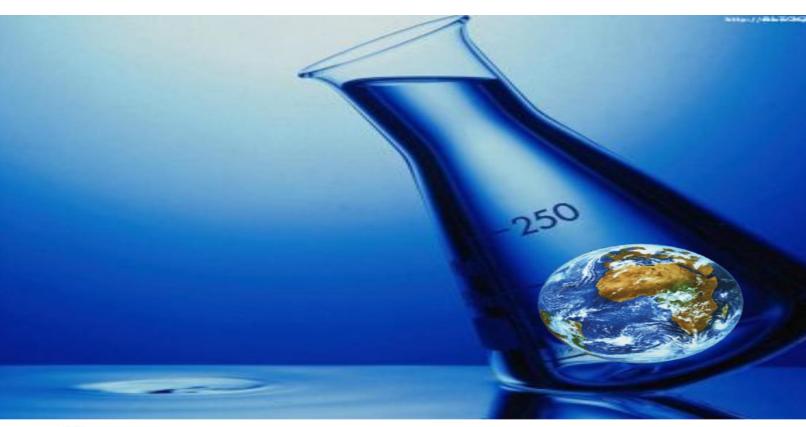
# Unidad Temática 5

# **TERMODINÁNICA**







Cátedra de Geoquímica

# 2<sup>da</sup> clase

## **Temario**

- Termoquímica
  - Significado del signo del calor de reacciónTipos de calores de reacción

  - o Ley de Hess
- Entalpía como medida de la reactividad de una reacción.

## **Termoquímica**

Es del interés de la Geoquímica poder establecer la estabilidad de los minerales en ciertas condiciones de P y T. Para ello se deben conocer las reacciones que conducen a la formación de los mismos y los intercambios de calor que conllevan. Para tal fin se apela a la Termoquímica.

Termoquímica es el estudio de los cambios calóricos que se producen en las reacciones químicas

Se efectúa *a P cte*., entonces:

 $Q_p = \Delta H$ .

En una reacción química **los contenidos calóricos de los productos son, en general, diferentes a los de los reactivos** y así los cambios químicos estarán acompañados por cambios energéticos, que pueden **manifestarse como calor**.

ΔH, llamado entalpía o calor de reacción, por ser una función de estado, representa para cualquier sustancia en un estado físico definido, la diferencia entre el contenido de calor de los productos de reacción y el contenido de calor de los reactivos, a presión constante y a una temperatura definida.

$$\Delta \mathbf{H_r} = (\Sigma \Delta \mathbf{H_p} - \Sigma \Delta \mathbf{H_r})$$

#### Significado del signo del calor de reacción

- Cuando **el sistema**, al reaccionar químicamente, **libera calor**, la reacción es **exotérmica** y el **ΔH de la misma será negativo** dado que los productos quedan con menor contenido energético que los reactivos.
- Si es necesario aportar energía para que la reacción se produzca ésta será endotérmica y el ΔH positivo.

#### Tipos de calores de reacción

Existen diferentes clases de calor de reacción dependiendo del tipo de reacción:

← Calor de formación o entalpía estándar molar de formación (ΔH°<sub>f</sub>):

Es el calor puesto en juego cuando se forma 1 mol de un compuesto en estado estándar a partir de sus *elementos constituyentes*, en *estado normal o estándar*.

El estado estándar de una sustancia es su forma estable a 25 °C y a 1 atmósfera de P.

Los valores de **los contenidos calóricos para los elementos en sus estados estándar se consideran, por convención, iguales a cero (\Delta H^o\_f = 0 \ Kcal/mol)**, dado que no se requiere ninguna energía para producirlos a partir de sí mismos, en las mismas condiciones de P y T.

Los estándar a 25 °C de algunos elementos, o sea, donde  $\Delta H^\circ{}_f$  = 0 Kcal/mol, son:

- $_{\circ}$   $H_{2(g)}$
- $\circ$   $O_{2(g)}$
- $\circ$   $C_{(grafito)}$
- $\circ$  Na<sub>(s)</sub>
- $_{\circ}$  Br<sub>2(1)</sub>
- $\circ$  Cr<sub>(s)</sub>
- $\circ$   $S_{(r\acute{o}mbico)}$
- $_{\circ}$   $H_2O_{(1)}$
- $\circ$  CO<sub>2(g)</sub>

Los polimorfos u otros estados de la materia tendrán un contenido calórico diferente:

$$\Delta H^{\circ}_{f} \ para \ el \ C_{(grafito)} = 0 \ Kcal/mol$$
 
$$\Delta H^{\circ}_{f} \ mara \ el \ Br_{2(l)} = 0 \ Kcal/mol$$
 
$$\Delta H^{\circ}_{f} \ " \ C_{(diamante)} = 0,4533 \ Kcal/mol$$
 
$$\Delta H^{\circ}_{f} \ " \ " \ Br_{2(g)} = 7,387 \ Kcal/mol$$

- **♣** Calor de combustión: es la variación de entalpía que acompaña a la combustión completa de 1 mol de un compuesto a 25°C y 1 atmósfera de P.
- **Calor de disolución,** como se ha visto en la UT 4, es un proceso que implica la hidratación del compuesto y su posterior disociación:

 $\Delta H$  disolución =  $\Delta H$  hidratación +  $\Delta H$  disociación

- Calor de hidratación
- Calor de disociación

#### Ley de Hess

En 1840 G.H. Hess determinó que el cambio de entalpía de una reacción es el mismo, suceda éste en una o en varias etapas. Esto concuerda con el hecho de que  $\Delta H$  es una función de estado, depende sólo de los estados inicial y final del sistema, por lo tanto:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H_{\text{productos}} - \Sigma \Delta H_{\text{reactivos}}$$

En el caso de que estos calores de reacción no puedan medirse directamente, como en una reacción muy exotérmica, cuyo  $\Delta H_{reacción}$  (-) fuera tan grande que pudiera ser explosiva, se pueden utilizar etapas intermedias con valores conocidos de  $\Delta H$  o al menos, fácilmente medibles. Por ejemplo:  $\Delta H_f^{\circ}$  del  $H_2SO_4$ , a partir de la combustión de  $S_{(s)}$  a  $SO_{2(g)}$ , oxidación de éste a  $SO_3$  (con Pt como catalizador) e hidratación del  $SO_3$ :

$$S_{(s)} + 2 O_{2(g)} + H_{2(g)} <===> H_2 SO_{4(l)}$$
  $\Delta H_f^{\circ} = ?$ 

Esta es la ecuación de la cual se desea conocer su contenido calórico y se sabe que:

$$\begin{split} S_{(s)} \ + \ O_{2(g)} \ <===> \ SO_{2(g)} & \Delta H_f^\circ = -70,96 \ Kcal/mol \ (1) \\ SO_{2(g)} \ + \ \frac{1}{2} \ O_{2(g)} \ <===> \ SO_{3(g)} & \Delta H_r^\circ = -23,49 \ Kcal/mol \ (2) \\ SO_{3(g)} \ + \ H_2O_{(l)} \ <===> \ H_2SO_{4(l)} & \Delta H_r^\circ = -31,14 \ Kcal/mol \ (3) \\ & \frac{H_{2(g)} \ + \ \frac{1}{2} \ O_{2(g)} \ <===> \ H_2O_{(l)} \\ S_{(s)} \ + \ 2 \ O_{2(g)} \ + H_{2(g)} <===> \ H_2SO_{4(l)} & \Delta H_f^\circ = -68,32 \ Kcal/mol \ (4) \\ \Delta H_f^\circ = \Delta H_1 \ + \Delta H_2 \ + \Delta H_3 \ + \Delta H_4 \end{split}$$

 $\Delta H_f^{\circ}$ = (-70 96 Kcal/mol) + (-23,49 Kcal/mol) + (-31,14 Kcal/mol) + (-68,32 Kcal/mol)  $\Delta H_f^{\circ}$ = -193,91 Kcal/mol.  $\Delta H$  (-) indica liberación de calor como era de esperarse.

Si fuera necesario las ecuaciones pueden invertirse, cambiando el signo de sus  $\Delta H$ , o multiplicarse por coeficientes adecuados, en cuyo caso el  $\Delta H$  correspondiente se multiplicará por el mismo coeficiente, ya que  $\Delta H$  es una propiedad extensiva.

Otro ejemplo:

$$(1) \ C_{(grafito)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$$

$$(2) \ C_{(diamante)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$$

$$\Rightarrow \Delta H = -94,051 \ Kcal$$

$$\Rightarrow (1) \ C_{(grafito)} + \Theta_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + 94,051 \ Kcal$$

$$(2) \ \underline{CO_{2(g)}} + 94,504 \ Kcal \leftrightarrow C_{(diamante)} + O_{2(g)}$$

$$C_{(grafito)} \leftrightarrow C_{(diamante)} + O_{2(g)}$$

$$\Delta H = -94,051 \ Kcal$$

$$\Delta H = +94,504 \ Kcal$$

$$\Delta H_r = + 0,453 \ Kcal$$

 $\Delta H$  (+) indica que es necesario entregarle calor al reactivo (grafito) para que se pueda formar el producto (diamante).

### Cambios en la entalpía como medida de la reactividad de una reacción

El valor numérico de  $\Delta H$  de alguna manera habla de la cinética de la reacción química:  $\Delta H$  (-) grandes implican reacciones rápidas;  $\Delta H$  (-) pequeños reacciones lentas.

Ejemplos de reacciones explosivas:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2 O_{(l)}$$
  $\Delta H_f^{\circ} = -68,32 \text{ Kcal/mol}$ 

$$Na^{o}_{(s)} + H_{2}O_{(l)} \rightarrow NaOH_{(aq)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \quad \Delta H = -43.8 \text{ Kcal/mol}$$

En cambio, otras reacciones transcurren sin denotar indicios de que la reacción ha tenido lugar, existiendo un  $\Delta H$  negativo, pequeño. Por ejemplo:

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(1)} \rightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

Cuando la variación de entalpía tiene signo positivo pero pequeño en valor absoluto, la reacción puede producirse sin intervención de un operador, tomando energía de las inmediaciones del sistema.

Por ejemplo:

$$KNO_{3(s)} \rightarrow K^+ + NO_3^ \Delta H = + 8.4 \text{ Kcal/mol}$$

Por lo tanto,

El signo de  $\Delta H$  no es totalmente definitorio de la espontaneidad o no de una reacción.

Es decir:

ΔH **no** asegura la espontaneidad o no de una reacción química

En general, toda reacción exotérmica es espontánea pero existen reacciones endotérmicas que también lo son.

\_\_\_\_\_\*\_\_\_\_\*\_\_\_\_