



# TEMA 5: TERMOQUÍMICA

QUÍMICA IB



# TERMOQUÍMICA

Cambios de energía en las reacciones químicas:

- Conceptos básicos de termodinámica
- Primer principio de la termodinámica
- Aplicaciones del primer principio de la termodinámica. Concepto de entalpía

La ley de Hess

Entalpías de enlace

Entropía

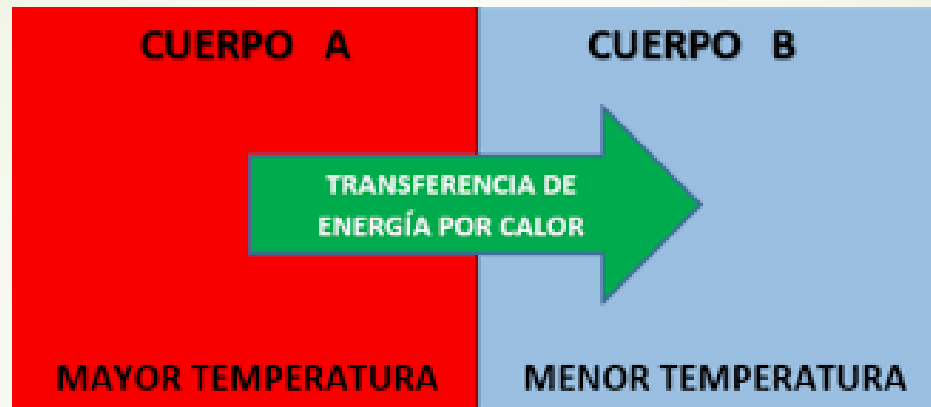
Energía libre



# Conceptos básicos de Termodinámica

- ❑ **Termodinámica:** ciencia que estudia la energía y como se transforma. Relaciona el calor y el resto de energías. Estudia los efectos que producen los cambios de temperatura, presión, masa, volumen en los sistemas macroscópicos.
- ❑ **Termoquímica:** parte de la química que trata de los cambios de calor que suceden en las reacciones químicas.
- ❑ **Sistema termodinámico:** es una parte del universo que se separa arbitrariamente del resto mediante límites definidos, reales o ficticios, para hacerla objeto de estudio. Área de estudio en donde se analizan los intercambios de materia y energía con el entorno.

- Calor: forma de energía. Energía que se gana o se pierde (transferencia de energía).



Gradiente de temperatura hasta que se llega a equilibrio

- Temperatura: medida del promedio de la energía cinética de las partículas.  
medida de la energía cinética promedio de las partículas.

# TIPOS DE SISTEMAS

- En función de su capacidad de intercambio con el entorno, los sistemas se clasifican en:
- **Abiertos:** pueden intercambiar materia y energía con su entorno.
- **Cerrados:** pueden intercambiar energía con su entorno, pero no materia
- **Aislados:** no pueden intercambiar ni materia ni energía con el entorno.

INTERCAMBIA	ABIERTO	CERRADO	AISLADO
MATERIA	SI	NO	NO
ENERGIA	SI	SI	NO



# Conceptos básicos de Termodinámica

- ▶ **Las variables o propiedades termodinámicas** de un sistema son las magnitudes utilizadas para describirlo sin ambigüedad. Pueden ser:
  - **Variables extensivas:** aquellas cuyo valor depende de la cantidad de materia que contiene el sistema. Por ejemplo la masa y el volumen son variables extensivas.
  - **Variables intensivas:** aquellas cuyo valor no depende de la cantidad de materia del sistema. La temperatura y la presión son variables intensivas.
  - **variables de estado:** son las variables termodinámicas cuyo valor sólo depende del estado actual del sistema y no del procedimiento por el que el sistema llegó a dicho estado.

Variables que solo dependen de la condición inicial y final y no del camino seguido en un proceso termodinámico.

Por ejemplo, la energía interna, la entropía, temperatura y presión son funciones de estado.

El calor y el trabajo **no** son funciones de estado, ya que su valor depende del tipo de transformación que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final.



# Conceptos básicos de Termodinámica

- **Proceso endotérmico:** el sistema necesita un aporte de energía para que ocurra la reacción química. El sistema requiere energía para romper enlaces.
- **Proceso exotérmico:** el sistema desprende energía cuando se produce la reacción química.

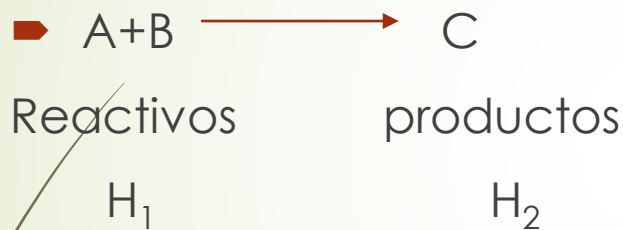
Energía desprendida cuando nuevos enlaces se forman con los productos.

2 átomos se deben unir y formar un enlace y deben ejercer una fuerza para que se unan. Una vez se unen esa energía es liberada en forma de calor. Entre más cerca estén la energía potencial se reduce transformándose en calor.

# Entalpía

➤ Entalpía: **Es una variable de estado**. Es la cantidad de calor que se absorbe o se desprende durante un proceso que se realiza a presión constante. ( $\Delta H = Q_p$ )

➤ Cambio de entalpía ( $\Delta H$ )= cantidad de calor intercambiado entre el sistema y los alrededores. [KJ/mol]



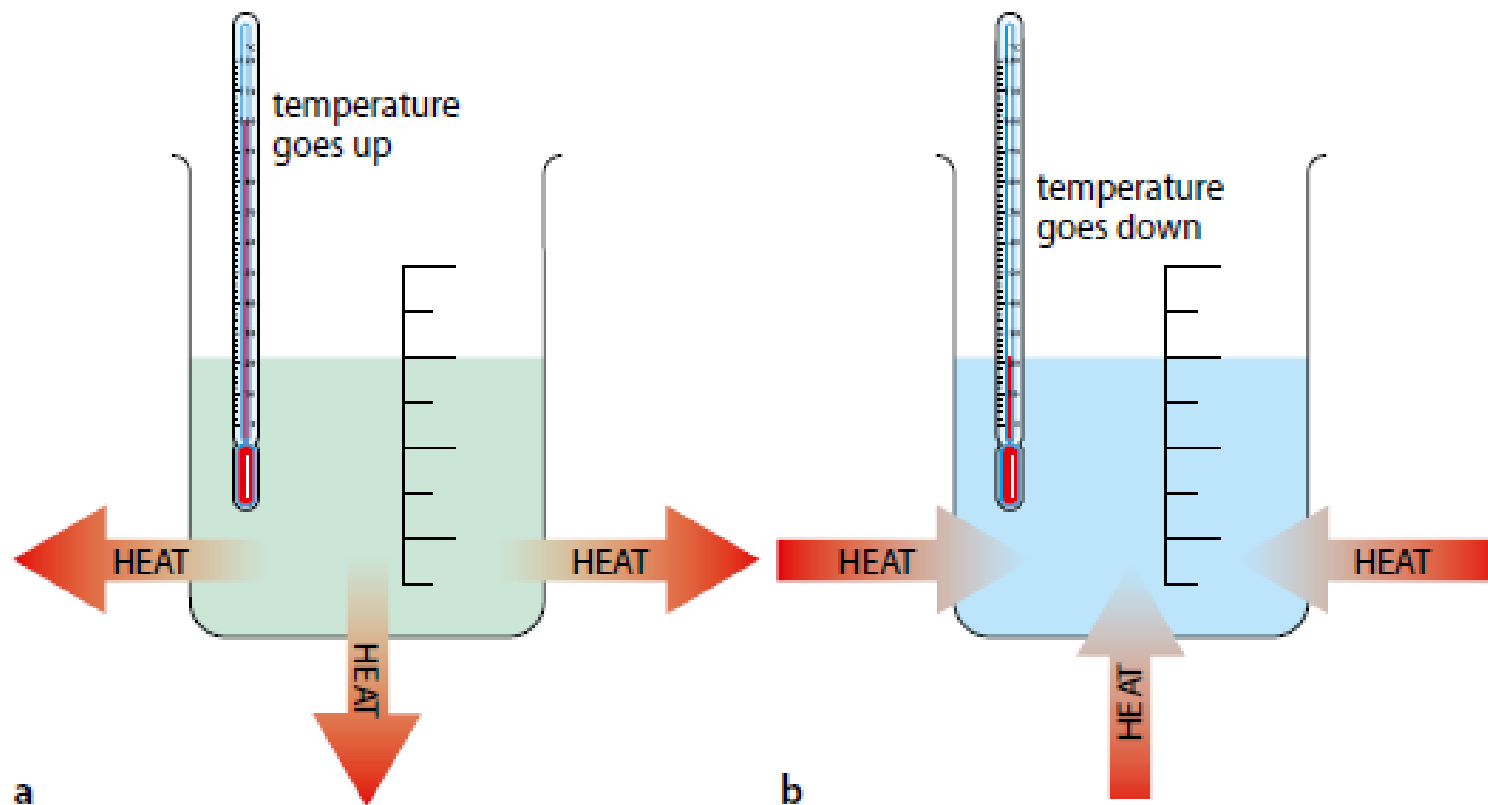
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

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

Sí  $\Delta H (-) < 0$  reacción exotérmica

Sí  $\Delta H (+) > 0$  reacción endotérmica





a

b

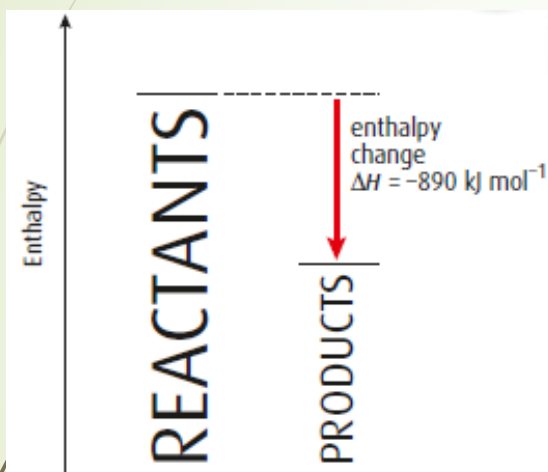
a The heat energy released in an exothermic reaction comes from the decrease in internal energy (the total energy of all the particles) of the system, for example through the creation of chemical bonds (conversion of chemical energy to heat energy).

b The heat energy consumed in an endothermic reaction is converted to internal energy, for example through the breaking of chemical bonds (conversion of heat energy to chemical energy).

# Diagramas entálpicos



$$\Delta H = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$$

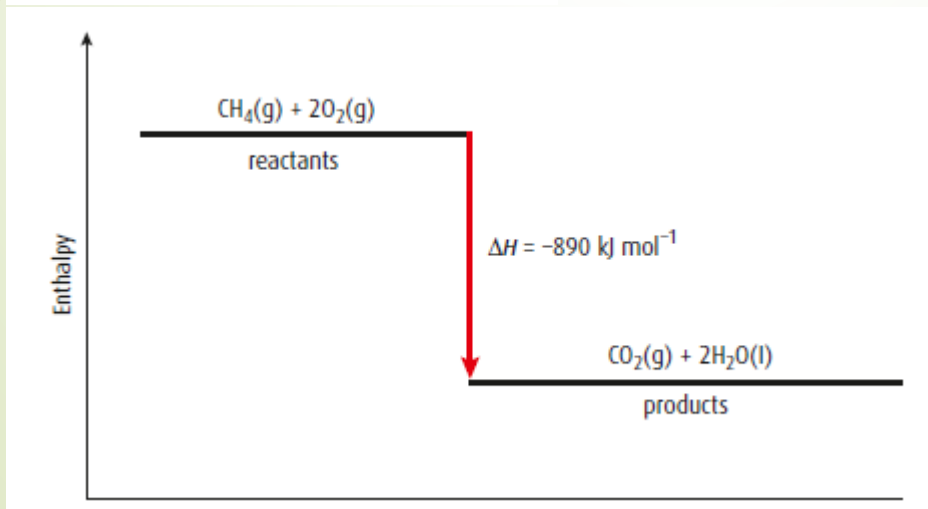


**REACCION  
EXOTERMICA**

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$H_1 > H_2$$

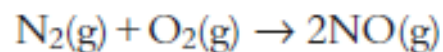
H reactivos > H productos



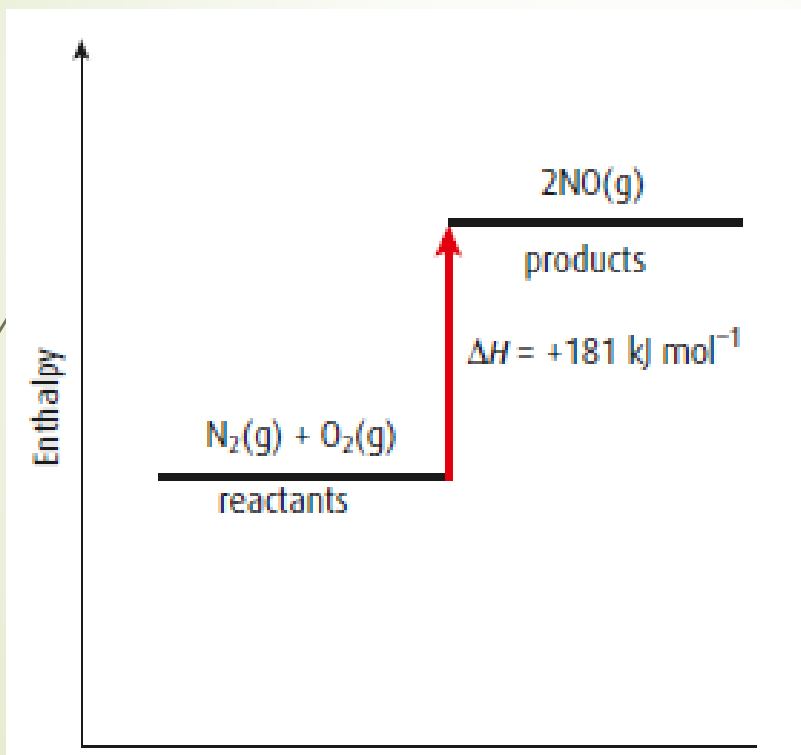
Productos energéticamente  
Más estables que reactivos.

Rx exotérmica libera mayor  
Energía en forma de calor.  
Los productos formados  
Son menos energéticos por  
lo tanto más estables.

# Diagramas entálpicos



$$\Delta H = +181 \text{ kJ mol}^{-1}$$



## REACCION ENDOTERMICA

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

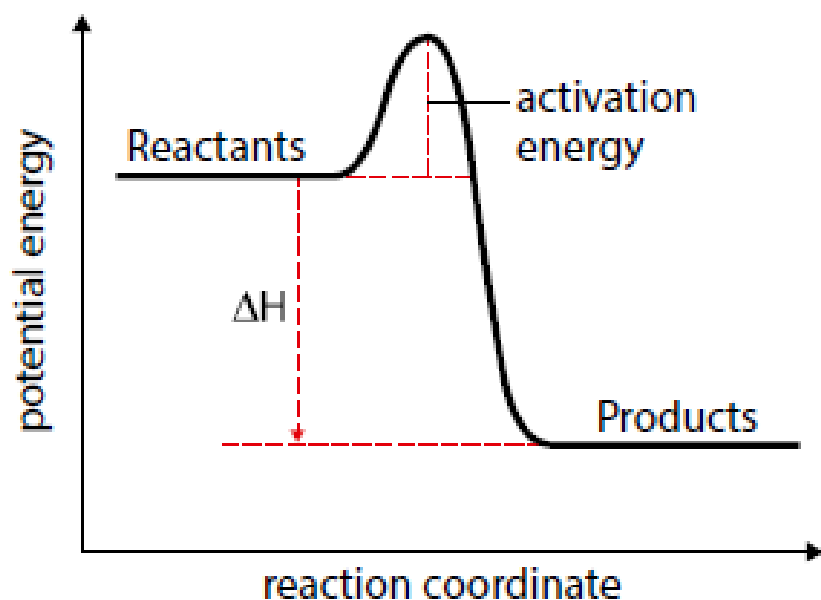
$$H_1 < H_2$$

H reactivos < H productos

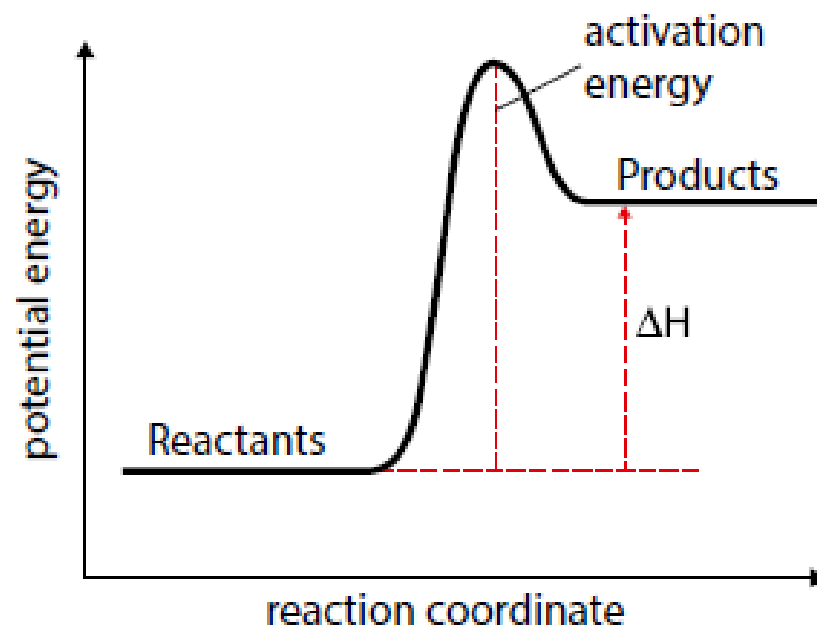
Reactivos energéticamente  
Más estables que productos.

Rx necesita aporte de energía  
en forma de calor (la reacción  
no se da por si sola) los  
reactivos muy estables y poco  
energéticos.

In an exothermic reaction, the products are at lower energy than the reactants and are therefore said to be **more stable** than the reactants. For an endothermic reaction, the products are at higher energy and are **less stable** than the reactants.



a Potential energy diagram for an exothermic reaction;



b potential energy diagram for an endothermic reaction.

# Capacidad calorífica y calor específico

- **Capacidad calorífica:** es la razón entre la cantidad de calor suministrada ( $Q$ ) y el aumento de temperatura del cuerpo ( $\Delta T$ )

Capacidad calorífica =  $Q/\Delta T$ .

[J/K]; [Cal/°C]; [Btu/°F]

BTU: (unidad térmica británica)

- **Calor específico (C):** es el calor de una sustancia o material que está constituido un cuerpo y se define como la razón entre la capacidad calorífica del cuerpo ( $Q/\Delta T$ ) y la masa del cuerpo.
- **C:** cantidad de calor que se necesita para elevar un grado la temperatura de una unidad de masa de una sustancia.

$$C = Q / \Delta T / m = Q / \Delta T m$$

[J/Kg K]; [Cal/g° C]

1 Kilocaloría = 4,184 KJ ó 4184 J.

■  $C_{H_2O(l)} = 1 \text{ Cal/g } ^\circ\text{C}$

Se necesita 1 Cal para elevar en  $1 ^\circ\text{C}$  1 g de agua en estado líquido.

■  $C_{Fe} = 0,11 \text{ Cal/g } ^\circ\text{C}$ .

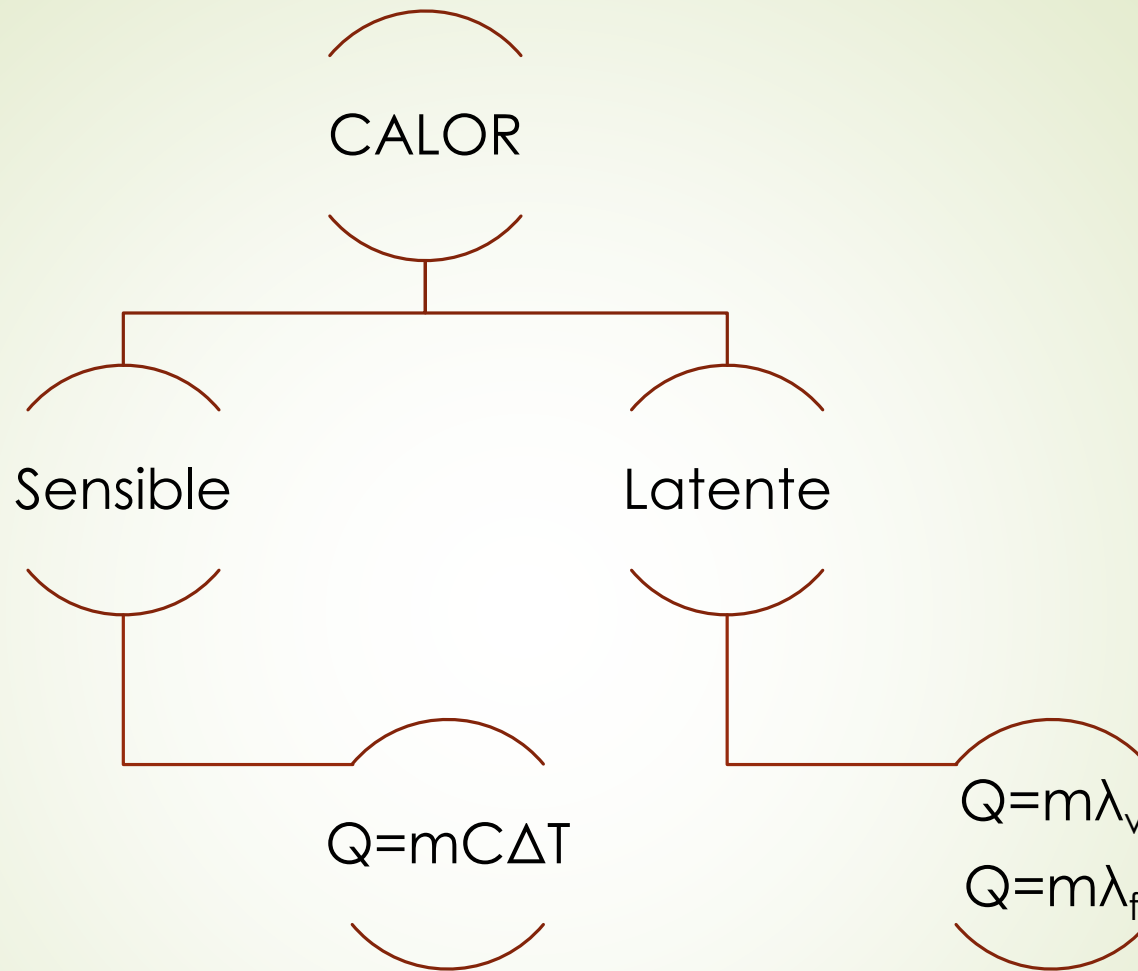
El Fe se calentará con mayor rapidez que el agua si se calentara la misma masa de Fe que de agua. El Fe necesita menos calor.

$C = Q / (\Delta T \cdot m)$  por lo tanto,  **$Q = m \cdot C \cdot \Delta T$**  (m y C dependen de la sustancia y de su estado).

**Si  $\Delta T > 0$**  se gana calor

**Si  $\Delta T < 0$**  se pierde calor





**Calor sensible:** aumenta la temperatura sin afectar la fase

**Calor latente:** cambio de fase (calor de vaporización, calor de fusión) [KJ/Kg]

# Ejercicios

- Que cantidad de calor se necesita suministrar a un recipiente de vidrio de 120 g que contiene 80 g de agua líquida para que pase de 20°C a 90°C ?
- C agua (L)= 4,18 KJ/Kg K
- C vidrio = 0,84 KJ/Kg K
- $Q = mC\Delta T$
- $Q_{\text{agua}} = 0,080 \text{ Kg} * 4,18 \text{ KJ/Kg K} * (90 - 20) \text{ K} = 23,408 \text{ KJ}$
- $Q_{\text{vidrio}} = 0,120 \text{ Kg} * 0,84 \text{ KJ/Kg K} * 70 \text{ K} = 7,056 \text{ KJ}$
- $Q_{\text{total}} = Q_{\text{agua}} + Q_{\text{vidrio}} = 30,464 \text{ KJ}$
- Ver ejercicio 1 y 2 página 142 (libro Oxford)
- Ejercicio 1  $\Delta H$  es negativa por que hay incremento de temperatura.

# ejercicio

- Calcula la cantidad de calor que se necesita aplicar a 5 Kg de agua congelada a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para llevarla a estado líquido a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- $C_{\text{hielo}} = 2,09\text{ KJ/Kg K}$
- $C_{\text{agua (L)}} = 4,18\text{ KJ/Kg K}$
- $\lambda_{\text{hielo}} = 330,7\text{ KJ/Kg}$
  
- 1)  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$   $Q_1 = m C \Delta T = 5 * 2,09 * 10$
- 2)  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  cambio de fase =  $Q_2 = m \lambda_f = 5 * 330,7$
- 3)  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  =  $Q_3 = m C \Delta T = 5 * 4,18 * 60$
  
- $Q_{\text{TOTAL}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 3012\text{ KJ}$ .

# Ejercicios

40.0 g of an unknown metal is heated to 91.3 °C and then plunged into 100.0 g of water at 21.3 °C. The water and the metal reach a common temperature of 28.4 °C. Given that the specific heat capacity of water is  $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ , calculate the specific heat capacity of the metal.

The amount of heat energy supplied to the water is given by:  $q_1 = mc\Delta T$

$$\text{so: } q_1 = 100.0 \times 4.18 \times (28.4 - 21.3) = 2970 \text{ J}$$

The energy given out when the metal block cools is given by:

$$q_2 = 40.0 \times c \times (91.3 - 28.4) = 2516c$$

where  $c$  is the specific heat capacity of the metal. The heat energy supplied to heat the water comes from the cooling of the block of metal, so  $q_1 = q_2$

$$\text{Therefore: } 2970 = 2516c$$

$$\text{and } c = 1.18 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$$

# ejercicio

Use the following experimental data to determine the enthalpy change when 1 mole of ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) is burnt:

Mass of water = 150.00 g

Initial temperature of water =  $19.5^\circ\text{C}$

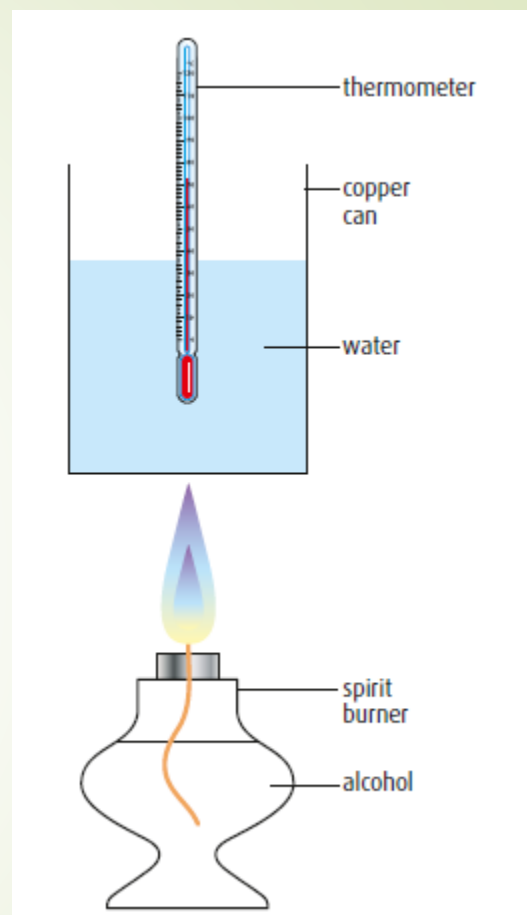
Maximum temperature of water =  $45.7^\circ\text{C}$

Initial mass of spirit burner = 121.67 g

Final mass of spirit burner = 120.62 g

Note – the mass of water and **not** the mass of ethanol is used here – it is the water that is being heated.

The specific heat capacity of water is  $4.18\text{J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .



The temperature change of the water =  $45.7 - 19.5 = 26.2^{\circ}\text{C}$

The amount of heat energy supplied to the water is given by:

$$q = mc\Delta T$$

$$q = 150.00 \times 4.18 \times 26.2 = 16400\text{J}$$

This amount of heat energy is supplied by the burning of the ethanol.

$$\text{mass of ethanol burnt} = 121.67 - 120.62 = 1.05\text{ g}$$

The number of moles of ethanol burnt is given by:

$$\text{no. moles} = \frac{\text{mass}}{\text{molar mass}}$$

The molar mass of ethanol is  $46.08\text{ g mol}^{-1}$ . Therefore:

$$\text{no. moles ethanol burnt} = \frac{1.05}{46.08} = 0.0228\text{ mol}$$

When  $0.0228\text{ mol}$  ethanol are burnt,  $16400\text{J}$  of heat energy are produced. Therefore the amount of energy released when  $1\text{ mole}$  is burnt is given by:

$$\text{energy} = \frac{16400}{0.0228} = 721000\text{J mol}^{-1}$$

The enthalpy change when  $1\text{ mole}$  of ethanol is burnt is therefore:

$$\Delta H = -721\text{ kJ mol}^{-1}$$



# Entalpía de reacción $\Delta H_r$

En las **ecuaciones termoquímicas**, además de indicar los coeficientes estequiométricos, también debe especificarse el estado de agregación de cada uno de los reactivos y productos así como el calor intercambiado con el entorno.

$\Delta H_r$  [KJ] se calcula a partir de:

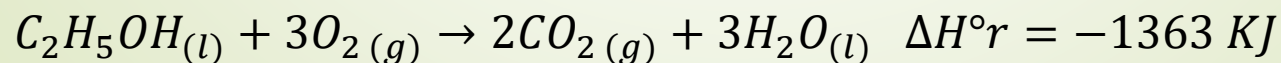
Entalpía de enlace

Entalpía de formación

Ley de Hess

Entalpía de combustión

$\Delta H^{\circ}_r$  es la entalpía de reacción a condiciones estándar ( $P=1$  atm; 298 K)



Rx exotérmica que desprende 1363 KJ a P 1 atm y 298 K



### Condiciones estándar

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Concentración} = 1 \text{ M}$$

### Condiciones normales

$$P = 1 \text{ atm}$$

**STP**

$$T = 273 \text{ K} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Concentración} = 1 \text{ M}$$

### Valores de R

$$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

### Equivalencia Julio-caloría

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

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

### Equivalencias unidades de Presión

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101,325 \text{ Pa}$$

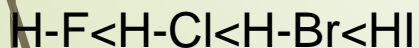
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,987 \text{ atm}$$

# ENTALPÍAS DE ENLACE

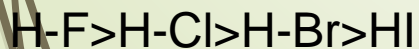
Es la energía que se libera en la formación de 1 mol de enlaces. Energía que se necesita para romper un mol de enlaces.

La energía de enlace no es muy precisa ya que no tiene en cuenta los siguientes factores:

- No tiene en cuenta la energía requerida para vencer fuerzas intermoleculares.
- Se aplica solo a reacciones en las cuales intervienen gases. (L y S; si hay líquido y sólido deben pasarse a gas por medio de  $\Delta H_{\text{Vaporización}}$  o  $\Delta H_{\text{sublimación}}$ ).
- Los valores son medias ya que no es lo mismo C-C de un ácido que C-C de un alcano.



Longitud de enlace por mayor radio atómico



Mayor electronegatividad mayor entalpía de enlace

## Entalpías de enlace

Bond	Bond enthalpy / kJ mol <sup>-1</sup>	Bond	Bond enthalpy / kJ mol <sup>-1</sup>	Bond	Bond enthalpy / kJ mol <sup>-1</sup>	Bond	Bond enthalpy / kJ mol <sup>-1</sup>
H-H	436	C-H	412	O-O	146	C-O	360
C-C	348	Si-H	318	O=O	496	C=O	743
C=C	612	N-H	388	Si-O	374	C≡O	1070
C≡C	837	P-H	322	F-F	158	C-N	305
Si-Si	226	O-H	463	Cl-Cl	242	C=N	613
N-N	163	S-H	338	Br-Br	193	C≡N	890
N=N	409	F-H	562	I-I	151	C-F	484
N≡N	944	Cl-H	431	N-Cl	200	C-Cl	338
P-P	172	Br-H	366	Si-F	590	C-Br	276
S-S	264	I-H	299	N-F	278	C-I	238

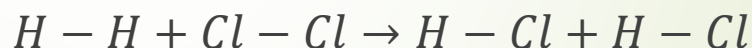
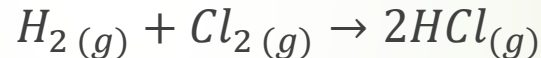
# ENTALPÍAS DE ENLACE

- Teniendo en cuenta que la ruptura de enlaces supone un consumo de energía, mientras que la formación de enlaces implica un desprendimiento de energía podemos establecer: ***“La variación de entalpía estándar en una reacción química es igual a la diferencia entre la suma de las entalpías de los enlaces que se rompen en los reactivos y la suma de las entalpías de los enlaces que se forman en los productos”***

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

# Ejercicios

1. Plantear reacción
  2. Balancear
  3. determinar enlaces rotos
  4. determinar enlaces formados.
- Tener en cuenta que para romper enlaces se necesita energía y cuando se forman enlaces se libera energía.



Ver tabla para enlaces

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

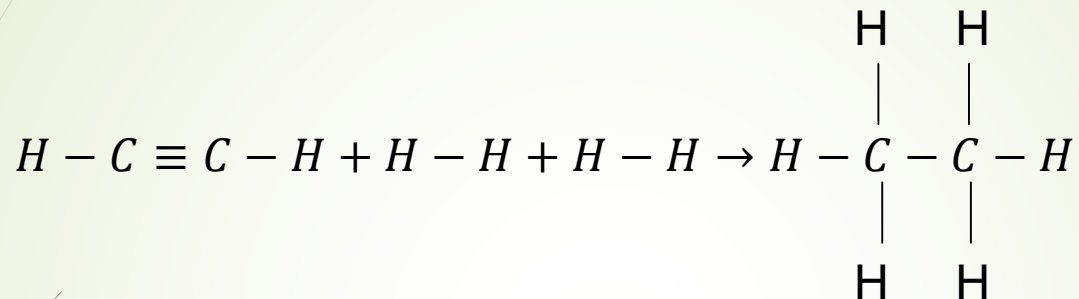
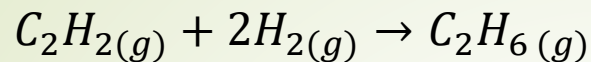
Entalpías de enlace en kJ/mol	
Enlace	Energías de Enlace ( $\Delta H$ )
H-H	436
Cl-Cl	244
H-Cl	430

$$\Delta H^0_r = (436 + 244) - (2 \cdot 430) = -182 \text{ KJ}$$

Se liberan 182 KJ por cada 2 mol de HCl



# Ejercicio



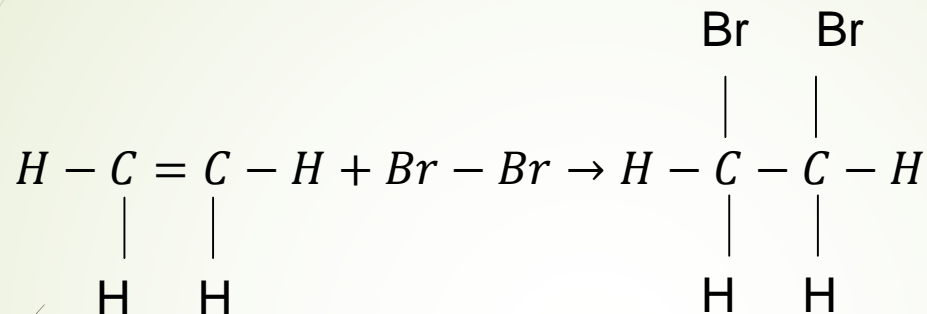
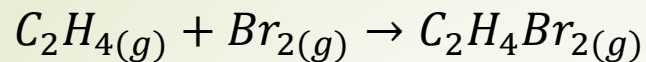
C-C:347; C-H:414; H-H:436; C  $\equiv$  C:820 KJ/mol

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H^0_r = (820 + 2 \cdot (436)) - ((4 \cdot 414) + 347) = -311 \text{ KJ}$$

Se liberan 311 KJ por cada mol de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> formado

# Ejercicio

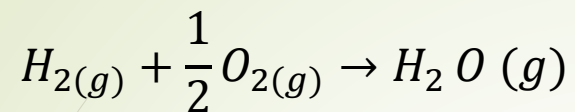


C=C:612; C-H:414; Br-Br:193; C-Br: 276; C-C: 348 KJ/mol

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H^0_r = (612+193)-(348+2(276))=-95 \text{ KJ}$$

# Ejercicio



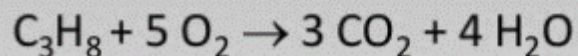
H-H:436; O=O:496; O-H:463 KJ/mol

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H^0_r = (436 + (496)/2) - (2(463)) = -242 \text{ KJ}$$

# Ejercicio

Calcula el calor de combustión de propano a partir de los datos de energía de enlace de la tabla.



Enlace	$E_e$ (kJ/mol)
H-H	436
C-C	347
C=C	620
C≡C	812
O=O	499
Cl-C	243
C-H	413
C-O	315
C=O	745
O-H	460
Cl-H	432

$$\Delta H^0 = \sum E_e(\text{e. rotos}) - \sum E_e(\text{e. form.})$$

Enlaces rotos: 8 C-H, 2 C-C y 5 O=O

Enlaces formados: 6 C=O y 8 O-H

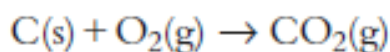
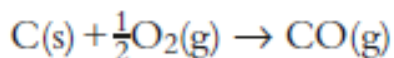
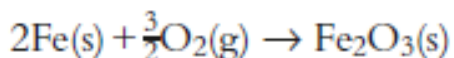
$$\Delta H^0 = 8 E_e(\text{C-H}) + 2 E_e(\text{C-C}) + 5 E_e(\text{O=O}) - [6 E_e(\text{C=O}) + 8 E_e(\text{O-H})]$$

$$\Delta H^0 = 8 \cdot 413 \text{ kJ} + 2 \cdot 347 \text{ kJ} + 5 \cdot 499 \text{ kJ} - (6 \cdot 745 \text{ kJ} + 8 \cdot 460 \text{ kJ}) = -1657 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_{\text{combust}}(\text{C}_3\text{H}_8) = -1657 \text{ kJ/mol}$$

# Entalpía de formación estándar o normal $\Delta H_f^\circ$

- **Entalpía estándar de formación de un compuesto**,  $\Delta H_f^\circ$ , es el cambio de calor que resulta de la formación de un mol de ese compuesto a partir de sus elementos en sus estados habitual y más estable a 25°C y 1 atm de presión (condiciones estándar).
- Por convenio, se considera que la entalpía de los elementos en su forma más estable y moléculas diatómicas de los elementos, es cero cuando están en condiciones estándar (ejemplo:  $\text{Cl}_{2(g)}$ ;  $\text{N}_{2(g)}$ ;  $\text{C}_{(s)} = 0$ ). Ver tablas.

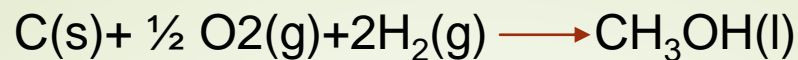


	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	-822
$\text{CO}(g)$	-111
$\text{CO}_2(g)$	-394

$$\Delta H_f^\circ = -822 \text{ kJ mol}^{-1}$$

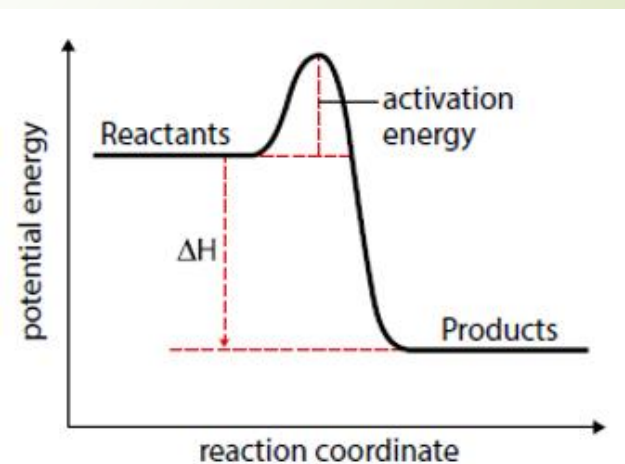
$$\Delta H_f^\circ = -111 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$


 $H_1$ 
 $H_2$ 

Sustancia	$\Delta H^\circ_f$ (kJ/mol)	Sustancia	$\Delta H^\circ_f$ (kJ/mol)
<b>C</b> (grafito)	<b>0</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b> (g)	<b>- 241,8</b>
<b>C</b> (diamante)	<b>1,90</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b> (l)	<b>- 285,8</b>
<b>N<sub>2</sub></b> (g)	<b>0</b>	<b>O</b> (g)	<b>249,4</b>
<b>H</b> (g)	<b>218,2</b>	<b>O<sub>2</sub></b> (g)	<b>0</b>
<b>H<sub>2</sub></b> (g)	<b>0</b>	<b>O<sub>3</sub></b> (g)	<b>142,2</b>

$\Delta H^\circ_f = H_2 - H_1 = -238,6$  Si el valor es negativo indica que la entalpía de productos es menor que la entalpía de reactivos y por lo tanto el producto es más estable que los reactivos.



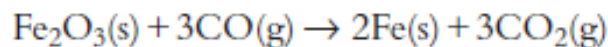
a Potential energy diagram for an exothermic reaction;



# Entalpía de una reacción química a partir de entalpía de formación

$$\Delta H^{\ominus}_R = \Sigma n \Delta H^{\ominus}_f \text{ (productos)} - \Sigma n \Delta H^{\ominus}_f \text{ (reactivos)}$$

Ejemplo 1:

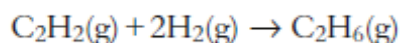


$$\Delta H^{\ominus}_r = [(2 \times 0) + (3 \times -394)] - [(-822) + (3 \times -111)]$$

$$\Delta H^{\ominus}_r = (-1182) - (-1155)$$

	$\Delta H^{\ominus}_f / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-822
$\text{CO}(\text{g})$	-111
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394

Ejemplo 2:



$$\Delta H^{\ominus} = -311 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus}_r = \Sigma \Delta H^{\ominus}_f(\text{products}) - \Sigma \Delta H^{\ominus}_f(\text{reactants})$$

$$-311 = -85 - [\Delta H^{\ominus}_f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) + 2 \times 0]$$

Rearranging the equation gives:

$$\Delta H^{\ominus}_f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = -85 + 311$$

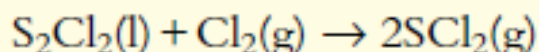
Therefore the standard enthalpy change of formation of ethyne is  $+226 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

# Ejercicios

Write equations for the enthalpy change of formation of the following:

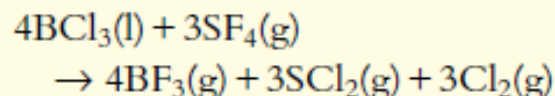
- a HF(g)
- b CH<sub>3</sub>Cl(g)
- c H<sub>2</sub>O(l)
- d C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH(l)

Calculate the enthalpy change for the following reaction, given the enthalpy changes of formation in the table:



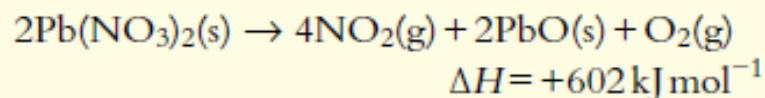
	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (l)	-59.4
SCl <sub>2</sub> (g)	-19.7

Calculate the enthalpy change for the following reaction, given the enthalpy changes of formation in the table:



	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
BCl <sub>3</sub> (l)	-427
SCl <sub>2</sub> (g)	-19.7
SF <sub>4</sub> (g)	-775
BF <sub>3</sub> (g)	-1137

Calculate the enthalpy change of formation of NO<sub>2</sub>(g) from the following data:



	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (s)	-452
PbO(s)	-217


# Entalpía estándar de combustión



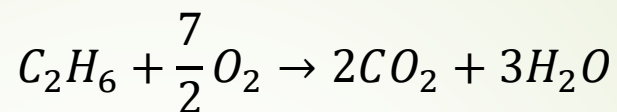
- Para comparar la eficacia de los combustibles se utiliza la valoración energética que se refiere a la combustión de un mol de sustancia en su estado estándar.
- **Entalpía estándar de combustión**, o calor de combustión, de una sustancia es la variación de entalpía que se produce cuando se quema un mol de la sustancia en condiciones estándar.
- Todas las entalpías de combustión son negativas, ya que todas las reacciones de combustión son exotérmicas(completas e incompletas).



Compuesto	Nombre	$\Delta H^\circ_{comb}(\text{kcal/mol})$
$\text{CH}_4(\text{g})$	metano	-212.8
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	etano	-372.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g})$	propano	-530.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g})$	butano	-687.4
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}(\text{g})$	2-metilpropano	-685.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3(\text{l})$	hexano	-995.0
$(\text{CH}_2)_6$	ciclohexano	-936.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$	etanol	-336.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	azucar de caña	-1348.2



Ejemplo 1:



$$\Delta H_f C_2H_6 = -84,6 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f CO_2 = -393,5 \text{ KJ/mol}$$

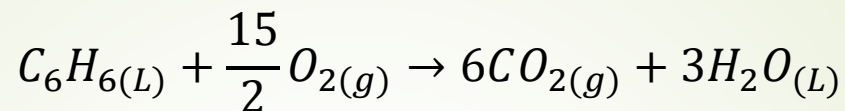
$$\Delta H_f H_2O = -285,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ} r = \Sigma n \Delta H_f^{\circ} (\text{productos}) - \Sigma n \Delta H_f^{\circ} (\text{reactivos})$$

$$\Delta H^{\circ} r = (2(-393,5) + 3(-285,8)) - (1(-84,6) + 0) = -11559,7 \text{ KJ}$$

En este caso  $\Delta H^{\circ} r = \Delta H^{\circ} c$

Ejemplo 2:



$$\Delta H_f C_6H_6 = 82,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f CO_2 = -393,5 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f H_2O = -285,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ} r = \Sigma n \Delta H_f^{\circ} (\text{productos}) - \Sigma n \Delta H_f^{\circ} (\text{reactivos})$$

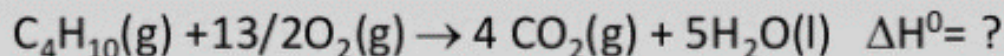
$$\Delta H^{\circ} r = \Delta H^{\circ} c = (6(-393,5) + 3(-285,8)) - (1(82,8) + 0) = -3300 \text{ KJ}$$



## Ejemplo 3,

Conocidas las entalpías estándar de formación del butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), agua líquida y  $\text{CO}_2$ , cuyos valores son respectivamente  $-124'7$ ,  $-285'8$  y  $-393'5$  kJ/mol, calcular la entalpía estándar de combustión del butano.

La reacción de combustión del butano es:



Aplicamos:  $\Delta H^0 = \sum n_p \Delta H_f^0(\text{product.}) - \sum n_r \Delta H_f^0(\text{reactivos})$

$$\Delta H^0 = 4(-393'5 \text{ kJ/mol}) + 5(-285'8 \text{ kJ/mol}) - 1(-124'7 \text{ kJ/mol}) = -2878'3 \text{ kJ/mol}$$

Luego la entalpía estándar de combustión será:

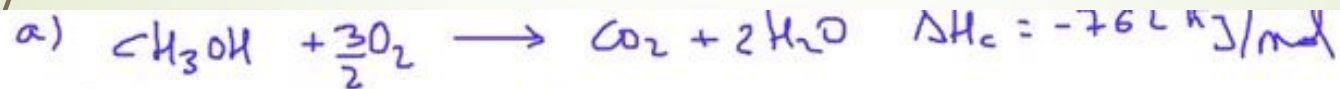
$$\Delta H^0_{\text{combustión}} = -2878'3 \text{ kJ/mol}$$

# ejercicio

El metanol es un posible sustituto de las gasolinas como combustible en los motores de explosión. Si la entalpía de combustión del metanol vale  $\Delta H_c = -762 \text{ kJ/mol}$ : a) halla el calor liberado cuando se queman 200 g de metanol en exceso de oxígeno; b) ¿qué masa de  $\text{O}_2$  se consume cuando se liberan 1225 kJ de calor?

a. -4762,5 KJ

b. 77,3 g  $\text{O}_2$



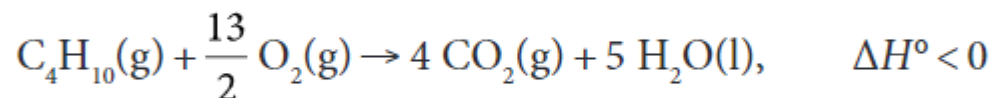
$$200 \text{ g } \cancel{\text{CH}_3\text{OH}} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{CH}_3\text{OH}}}{32 \text{ g } \cancel{\text{CH}_3\text{OH}}} \times \frac{-762 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{CH}_3\text{OH}}} = -4762,5 \text{ kJ}$$

$$\text{b) } 1225 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{CH}_3\text{OH}}}{762 \text{ kJ}} \times \frac{\frac{3}{2} \text{ mol } \text{O}_2}{1 \text{ mol } \cancel{\text{CH}_3\text{OH}}} \times \frac{32 \text{ g } \text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{O}_2} = 77,3 \text{ g } \text{O}_2$$



# Ejercicio selectividad 2018

En un laboratori, cal escalfar 100 litres d'aigua diàriament; l'aigua està a 15 °C, i cal que arribi a una temperatura de 85 °C. La calor emprada per a dur a terme el procés prové d'una caldera que funciona mitjançant la combustió de gas butà, segons la reacció següent:



- a) Calculeu quants kilograms de butà cal cremar cada dia, a pressió constant, per a satisfer les necessitats del laboratori. Supposeu que la reacció es duu a terme en condicions estàndard i a 298 K.

[1 punt]

DADES: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12,0.

Densitat de l'aigua = 1,00 kg L<sup>-1</sup>.

Calor específica de l'aigua = 4 180 J kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>.

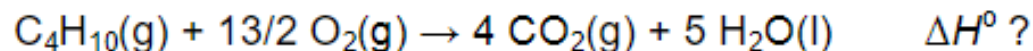
Entalpies estàndard de formació a 298 K:  $\Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -126,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;

$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

A pressió constant:  $q = \Delta H$

# solución

Reacció de combustió del butà:



## Càlcul de l'entalpia de la reacció ( $\Delta H^\circ$ )

Relacionem l'entalpia de la reacció amb l'entalpia de formació de reactius i productes:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^\circ_{\text{f, productes}}) - (\sum n_r \Delta H^\circ_{\text{f, reactius}}) \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [4 \times \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2) + 5 \times \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})] - [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{butà}))]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(4 \times -393,5) + (5 \times -285,8)] - [(1 \times -126,2)]$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -2876,8 \text{ kJ} \quad (\text{ó } -2876,8 \text{ kJ/ mol}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no indiquen les unitats de la entalpia de reacció (o són incorrectes) es penalitzarà 0,1 p

# Solució

Massa de butà que cal per escalfar l'aigua.

$$\text{massa d'aigua} = 100 \text{ L} \times (1 \text{ kg} / 1 \text{ L}) = 100 \text{ kg}$$

$$\Delta T = (85 - 15) = 70^{\circ}\text{C}$$

$$q = C_e m \Delta T \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$q = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \times 70^{\circ}\text{C} \times 100 \text{ kg} = 29260000 \text{ J} = 2,926 \times 10^7 \text{ J}$$

$$q = 2,926 \times 10^7 \text{ J} \times (1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J}) = 2,926 \times 10^4 \text{ kJ} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta H_{\text{comb}} \text{ metà} = -2876,82 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$\text{A pressió constant: } q = \Delta H = -2876,8 \text{ kJ} / \text{mol} \text{ (calor alliberada)} \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$\text{Massa molecular del butà} = (4 \times 12) + (10 \times 1) = 58 \text{ g/mol}$$

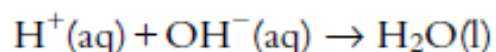
$$2,926 \times 10^4 \text{ kJ} \times (1 \text{ mol butà} / 2876,8 \text{ kJ}) \times (58,0 \text{ g butà} / 1 \text{ mol butà}) = 589,9 \text{ g butà}$$

$$\text{Massa de butà} = 589,9 \text{ g} \quad [0,2 \text{ p}]$$

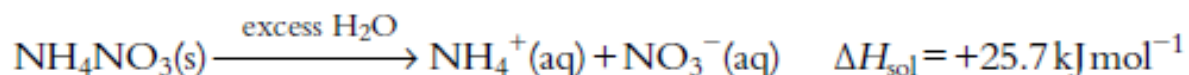
## Enthalpy changes in solution

A general method for measuring enthalpy changes involving solutions in the laboratory is to measure out known amounts of reagents, record their initial temperatures, mix together the reagents in a polystyrene cup and record the maximum/minimum temperature observed. The specific heat capacity of the final solution is assumed to be the same as for water. Before we look at some examples of how to do this, we must consider a couple of definitions.

**Enthalpy change of neutralisation ( $\Delta H_n$ )** is the enthalpy change when one mole of water molecules are formed when an acid ( $H^+$ ) reacts with an alkali ( $OH^-$ ) under standard conditions:



**Enthalpy change of solution ( $\Delta H_{sol}$ )** is the enthalpy change when one mole of solute is dissolved in excess solvent to form a solution of 'infinite dilution' under standard conditions, e.g.:



The enthalpy change of neutralisation is always exothermic.

'Infinite dilution' means that any further dilution of the solution produces no further enthalpy change – i.e. the solute particles are assumed not to interact with each other in the solution.

The enthalpy change of solution may be exothermic or endothermic.

# Select. Sep. 2018

La urea ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ) és una substància que alguns organismes vius sintetitzen per eliminar l'excés d'amoniac del cos. Observeu les dades termodinàmiques de la taula següent:

Reacció	Variació d'entalpia $\Delta H^\circ$ a 298 K (kJ)
$2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-133,3
$2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-119,3
$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$	-46,1
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8
$\text{C}(\text{s, grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-393,5

a) Calculeu l'entalpia estàndard de formació, a 298 K, de la urea sòlida.

[1 punt]

b) El procés de dissolució de la urea en aigua es pot representar per mitjà de l'equació següent:



Calculeu la variació d'entalpia estàndard d'aquest procés de dissolució a 298 K. Expliqueu de quina manera la temperatura afectarà la dissolució de la urea.

[1 punt]



# solución

Primera reacció de la taula:  $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta H^\circ_1 = -133,3 \text{ kJ}$

Per determinar  $\Delta H_f$  de la urea sòlida podem relacionar la variació d'entalpia de la reacció anterior ( $\Delta H^\circ_1$ ) amb les entalpies de formació dels productes i reactius:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= (\sum n_p \Delta H^\circ_{f, \text{productes}}) - (\sum n_r \Delta H^\circ_{f, \text{reactius}}) \\ \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}}) + 1 \times (\Delta H^\circ_{f, \text{aigua, l}})] - [(2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{amoníac, g}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{CO}_2, \text{g}})]\end{aligned}$$

**[0,3 p]**

Les reaccions 3, 4 i 5 de la taula són, respectivament, les entalpies estàndard de formació del  $\text{NH}_3(\text{g})$ , de l' $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  i del  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

$$\Delta H^\circ_{f, \text{amoníac, g}} = -46,1 \text{ kJ}; \Delta H^\circ_{f, \text{aigua, l}} = -285,8 \text{ kJ}; \Delta H^\circ_{f, \text{CO}_2, \text{g}} = -393,5 \text{ kJ}$$

**[0,3 p]**

Substituint:  $-133,3 = [(\Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}}) + (-285,8)] - [(2 \times (-46,1)) + (-393,5)]$

$$\Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}} = -333,2 \text{ kJ}$$

**L'entalpia de formació de la urea sòlida és  $-333,2 \text{ kJ}$  (o  $-333,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ )**

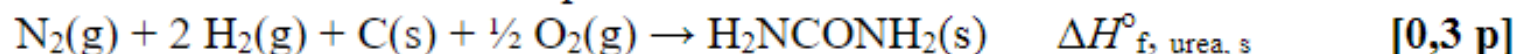
**[0,4 p]**

- *Es descomptaran 0,2 p si no indiquen les unitats (o són errònies)*

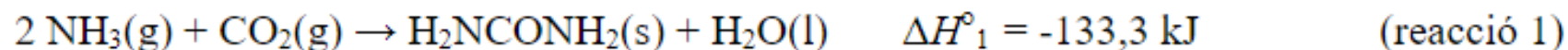
# solución

## Procediment 2

La reacció de formació de la urea es pot escriure com:



Aquesta reacció es pot escriure com a combinació de les següents reaccions de la taula:



[0,3 p]

Aplicant la llei de Hess:  $\Delta H^\circ_{\text{f, urea, s}} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_5$

$$\Delta H^\circ_{\text{f, urea, s}} = -133,3 + (2 \times (-46,1)) + (285,8) + (-393,5)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f, urea, s}} = -333,2 \text{ kJ}$$

**L'entalpia de formació de la urea sòlida és  $-333,2 \text{ kJ}$  (o  $-333,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ )**

[0,4 p]

- *Es descomptaran 0,2 p si no indiquen les unitats (o són errònies)*



# Ejercicio

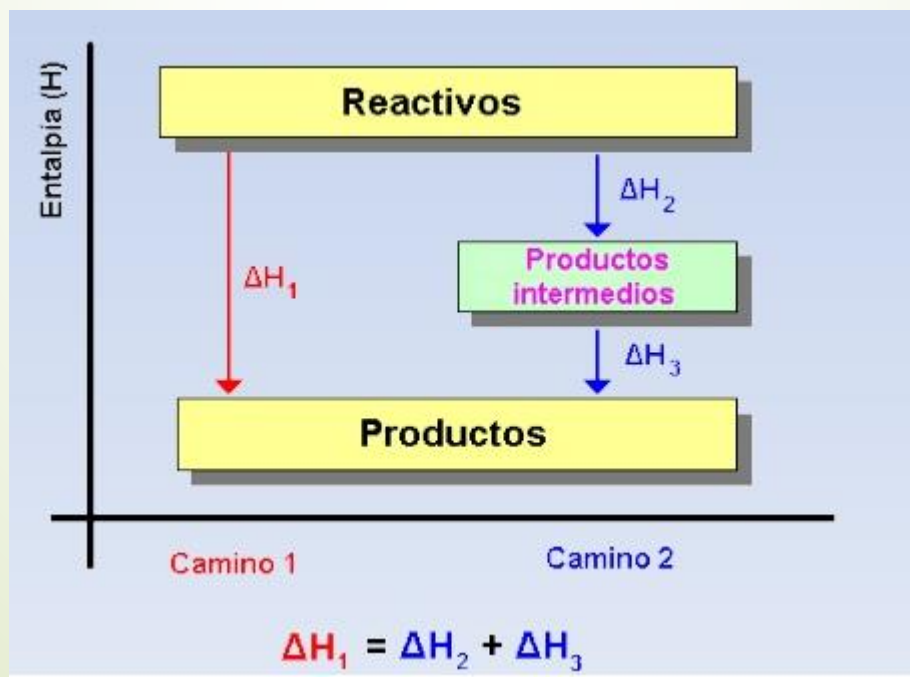
En el proceso metalúrgico de obtención de hierro en el alto horno, se produce la reacción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  con  $\text{CO}(\text{g})$  para formar  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

- i. Calcule la entalpía estándar de la reacción. Indique si es un proceso endotérmico o exotérmico. **(1,5 puntos)**
- ii. Calcule la cantidad de energía involucrada en la formación de 500 kg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  y los moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$  que se forman. **(1,0 punto)**

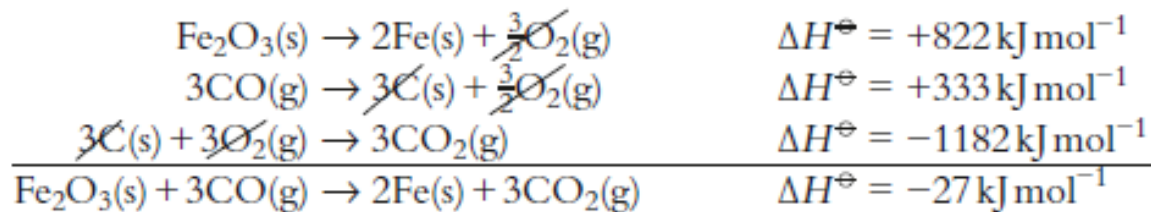
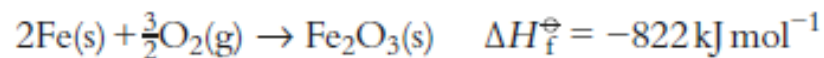
**Datos:**  $\Delta H^\circ_f[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = - 824,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_f[\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})] = - 1118 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_f[\text{CO}(\text{g})] = - 110,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})] = - 393,5 \text{ kJ/mol}$ . Masas atómicas: Fe = 55,85 u; O = 16 u.

# LA LEY DE HESS

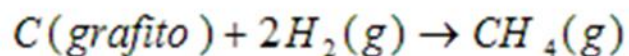
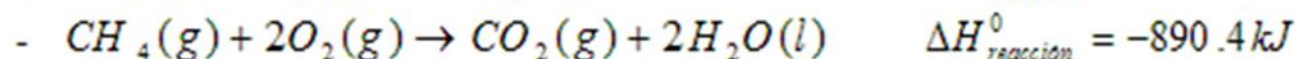
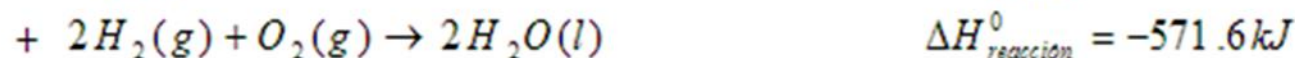
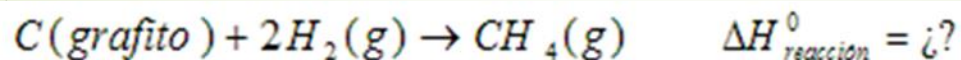
- Dado el carácter de función de estado de la entalpía, puede considerarse: ***“Si una reacción puede producirse en varias etapas, reales o teóricas, su variación de entalpía es igual a la suma de las entalpías de reacción de estas reacciones intermedias”*** (Ley de Hess).
- Es un método en donde la suma algebraica de las reacciones es igual a la suma algebraica de las entalpías.



# Ejemplo 1,



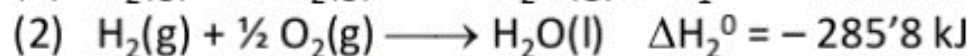
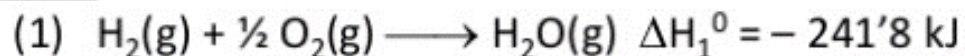
## Ejemplo:2



$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = (-395.5 \text{ kJ}) + (-571.6 \text{ kJ}) - (-890.4 \text{ kJ}) = -74.7 \text{ kJ}$$

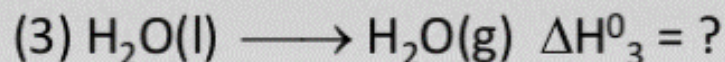
➤ Ejemplo3,

**Ejemplo:** Dadas las reacciones



calcular la entalpía de vaporización del agua en condiciones estándar.

La reacción de vaporización es...



(3) puede expresarse como (1) – (2), luego

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 =$$

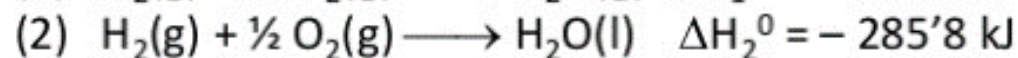
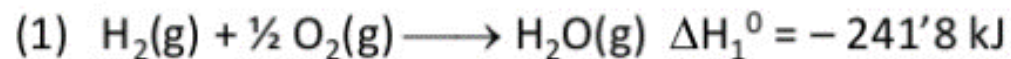
$$\Delta H_3^0 = -241'8 \text{ kJ} - (-285'8 \text{ kJ}) = 44 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{vaporización}}^0 = 44 \text{ kJ /mol}$$

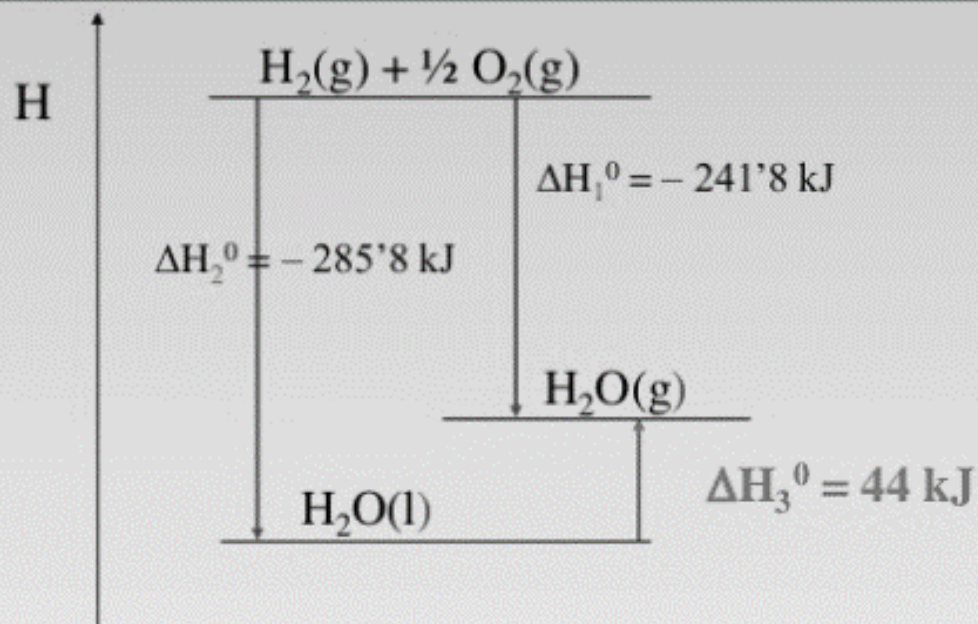


# Ejemplo 3 por diagrama

**Ejemplo:** Dadas las reacciones



calcular la entalpía de vaporización del agua en condiciones estándar.



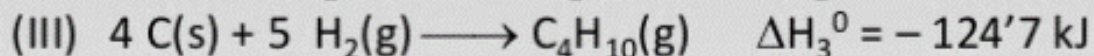
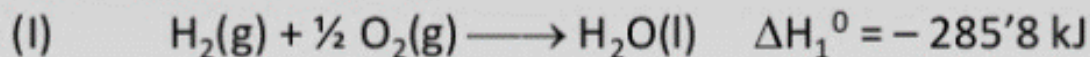
## Ejemplo 4

Conocidas las entalpías estándar de formación del butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), agua líquida y  $\text{CO}_2$ , cuyos valores son respectivamente  $-124'7$ ,  $-285'8$  y  $-393'5$  kJ/mol, calcular la entalpía estándar de combustión del butano.

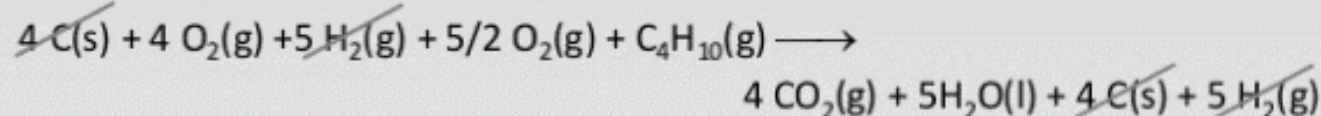
Si utilizamos la ley de Hess, la reacción:



Puede obtenerse a partir de:



Reacción objetivo =  $4 \cdot \text{(II)} + 5 \cdot \text{(I)} - \text{(III)}$



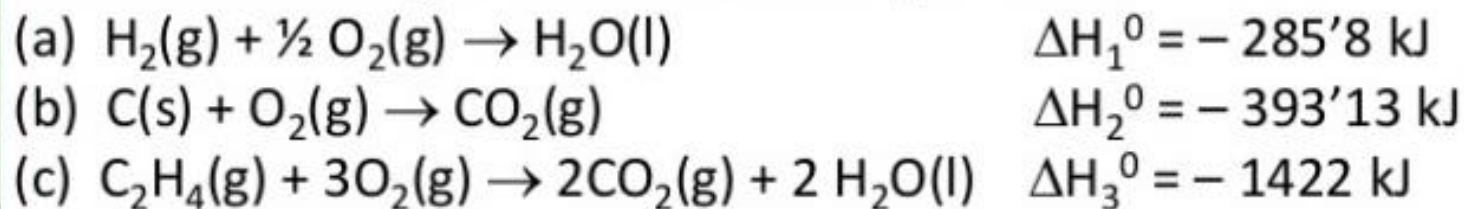
$$\Delta H^0_4 = 4 (-393'5 \text{ kJ/mol}) + 5 (-285'8 \text{ kJ/mol}) - 1 (-124'7 \text{ kJ/mol}) =$$

$$\Delta H^0_4 = -2878'3 \text{ kJ}$$

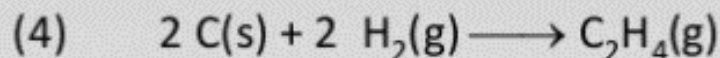


# Ejercicio

Determinar  $\Delta H_f^0$  del eteno ( $C_2H_4$ ) a partir de los calores de reacción de las siguientes reacciones químicas:



La reacción de formación del eteno  $C_2H_4(g)$  a partir de sus constituyentes en estado normal es:



(4) se puede expresar como  $2 \cdot (b) + 2 (a) - (c)$

$$\begin{aligned} \text{Luego: } \Delta H_4^0 &= 2 \cdot \Delta H_b^0 + 2 \cdot \Delta H_a^0 - \Delta H_c^0 \\ &= 2 \cdot (-393'13 \text{ kJ}) + 2 \cdot (-285'8 \text{ kJ}) - (-1422 \text{ kJ}) = 64'14 \text{ kJ} \end{aligned}$$

es decir  **$\Delta H_f^0$  (eteno) = 64'14 kJ/mol**

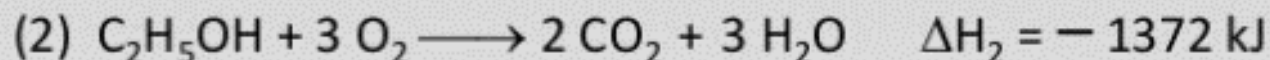
Es una reacción endotérmica

# Ejercicio

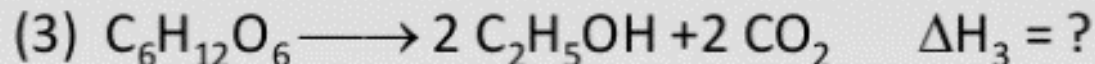
Las entalpías de combustión de la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) y del etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) son  $-2815 \text{ kJ/mol}$  y  $-1372 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. Con estos datos determina la energía intercambiada en la fermentación de un mol de glucosa, reacción en la que se produce etanol y  $\text{CO}_2$ .

¿Es exotérmica la reacción?

Las reacciones de combustión son, respectivamente:



La reacción de fermentación de la glucosa es:



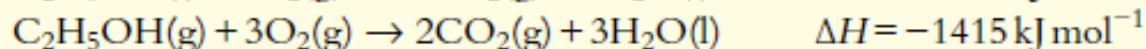
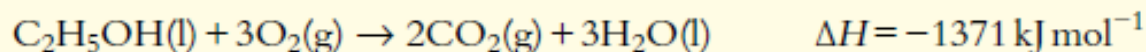
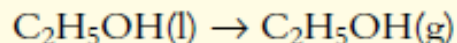
(3) puede expresarse como  $(1) - 2 \cdot (2)$ , luego

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2 \cdot \Delta H_2 = -2815 \text{ kJ} - 2 \cdot (-1372 \text{ kJ}) = -71 \text{ kJ}$$

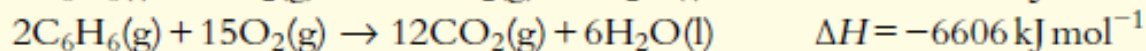
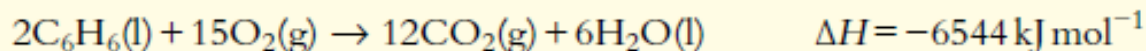
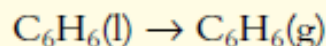
• y la reacción es exotérmica.

# Ejercicios

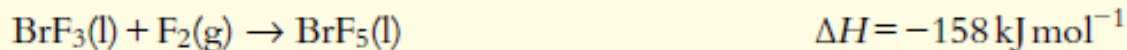
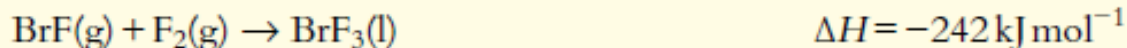
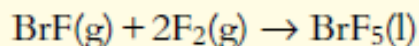
**a** Use the data below to calculate the enthalpy change for the process:



**b** Use the data below to calculate the enthalpy change for the process:



**a** Use the data below to calculate the enthalpy change for the reaction:

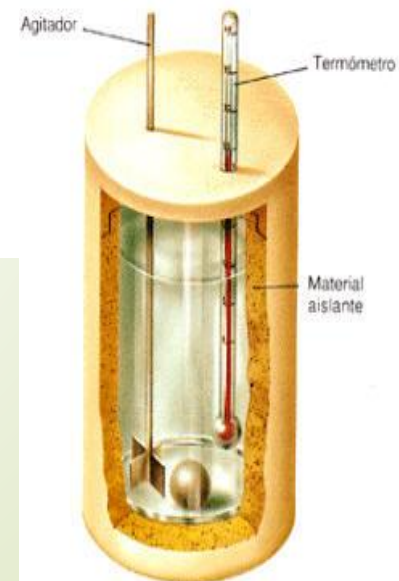


# Cálculo de entalpías en el laboratorio

- La variación de entalpía puede calcularse como el calor transferido por un sistema cerrado durante una reacción química.
- Para calcular el calor transferido necesitamos conocer la capacidad calorífica específica ( $c$ ), que se define como la cantidad de calor que es necesario comunicar a un gramo de una sustancia pura para aumentar su temperatura en  $1^{\circ}\text{C}$  o en  $1\text{ K}$ .
- El calor transferido viene dado por la expresión:

$$q = m c \Delta T$$

- ❑ Para el cálculo del calor transferido utilizaremos un calorímetro, dentro del cuál tendrá lugar la reacción.
- ❑ Una vez hallado el calor, deberemos expresar la variación de entalpía en  $\text{kJ mol}^{-1}$



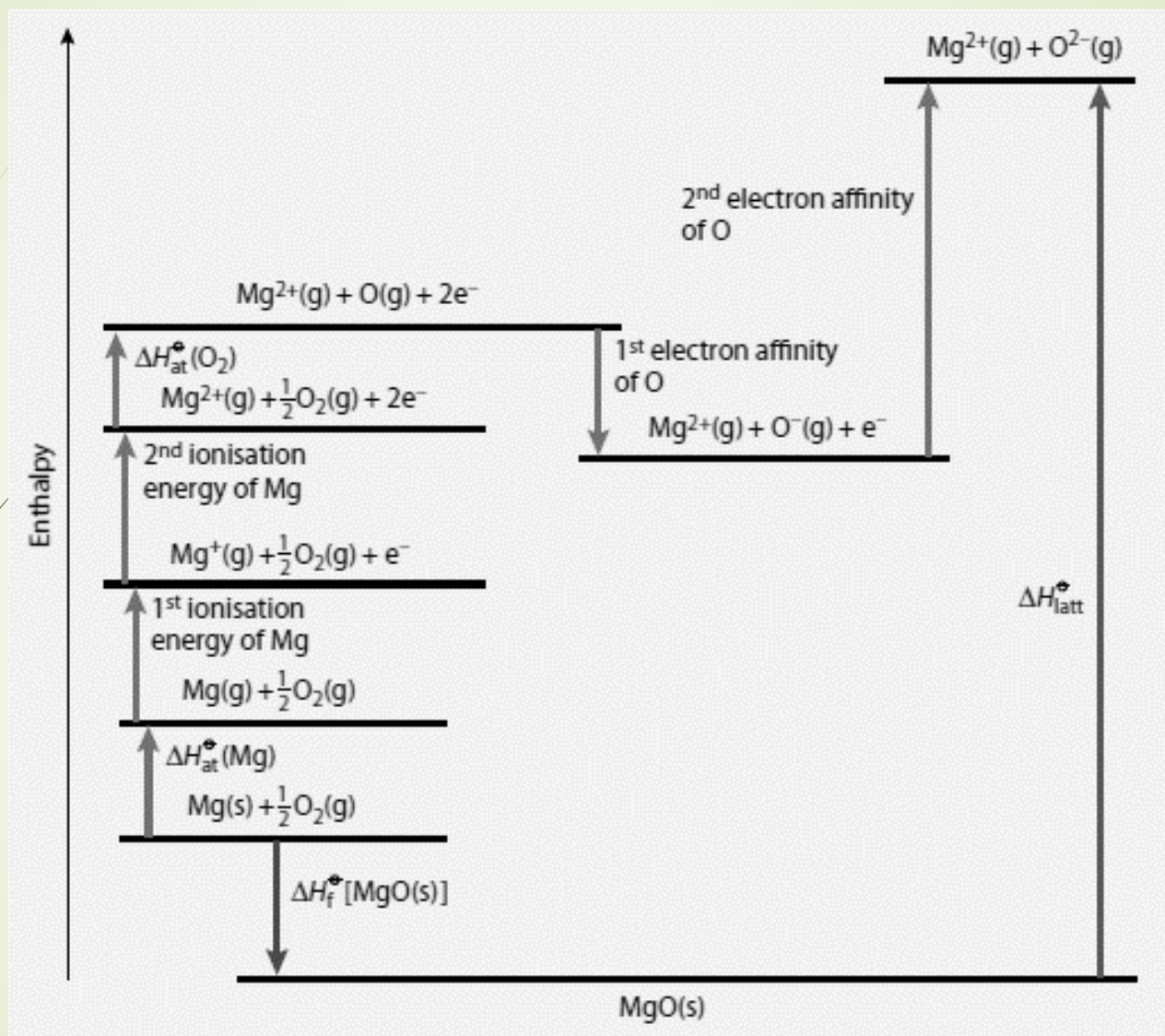
# Entalpía reticular ciclo de Born-Haber

Cambio de energía cuando se forma 1 mol de cristal iónico a partir de los iones en estado gas.

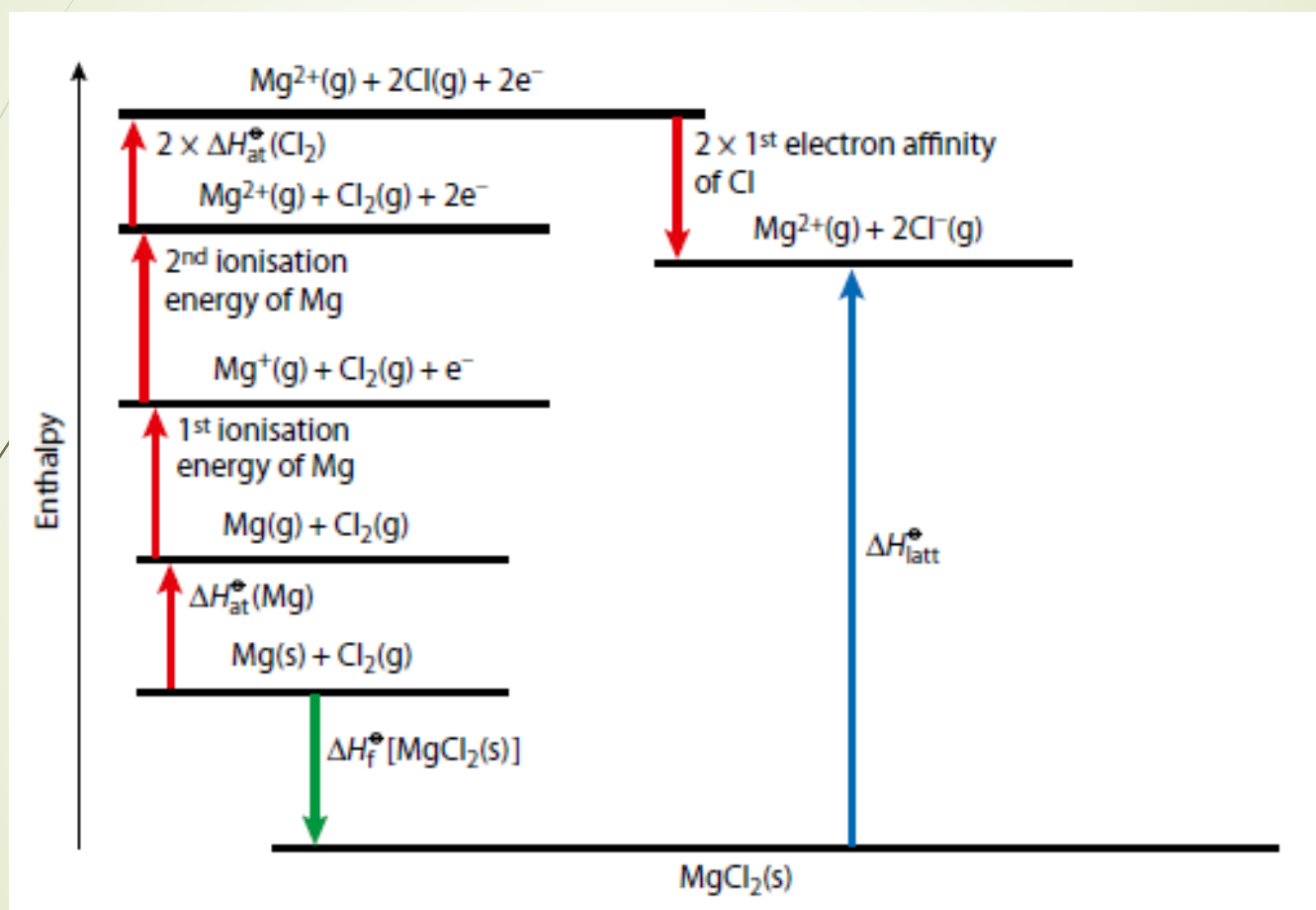
Draw a Born–Haber cycle for magnesium oxide and use it to work out the second electron affinity of oxygen.

Enthalpy term	Enthalpy change / $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{at}}^{\ominus} [\text{Mg(s)}]$	150
$\Delta H_{\text{at}}^{\ominus} [\text{O}_2(\text{g})]$	248
first ionisation energy (Mg)	736
second ionisation energy (Mg)	1450
first electron affinity (O)	–142
$\Delta H_f^{\ominus} (\text{MgO})$	–602
$\Delta H_{\text{latt}}^{\ominus} (\text{MgO})$	3889





## The Born-Haber cycle for $\text{MgCl}_2$





# Comparación de entalpías reticulares

Substance	NaCl		MgCl <sub>2</sub>		MgO	
lattice enthalpy / kJ mol <sup>-1</sup>	+771		+2526		+3791	
charges on ions	1+	1-	2+	1-	2+	2-
radius of metal ion / pm	95		65		65	
Substance	CsCl		BaCl <sub>2</sub>		BaO	
lattice enthalpy / kJ mol <sup>-1</sup>	+645		+2056		+3054	
charges on ions	1+	1-	2+	1-	2+	2-
radius of metal ion / pm	169		135		135	

A menor radio, mayor fuerza de enlace, mayor estabilidad  
Las cargas se multiplican en valor absoluto y se comparan

## The effect of charge

$\text{MgCl}_2$  has a higher lattice enthalpy than  $\text{NaCl}$  (Figure 5.23).

The higher the charges on the ions, the more strongly they will attract each other – and therefore the greater the lattice enthalpy.

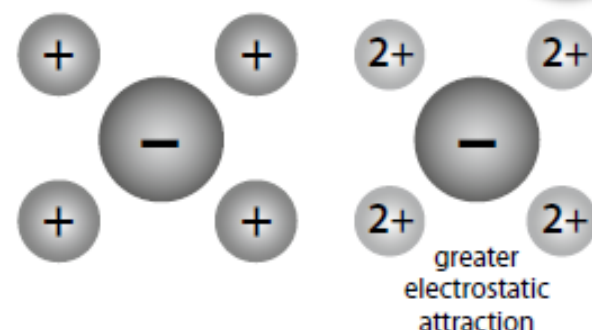
The force between ions is proportional to the product of the charges, so the force of attraction increases along the series:

$$1+/1- < 1+/2- < 2+/2-$$

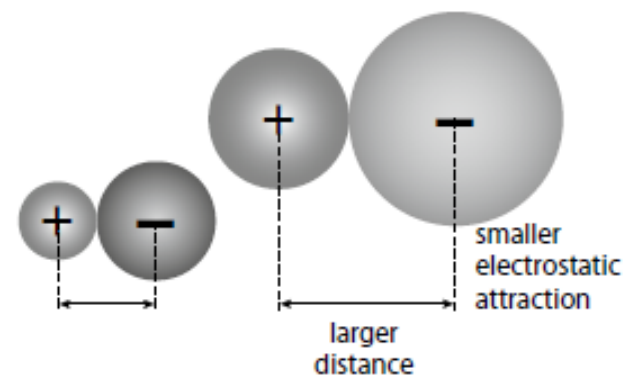
## The effect of size

$\text{CsCl}$  has a smaller lattice enthalpy than  $\text{NaCl}$ .

Ions act like point charges – a positive ion such as  $\text{Na}^+$  behaves as if its ionic charge all acts at its centre and a negative ion such as  $\text{Cl}^-$  behaves as if a  $1-$  charge exists at its centre. The bigger the ionic radii, the greater the distance between the centres of the ions and, therefore, the smaller the attraction between the ions and the smaller the lattice enthalpy (Figure 5.24).



**Figure 5.23**  $\text{NaCl}$  contains  $1+$  and  $1-$  ions, whereas  $\text{MgCl}_2$  contains  $2+$  and  $1-$  ions.



**Figure 5.24** Smaller ions have a greater attraction between them.

# Ejercicio

Use the data in the table to calculate the first electron affinity of Br.

	/kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_{\text{at}}$ [K(s)]	90
$\Delta H_{\text{at}}$ [Br <sub>2</sub> (l)]	112
first ionisation energy (K)	418
$\Delta H_{\text{latt}}$ (KBr)	670
$\Delta H_{\text{f}}$ (KBr(s))	-394

Use the data in the table to calculate the lattice enthalpy of BaF<sub>2</sub>.

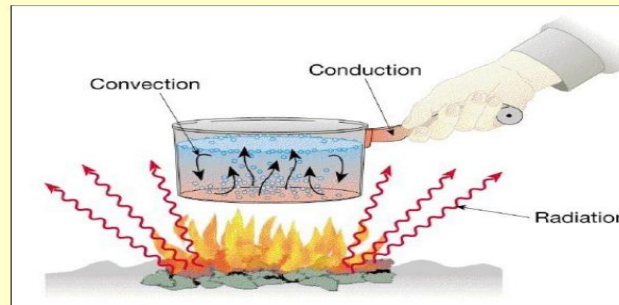
	/kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_{\text{at}}$ [Ba(s)]	176
$\Delta H_{\text{at}}$ [F <sub>2</sub> (g)]	79
first ionisation energy (Ba)	502
second ionisation energy (Ba)	966
first electron affinity (F)	-348
$\Delta H_{\text{f}}$ (BaF <sub>2</sub> (s))	-1201

Arrange the following in order of increasing lattice enthalpy (smallest first):

LiF            KCl            CaO  
CaS            CaCl<sub>2</sub>

# Primer principio de la termodinámica

- **La energía no se crea ni se destruye, por lo que en cualquier proceso termodinámico, la cantidad total de energía del universo se mantiene constante.** (Principio de conservación de la energía)
- La energía potencial química se almacena en los enlaces químicos de los reactivos y productos, mientras que la temperatura de la mezcla de reacción es una función de la energía cinética de los átomos, iones y moléculas presentes.
- **El calor** es una forma de energía que se transfiere desde un cuerpo más caliente a otro más frío, en función de un gradiente de temperatura. El calor puede transferirse por conducción, convección o radiación.



# Primer principio de la termodinámica

- ❑ Cuando el calor se transfiere a un cuerpo, el resultado es un incremento de la energía cinética de sus partículas y, en consecuencia, un aumento de temperatura o un cambio de fase.
- ❑ Energía interna ( $U$ ): es la suma de las energías cinéticas y potenciales de las partículas que forman el sistema. Es su energía total. Es una variable de estado, no se puede medir pero su variación sí.

**SISTEMA ABIERTO:** Entra y sale energía (en forma de calor y trabajo) y masa.

Energía inicial + Energía entra- Energía que sale= Energía final

Energía final – Energía inicial= Energía entra –Energía que sale

Energía final – Energía inicial= (Q entra+ W entra +masa entra) – Q sale- W sale – masa sale.

**SISTEMA CERRADO:** Intercambio de energía por tanto no hay intercambio de masa.

Energía final – Energía inicial= Q entra+ W entra – Q sale- W sale.

$\Delta U = Q \text{ entra} - Q \text{ sale} + W \text{ entra} - W \text{ sale}.$

$\Delta U = Q \text{ neto} + W \text{ neto}$

$$\Delta U = Q + W$$



# Primer principio de la Termodinámica

- Resulta de especial interés la aplicación del primer principio a los procesos que relacionan el trabajo y el calor que intercambia el sistema con su entorno y la energía total que almacena, a la que denominamos **energía interna**,  $U$ .

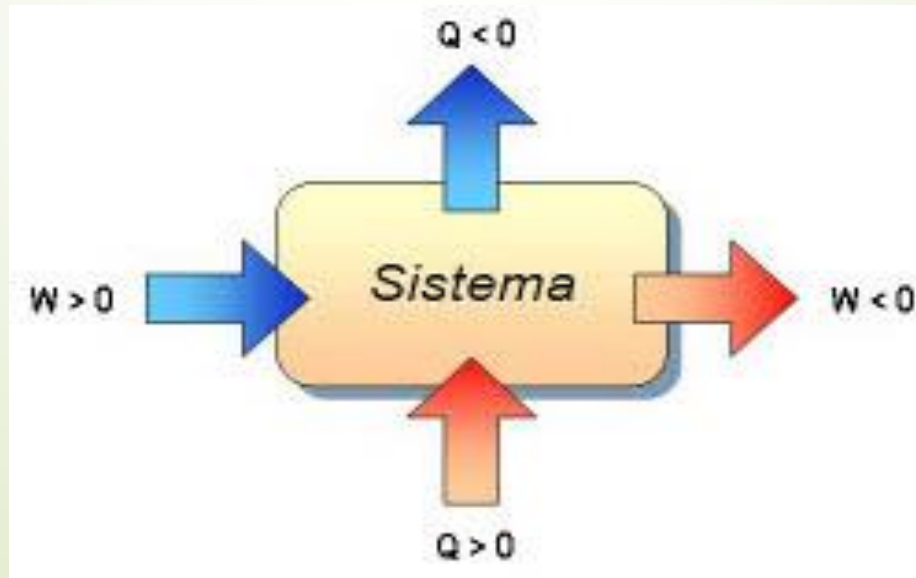
- Para este tipo de procesos, el primer principio se enuncia:

*“La **variación de energía interna**,  $\Delta U$ , de un sistema es igual a la suma del calor,  $Q$ , intercambiado entre el sistema y su entorno, y el trabajo,  $W$ , realizado por el sistema o sobre éste.”*

$$\Delta U = Q + W$$

# Primer principio de la termodinámica

- Por convenio, el signo asignado a cada variable es:
  - El flujo de calor y trabajo desde el entorno hacia el sistema se consideran positivos.
  - El flujo de calor y trabajo desde el sistema hacia el entorno se consideran negativos.

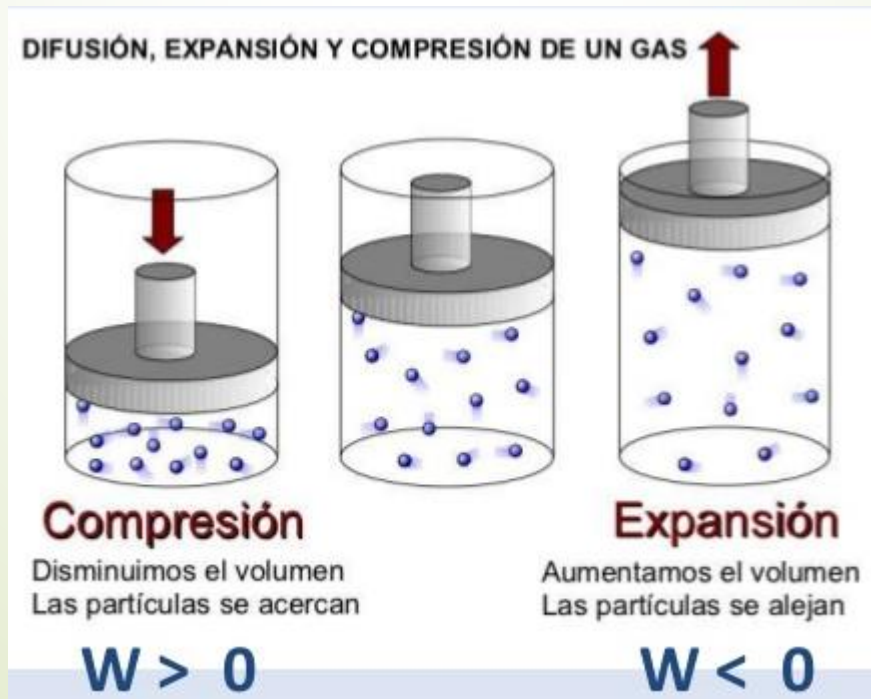


$$\Delta U = Q + W$$

La variación en la energía interna de un sistema es igual al calor ganado por el sistema menos el trabajo realizado por el gas

Si el volumen aumenta (expansión) el trabajo se considera negativo  $W < 0$  (disminuye la energía interna del sistema).

Si el sistema se comprime  $W > 0$  (aumenta la energía interna del sistema)



**Trabajo en termodinámica:** habrá transferencia entre un sistema y su entorno en forma de trabajo, cuando actúen fuerzas entre ambos que generen algún tipo de desplazamiento. Lo habitual es que ese desplazamiento se deba a la expansión o compresión de un gas.

$$P = F/S$$

$$F = P \cdot S$$

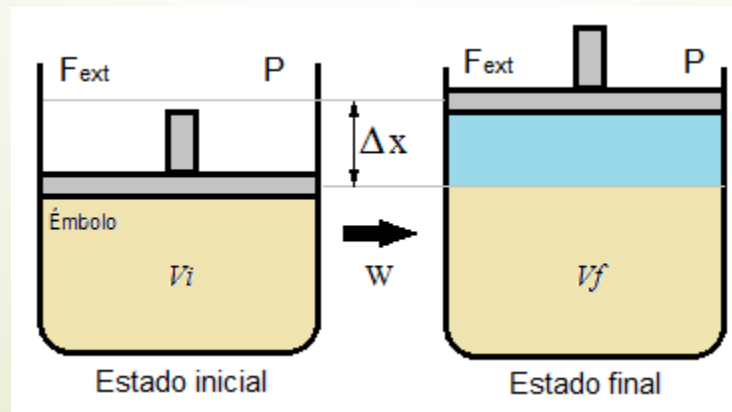
$$W = P \cdot S \cdot \Delta x$$

$$W = P \Delta V$$

Para una expansión se considera el trabajo negativo

$$W = - P \Delta V$$

$$W = P(V_f - V_i)$$



# Aplicaciones del primer principio de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

- **Procesos a temperatura constante (Isotérmico):** en estos casos la energía interna del sistema no varía.

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W$$

- **Procesos a volumen constante (isócoros):** no hay trabajo de expansión ni compresión al permanecer constante el volumen.

$$V_1 = V_2$$

$$\Delta V = 0$$

$$p \Delta V = 0$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

# Aplicaciones del primer principio de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

**Procesos a temperatura constante (Isotérmico):** Habitualmente los procesos físicos y químicos se realizan en recipientes abiertos y a presión atmosférica, que puede considerarse constante. Para expresar la transferencia de calor que tiene lugar entre el sistema y el entorno en estos casos, se utiliza la magnitud denominada entalpía,

$$\Delta U = Q_{\text{entra}} - Q_{\text{sale}} + W_{\text{entra}} - W_{\text{sale}}$$

$$\Delta U = Q_{\text{neto}} + W_{\text{neto}}$$

$$\Delta U = Q_p - W_{\text{sale}} + W_{\text{entra}}$$

$$\Delta U = Q_p - (W_{\text{sale}} - W_{\text{entra}})$$

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

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

$$Q_p = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

$$Q_p = (U_f + P V_{\text{final}}) - (U_i + P V_i)$$

$$H = U + pV$$

$$Q_p = H_f - H_i$$

$$Q_p = \Delta H$$

De donde:

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$



# Aplicaciones del primer principio de la termodinámica

- **Relación entre  $Q_v$  y  $Q_p$ :** teniendo en cuenta que el calor transferido a presión constante,  $Q_p$ , equivale a la variación de entalpía de la reacción y el calor transferido a volumen constante,  $Q_v$ , a la variación de energía interna, podemos escribir:

$$Q_p = \Delta H \quad \text{en donde} \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{o también} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

- Cuando no hay una diferencia significativa de volumen entre los productos y los reactivos, el término  $p\Delta V$  valdrá cero y, por tanto:
$$Q_p = Q_v$$
- Esto ocurre cuando en la reacción solo intervienen sólidos y/o líquidos o cuando no varía el número de moles de las sustancias gaseosas en los productos respecto a los reactivos

# Aplicaciones del primer principio de la termodinámica

$$\Delta U = Q + W$$

- **Procesos donde no hay intercambio de calor (adiabático):** en estos casos el calor no varía.

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W$$

PROCESO	ISOTERMICO	ISOCORO	ISOBARO	ADIABATICO
Variable de estado	$T = \text{constante}$	$V = 0$	$P = KTE$	$Q = 0$
$Q$ [KJ]	$Q = -W$	$\Delta U = Q_v$	$Q_p = \Delta H$	0
$W$ [KJ]	$-nRT \ln(V_2/V_1)$	0	$W = \Delta U - Q$	$W = \Delta U$

**Hacer ejercicios.**

# Ejercicio

El proceso Haber para la síntesis del amoníaco se lleva a cabo a 500°C:



A) ¿Qué cantidad de energía se desprendería en la obtención de 100 g de amoníaco si la reacción se realiza a volumen constante? (1 punto)

$$Q_v = Q_p - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$Q_p = -92,0 \text{ kJ}$$

$\Delta n$  (es la variación en el número de moles de gas)

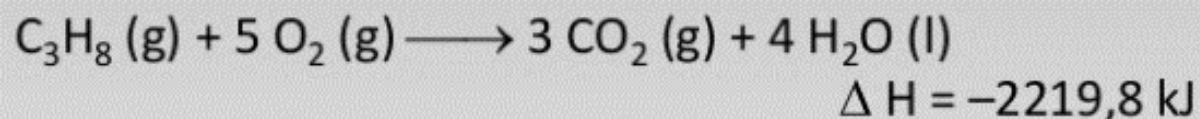
$$n_{\text{productos}} = 2 ; n_{\text{reactivos}} = 1+3=4 \Rightarrow \Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$T = 500 + 273 = 773 \text{ K}$$

- El valor de  $Q_v$  obtenido es para dos moles de amoníaco y no para 100 g...

Determinar la variación de energía interna para el proceso de combustión de 1 mol de propano a 25°C y 1 atm, si la variación de entalpía, en estas condiciones, vale – 2219,8 kJ.



$$n_{\text{reactivos}} = 1+5 = 6 ; n_{\text{productos}} = 3 \Rightarrow \Delta n = -3$$

Sustituyendo en

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = -2219800 \text{ J} + 3 \text{ mol} \cdot (8,3 \text{ J/mol.K}) \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta U = -2212379 \text{ J}$$

$$\Delta U = -2212 \text{ kJ}$$

En un calorímetro se efectúa la siguiente reacción:



En la que se desprenden 881,2 kJ. ¿Cuánto vale  $\Delta H$  y  $\Delta U$  para esta reacción?

En un calorímetro el volumen es constante, por tanto el calor desprendido es  $Q_v$  y como  $Q_v = \Delta U$ ,  **$\Delta U = -881,2 \text{ kJ}$**

Para calcular  $\Delta H$  aplicamos:  $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$

$$n_{\text{reactivos}} = 4 ; n_{\text{productos}} = 4 \Rightarrow \Delta n = 0$$

**$\Delta H = \Delta U = -881,2 \text{ kJ}$**

Para la reacción de combustión del benceno (líquido) a 25°C y 1 atm,  $\Delta H = -3264,5 \text{ kJ/mol}$

Calcula el calor desprendido en esa reacción a volumen constante ( $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

**Solución:**  $Q_v = -3260,8 \text{ kJ}$

En un calorímetro se determina el calor de combustión del metano, que resulta ser  $-884,6 \text{ kJ/mol}$ . Si la variación de entalpía en condiciones estándar es  $-889,5 \text{ kJ/mol}$ . Calcula el trabajo intercambiado y si es de expansión o de compresión

**Solución:**  $W = 4,9 \text{ kJ/mol}$

Signo positivo indica trabajo de compresión