, ***qp***, se define como *cambio de entalpía*, ***ΔH***, del proceso.

El cambio de entalpía es igual a la entalpía o *contenido de calor*, ***H***, de las sustancias que se producen, *productos*, menos la entalpía de las sustancias que se consumen, *reactivos*.

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

$$\Delta H = H_{productos} - H_{reactivos}$$

Es imposible conocer la entalpía absoluta de un sistema, sin embargo, ***la entalpía es una función de estado***, donde solo interesan los estados inicial y final del sistema. El cambio de entalpía, entonces, puede ser medido en numerosos procesos.

# CALORIMETRÍA

## CALORIMETRÍA

Técnica experimental por la cual pueden ser determinados los cambios de entalpía asociados a un proceso químico o físico. Se basa en la observación del cambio de temperatura cuando se absorbe o se libera energía en forma de calor.

## CALOR (q)

EL calor es la transferencia de energía como resultado de una diferencia de temperatura. Se mide en Joule. Una unidad muy usada es la caloría, cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua en 1 °C.  
 $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

## CALORÍMETRO

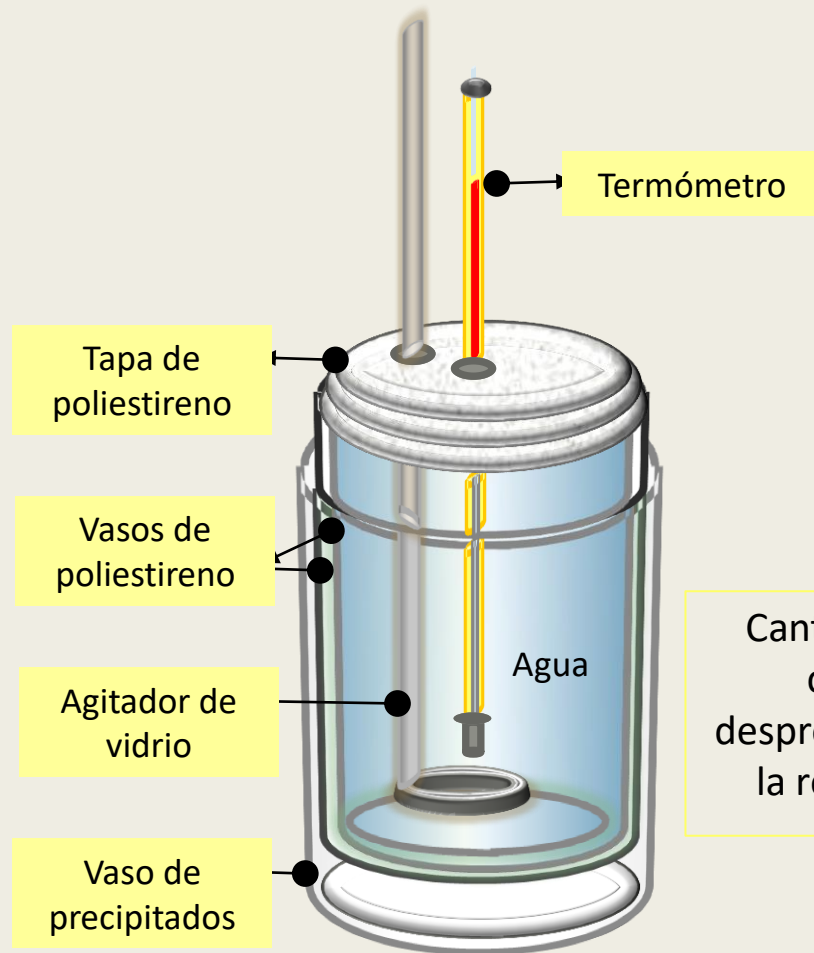
Dispositivo en el cual se mide el cambio de temperatura de una cantidad conocida de sustancia (generalmente agua) de calor específico conocido.

El cambio de temperatura se debe al calor que se absorbe o se desprende en el proceso químico o físico bajo estudio.



# CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

## Calorímetro tipo “vaso de café”



Este calorímetro se utiliza para medir calores de reacción, a presión constante, en soluciones acuosas. Mide la cantidad de calor que se absorbe o libera cuando una reacción tiene lugar en solución acuosa.

Los reactivos y productos constituyen el sistema y el calorímetro más la solución (mayoritariamente agua) son los alrededores o entorno.

En una reacción exotérmica, la cantidad de calor que se desprende puede calcularse a partir del aumento de la temperatura del calorímetro y la solución.

Cantidad de  
calor  
desprendida en  
la reacción

=

Cantidad de  
calor absorbida  
por el  
calorímetro

+

Cantidad de  
calor absorbida  
por la solución

Capacidad del calorímetro  
Joule/grado  
**Constante del calorímetro**

## EJEMPLOS DE APLICACIÓN

1- A un calorímetro que contiene 50,00 g de agua se agregan 3,358 KJ de calor. La temperatura de agua y el calorímetro, originalmente a 22,34 °C, aumentó a 36,74 °C. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro en J/°C. El calor específico del agua es 4,184 J/g.°C

### Resolución

#### Cambio de temperatura

50,00 g de agua (l) a 22,34 °C → 50,00 g de agua (l) a 36,74 °C  
(36,74 - 22,34) °C = 14,40 °C

#### Cantidad de calor que gana el agua

$$J = 50 \text{ g} \times \frac{4,184 \text{ J}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \times 14,40 ^\circ\text{C}$$

$$J = 3,012 \times 10^3 \text{ J}$$

#### Cantidad de calor que absorbió el calorímetro

$$J = 3,358 \times 10^3 \text{ J} - 3,012 \times 10^3 \text{ J}$$

$$J = 0,346 \times 10^3 \text{ J} \text{ o } 346 \text{ J}$$

Capacidad calorífica o constante del calorímetro

$$\frac{J}{^\circ\text{C}} = \frac{346 \text{ J}}{14,40 ^\circ\text{C}}$$

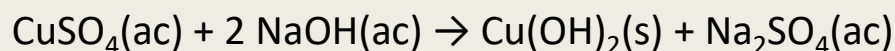
$$\frac{J}{^\circ\text{C}} = 24,00 \frac{J}{^\circ\text{C}}$$

***El calorímetro absorbe 24,00 J de calor por cada incremento de grado Celsius en su temperatura.***

2- Una muestra de 50,0 mL de solución de sulfato de cobre (II) de concentración conocida a 23,35 °C, se mezcló con 50,0 mL de solución de hidróxido de sodio, también a 23,35 °C, en el calorímetro usado en ejemplo anterior. Luego de finalizar la reacción, se midió la temperatura de la mezcla resultante y fue de 25,23 °C. La densidad de la solución final fue de 1,02 g/mL. Calcule la cantidad de calor que se desprendió. Considere que el calor específico de la solución es igual al del agua pura, 4,184 J/g °C

### Resolución

#### Reacción química



#### La masa de la solución

$$\text{g de solución (SN)} = (50,0 + 50,0)\text{mL g} \times \frac{1,02 \text{ g SN}}{1 \text{ mL}}$$

$$\text{g de SN} = 102 \text{ g}$$

#### La cantidad de calor que absorbe el calorímetro más la cantidad que absorbe la reacción

Cantidad de calor absorbido por el  
calorímetro.

Cantidad de calor absorbido por la  
solución.

$$J = 24,0 \text{ J/}^\circ\text{C} \times (25,230 - 23,35)^\circ\text{C} + 102 \text{ g} \times 4,184 \text{ J/g}^\circ\text{C} (25,23 - 23,35)^\circ\text{C}$$

$$J = 45 \text{ J} + 801 \text{ J}$$

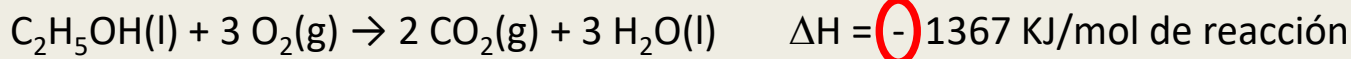
$$J = 846 \text{ J}$$

**Por lo tanto, en la reacción deben haberse desprendido 846 J o 0,846 KJ de calor.**

# ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

Una ecuación química balanceada indicando el estado en que se encuentra cada una de las especies que la conforman, junto con su valor de  $\Delta H$ , recibe el nombre de **ecuación termoquímica**.

Por ejemplo, la combustión de etanol:



Exotérmica

Interpretación:

$$\frac{1367 \text{ KJ desprendidos}}{\text{mol de reacción}} = \frac{1367 \text{ KJ desprendidos}}{\text{mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \text{ consumidos}} = \frac{1367 \text{ KJ desprendidos}}{3 \text{ mol de } \text{O}_2(\text{g}) \text{ consumidos}}$$

$$\frac{1367 \text{ KJ desprendidos}}{\text{mol de reacción}} = \frac{1367 \text{ KJ desprendidos}}{2 \text{ mol de } \text{CO}_2(\text{g}) \text{ formados}} = \frac{1367 \text{ KJ desprendidos}}{3 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ formados}}$$

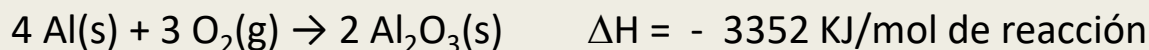
Convenciones:

1. Los coeficientes de una ecuación termoquímica se refieren al número de moles de reactivos y productos que intervienen y no a moléculas, por ello está permitido trabajar con fracciones.
2. El valor numérico de  $\Delta H$  es específico para los moles de sustancias que se especifican en la ecuación. Esta cantidad de cambio de las sustancias recibe el nombre de un mol de reacción.
3. Es importante consignar el estado físico de todas las especies que participan. Las diferentes cantidades de calor que se absorben o se desprenden dependen de las fases en las que se encuentran reactivos y productos.
4. Por lo general, el valor de  $\Delta H$  no cambia de manera significativa con cambios de temperatura moderados.

## EJEMPLO DE APLICACIÓN

3. Cuando el aluminio metálico se expone al oxígeno atmosférico (como en puertas y ventanas de aluminio), se oxida para formar óxido de aluminio. Indique cuánto calor se libera por oxidación completa de 24,2 gramos de aluminio a 25 °C y 1 atm de presión.

La ecuación termoquímica es:



La ecuación indica que se liberan 3352 KJ de calor por cada mol de reacción, pero a su vez, si lo analizamos en función del Al, ese calor se desprende cuando reaccionan 4 moles de Al.

### Calor liberado

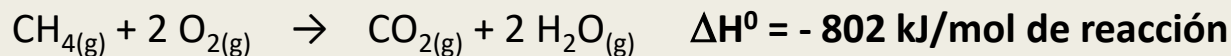
$$\text{KJ} = 24,2 \text{ g Al} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \times \frac{1 \text{ mol de reacción}}{4 \text{ mol de Al}} \times \frac{-3352 \text{ KJ}}{1 \text{ mol de reacción}}$$

$$\text{KJ} = - 751 \text{ KJ}$$

Significa que se liberan 751 KJ de calor a los alrededores durante la oxidación de 24,2 g de Al.

# USO DE ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

Dada una reacción, por ejemplo la combustión de metano:



El valor de  $\Delta H^0$  para la reacción de combustión es igual a  $-802 \text{ kJ/mol de reacción}$ .

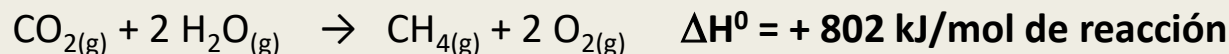
## Consideraciones importantes

1. La entalpía es una propiedad extensiva.

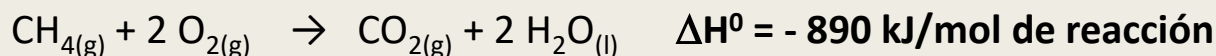
Considerando el valor de  $\Delta H^0$  en la combustión del ejemplo anterior, si reaccionan 2 moles de  $\text{CH}_{4(g)}$  con 4 moles  $\text{O}_{2(g)}$  será **liberado** un calor igual a **1604 KJ**.

2. Aplica la ley de Lavoisier-Laplace: “La variación de entalpía que acompaña a un determinado cambio físico o químico es de igual magnitud, pero de signo contrario, al que va asociado al cambio de sentido inverso.”

Para el caso de la reacción inversa,  $\Delta H^0$  tendrá un valor de igual magnitud pero de signo contrario que en la reacción directa.



3. El cambio de entalpía para una reacción depende de los estados de agregación de reactivos y productos.  $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad \Delta H^0 = - 802 \text{ kJ/mol de reacción}$



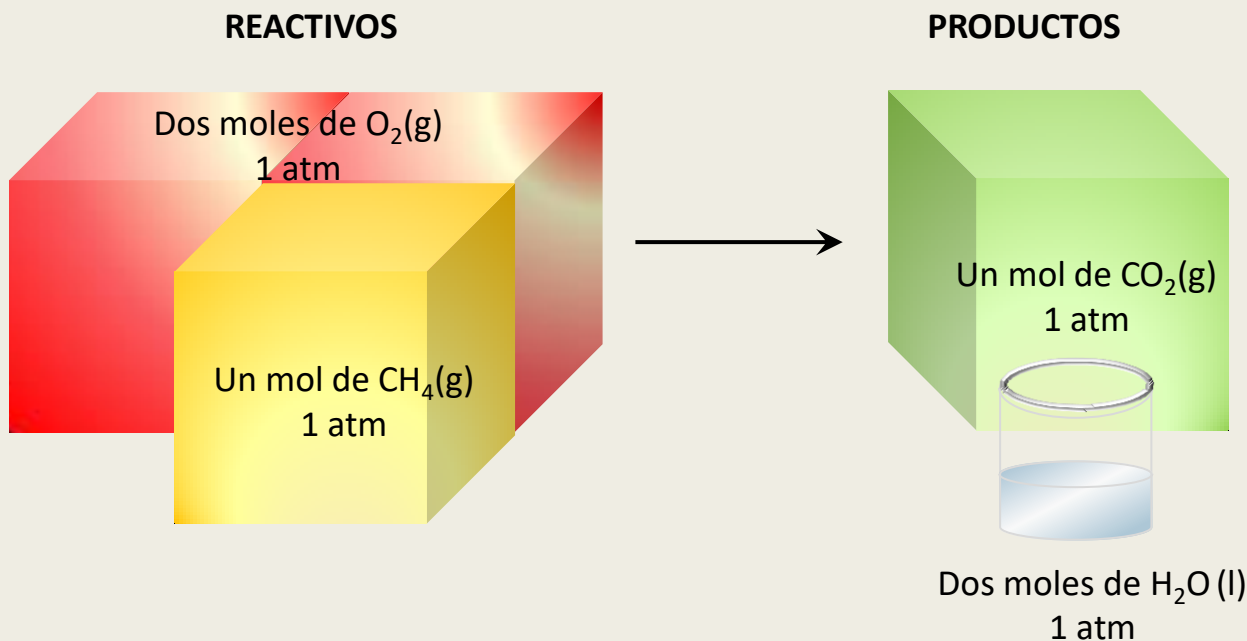
# ESTADOS ESTÁNDAR Y CAMBIOS DE ENTALPÍA ESTÁNDAR

El estado termodinámico estándar de una sustancia es su forma pura más estable a presión estándar (1 atm) y a una temperatura específica (25 °C o 298 K, a menos que se establezca otra cosa). Cuando se hace referencia a un estado estándar, se utiliza el superíndice cero.

## Convenciones:

1. Para una sustancia pura en fase líquida o sólida, el estado estándar es el líquido o sólido puro.
2. Para un gas, el estado estándar es el gas a una presión de 1 atmósfera.
3. Para una sustancia en solución, el estado estándar se refiere a una concentración 1 Molar.

El cambio de entalpía estándar,  $\Delta H^0$  **de reacción**, se refiere al valor de  $\Delta H$  cuando la cantidad especificada de moles de reactivo se convierte por completo en la cantidad especificada de moles de productos, todos ellos, reactivos y productos, en su estado estándar.



# ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

La entalpía estándar de formación,  $\Delta H^\circ$  de formación, de una sustancia es el cambio de entalpía de la reacción en la cual un mol de sustancia, en estado especificado (s, l, g), se forma a partir de sus elementos en su estado estándar. Por convención, el valor de  $\Delta H^\circ_f$  de cualquier elemento en su estado estándar es cero.

Suele recibir el nombre de **calor estándar de formación**, o simplemente, **calor de formación**.

Los valores negativos de  $\Delta H^\circ_f$  indican reacciones de formación exotérmicas, por el contrario, valores positivos refieren a reacciones de formación endotérmicas.

Sustancia	$\Delta H^\circ$ de formación (KJ/mol)	Sustancia	$\Delta H^\circ$ de formación (KJ/mol)
C(diamante)	1,897	CaO(s)	-635,5
C(grafito)	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,7
CH <sub>4</sub> (g)	-74,81	Cl <sub>2</sub> (g)	0
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	SO <sub>2</sub> (g)	-296,8
H <sub>2</sub>	0	Na(s)	0
H <sub>2</sub> O(g)	-241,8	SiO <sub>2</sub> (s)	-910,9
H <sub>2</sub> O(l)	-285,8	Br <sub>2</sub> (l)	0
O <sub>2</sub>	0	Br <sub>2</sub> (g)	30,91

## ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN

$$\Delta H^\circ_R = \sum n \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{productos})} - \sum n \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{reactivos})}$$



# LEY DE HESS

## Ley de la suma del calor (1840)

El cambio de entalpía de una reacción es el mismo aunque ocurra en un solo paso o en una serie de pasos.

La entalpía es una función de estado, por lo tanto su cambio es independiente del camino por el cual transcurra la reacción.

La Ley de Hess permite calcular cambios de entalpía de reacciones para las cuales los cambios pueden medirse con dificultad, en el supuesto caso que puedan ser medidos.

Puede representarse como:

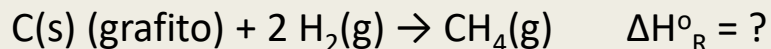
$$\Delta H^0 \text{ de reacción} = \Delta H^0_a + \Delta H^0_b + \Delta H^0_c + \dots$$

Donde a, b, c... representan ecuaciones termoquímica balanceadas.

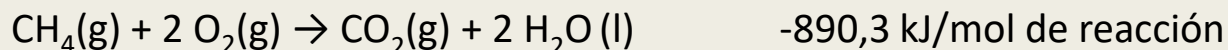
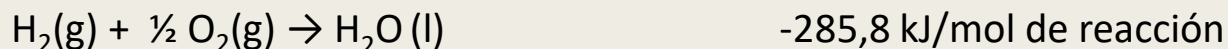
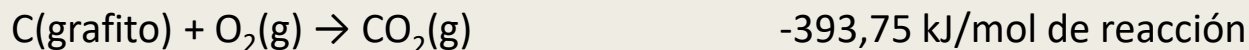
Según la Ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas para los pasos individuales de una secuencia de reacciones, pueden combinarse para dar la ecuación termoquímica de la reacción global.

## EJEMPLO DE APLICACIÓN

4. Utilice las ecuaciones termoquímicas que se muestran para determinar  $\Delta H^\circ$  de la siguiente reacción a 25 °C.

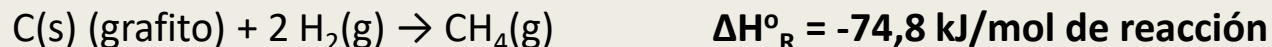
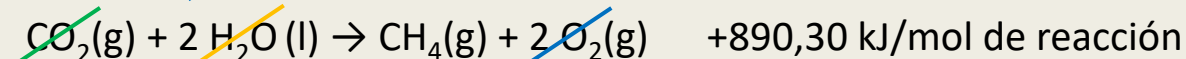
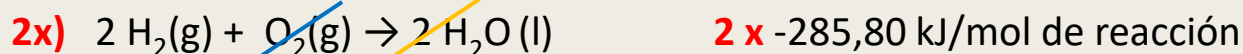


$\Delta H^\circ$



Resolución:

$\Delta H^\circ$



El gas metano no puede formarse de manera directa a partir de grafito e hidrógeno, por lo tanto, su valor  $\Delta H^\circ_{\text{R}}$  no puede medirse en forma directa. El resultado del ejemplo indica que su valor es de -74,8 kJ/mol.

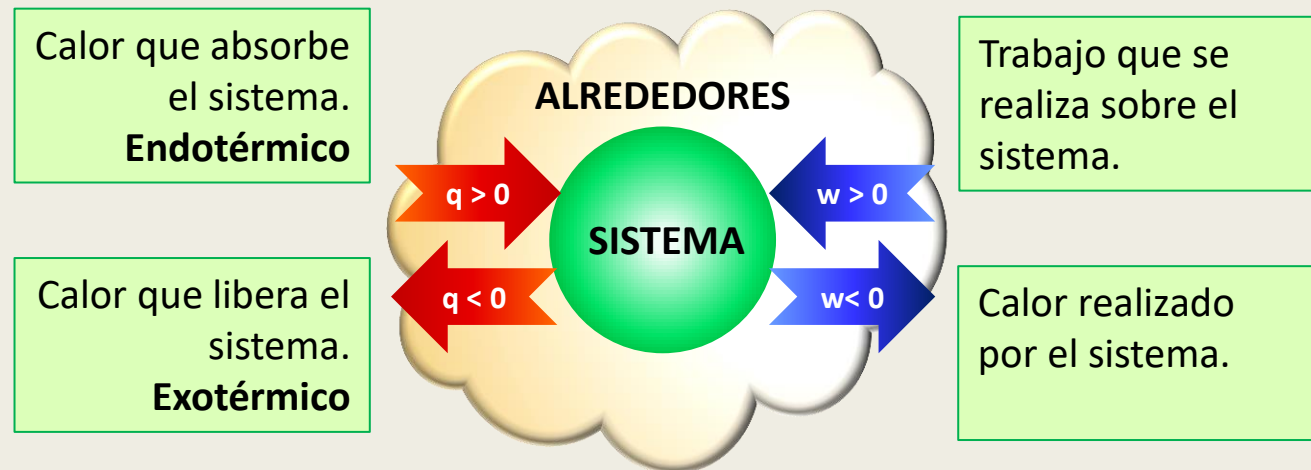
# CAMBIOS DE ENERGÍA INTERNA $\Delta U$

La **energía interna**,  $U$ , de una cantidad específica de sustancia representa toda la energía que hay dentro de la sustancia. Incluye formas como la energía cinética de las moléculas, las energías de atracción y repulsión entre partículas subatómicas, átomos iones o moléculas, y otras formas de energía. La energía interna es una **función de estado**.

La diferencia entre la energía interna de los productos y la energía interna de los reactivos de una reacción química o cambio físico,  $\Delta U$ , está dada por la ecuación:

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}} = q + w$$

Los términos  $q$  y  $w$  representan al calor y al trabajo, respectivamente. Estas son las dos maneras en las cuales la energía puede fluir hacia o desde un sistema.



Siempre que se añada o se remueva una cantidad dada de energía de un sistema, ya sea como calor o como trabajo, la energía del sistema cambia en esa magnitud. Por lo tanto, la expresión  **$\Delta U = q + w$**  es otra manera de expresar la primera ley de la termodinámica.

## CALORIMETRÍA A VOLUMEN CONSTANTE

En reacciones a volumen constante, no se realiza trabajo. El cambio de energía interna del sistema es exactamente la cantidad de calor que se absorbe o se desprende a volumen constante.



Los sólidos y líquidos no se expanden o contraen significativamente cuando cambia la presión.

En aquellas reacciones que se producen y se consumen cantidades iguales de moles de gases a temperatura y presión constantes, no se realiza trabajo.

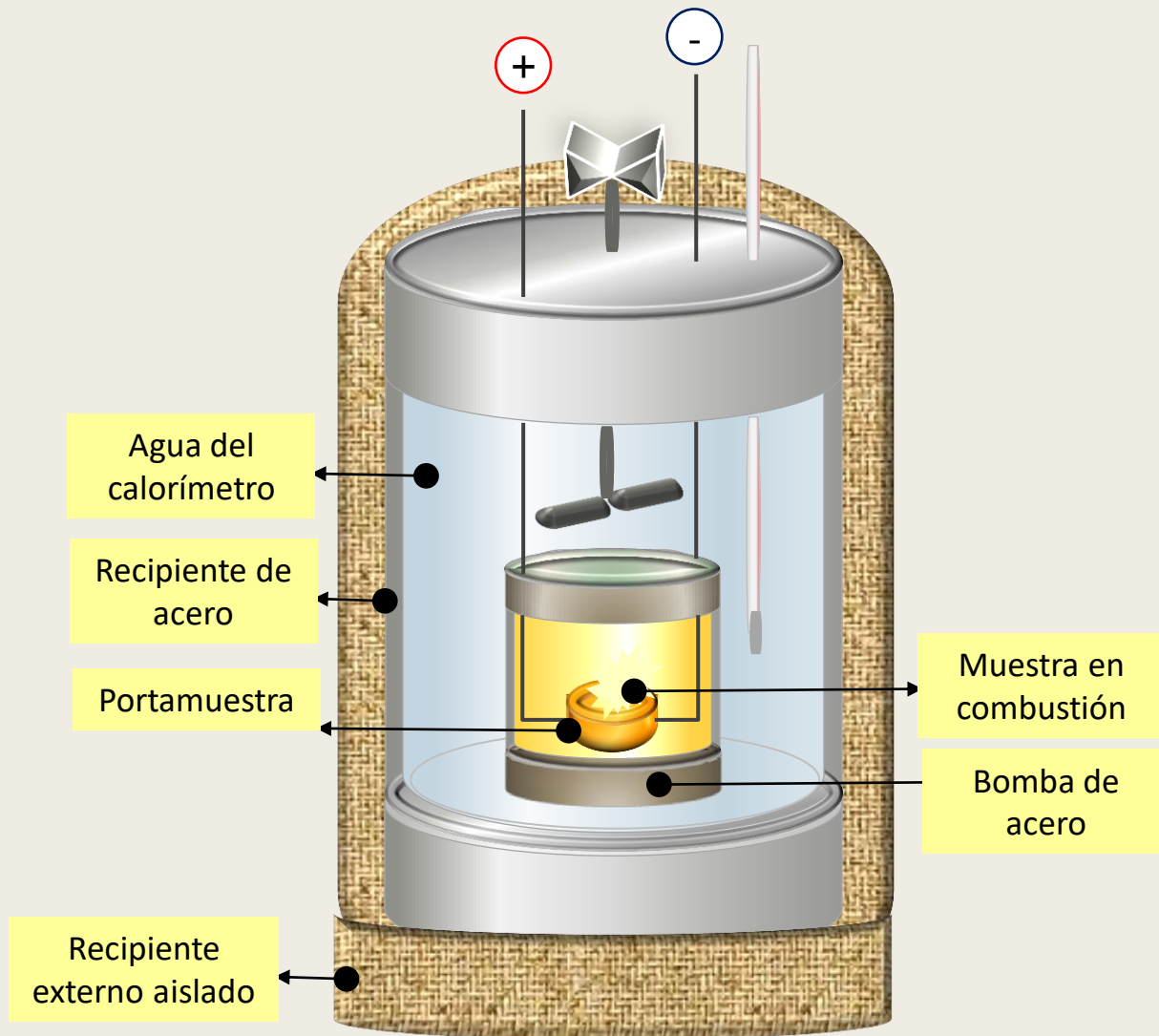
De acuerdo con la ecuación del gas ideal  $P\Delta V = (\Delta n).R.T$  y  $\Delta n = 0$  cuando el número de moles de los productos sea igual al de los reactivos.

Por lo tanto, el trabajo sólo tiene un valor significativo a presión constante cuando hay diferencia de moles entre productos y reactivos **gaseosos** porque en este caso se observa un cambio de volumen.

El dispositivo en el cual se mide la cantidad de calor liberado o absorbido por una reacción que ocurre a volumen constante se denomina **bomba calorimétrica**.

No se produce trabajo cuando una reacción se lleva a cabo en una bomba calorimétrica aunque intervengan gases, pues el cambio de volumen,  $\Delta V$  es igual a 0 y por lo tanto  $\Delta U = q_v$

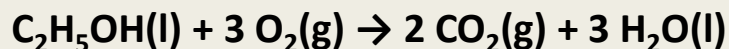
# BOMBA CALORIMÉTRICA



En una bomba calorimétrica se mide  $q_v$  que es la cantidad de calor que se desprende o se absorbe en una reacción que ocurre a volumen constante.

## EJEMPLO DE APLICACIÓN

5. Una muestra de 1,00 gramos de etanol,  $C_2H_5OH$ , se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica es de 2,71 KJ/°C. La temperatura de 3000 gramos de agua subió de 24,284 °C a 26,225 °C. Determine  $\Delta U$  de la reacción en J/g de etanol y en KJ/mol de etanol. El calor específico del agua es 4,184 J/g y la reacción de combustión es:



Incremento de temperatura

$$^{\circ}C = 26,225 ^{\circ}C - 24,284 ^{\circ}C$$

$$^{\circ}C = 1,941 ^{\circ}C$$

Cantidad de calor que produce el calentamiento del agua

$$KJ = 1,941 ^{\circ}C \times \frac{4,184 J}{g \cdot ^{\circ}C} \times 3000g$$

$$KJ = 2,436 \times 10^4 J \text{ o } 24,36 KJ$$

Cantidad de calor que produce el calentamiento del calorímetro

$$KJ = 1,941 ^{\circ}C \times \frac{2,71 KJ}{^{\circ}C}$$

$$KJ = 5,26 KJ$$

Cantidad total de calor que absorben el calorímetro y el agua

$$24,36 KJ + 5,26 KJ = 29,62 KJ$$

En la combustión de un gramo de etanol se liberan 29,62 KJ de energía en forma de calor, esto es:

$$\Delta U = q_v = - 29,62 KJ$$

$$\frac{KJ}{mol} = \frac{-29,62 KJ}{1 g \text{ etanol}} \times \frac{46,07 g \text{ de etanol}}{1 mol \text{ de etanol}} = -1365 \frac{KJ}{mol \text{ de etanol}}$$

# RELACIÓN ENTRE $\Delta U$ Y $\Delta H$

La definición fundamental de la entalpía es:

$$H = U + PV$$

En un proceso a temperatura y presión constantes,

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

En un sistema que implique un cambio químico (una reacción) o físico (cambio de estado), la diferencia entre  $\Delta U$  y  $\Delta H$  es la cantidad de trabajo de expansión de un gas que el sistema pueda realizar. A menos que haya un cambio en el número de moles presentes, esta diferencia es sumamente pequeña.

En un gas ideal,

$$PV = nRT$$

$$P\Delta V = (\Delta n)RT$$

Por lo tanto:

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \quad \text{ó} \quad \Delta U = \Delta H - (\Delta n)RT$$

La relación  $\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$  es válida para todo proceso que tenga lugar a temperatura y presión constantes. Resulta útil en cambios físicos que comprenden cambios de volumen, como expansión o compresión de un gas.

En una reacción química en la que cambia el número de moles es conveniente utilizar esta expresión, teniendo presente que  $\Delta n$  se refiere al cambio en la cantidad de moles de gas (numero de moles de producto menos número de moles de reactivo) en la ecuación química balanceada.

# ENTALPÍA DEL CAMBIO FÍSICO

Las moléculas de un sólido o de un líquido se mantienen unidas por atracciones intermoleculares. Un cambio de fase en el que las moléculas se separan más como en el caso de la vaporización, requiere energía para vencer estas fuerzas de interacción, por consiguiente se trata de un proceso endotérmico. Los cambios de fase que implican un aumento en el contacto molecular, como la condensación y congelación, son exotérmicos debido a que se libera energía cuando las moléculas se aproximan y pueden interactuar entre si.

Cuando las transiciones de fase tienen lugar a presión constante, la transferencia de calor que acompaña al proceso es igual al cambio de entalpía de la sustancia.

## CURVAS DE CALENTAMIENTO

Una curva de calentamiento es el gráfico que permite observar la variación en la temperatura de una muestra a medida que se calienta a velocidad y presión constantes y, por consiguiente, a una velocidad constante de aumento en la entalpía .

El calor de cada etapa puede calcularse.

Pendientes:

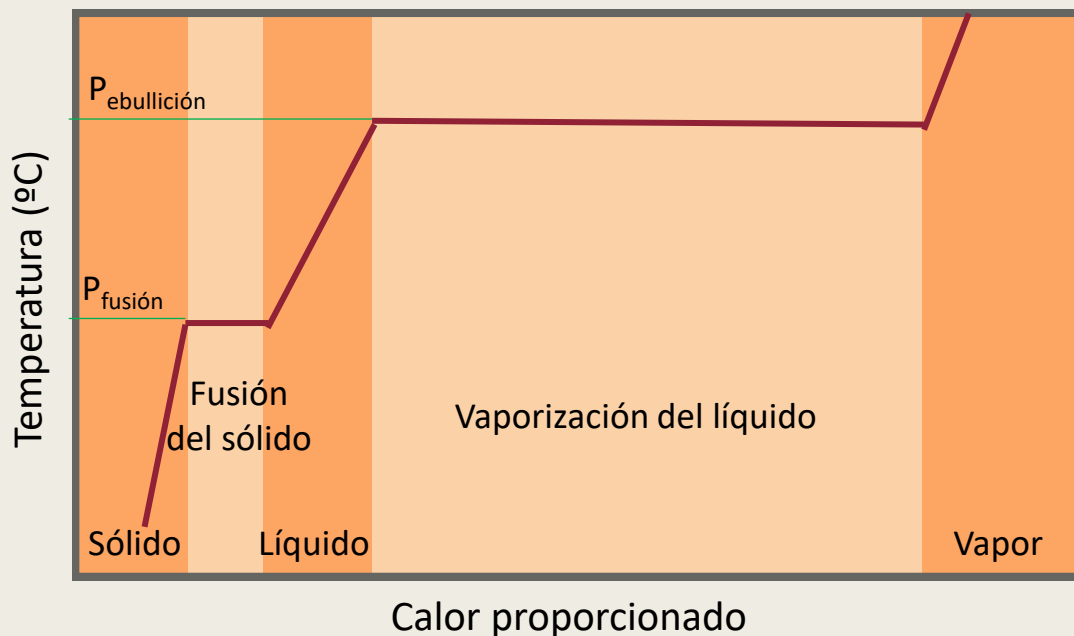
$$q = n.C.\Delta T$$

(C, capacidad calorífica de la sustancia de acuerdo al estado en que se encuentre).

Mesetas:

$$q = n.\Delta H$$

( $\Delta H$  de fusión o vaporización, según corresponda).





# BIBLIOGRAFÍA

- P. Atkins y L. Jones. Principios de Química. 5ª edición (2010). Ed. Médica panamericana.
- T. Brown, H. Le May y B. Bursten. Química: la ciencia central. 7ª edición (1998) . Ed Prentice- Hall. Capítulo 20.
- R.Petrucci, W.Harwood y F. Herring. Química General. 8ª edición. (2003). Ed. Prentice Hall
- Whitten, K.W., Davis, R. E., Peck, M.L. Química. 10ª edición (2015). Ed. Cengage Learning.