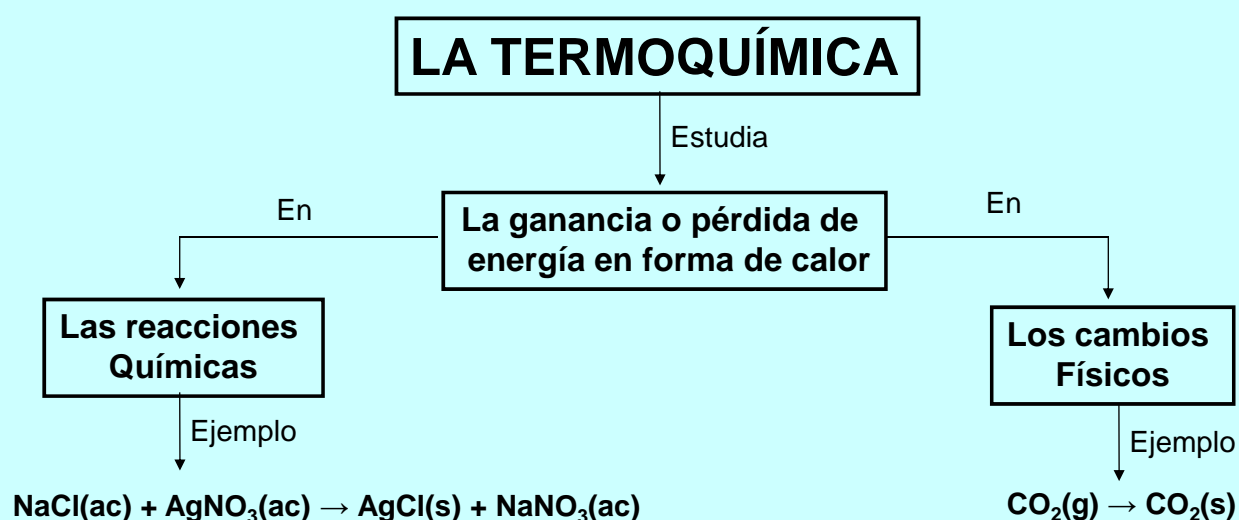




# QUÍMICA GENERAL

## Carreras: Bioquímica, Profesorado en Ciencias Químicas y del Ambiente y Licenciatura en Ciencias Químicas

### Unidad VII: Termoquímica



La **termoquímica** es la rama de la Química que se ocupa de la observación y medición de las energías en forma de calor que se produce en una Reacción Química o en un Cambio Físico. El **calor** es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas.

## Sistema y Entorno

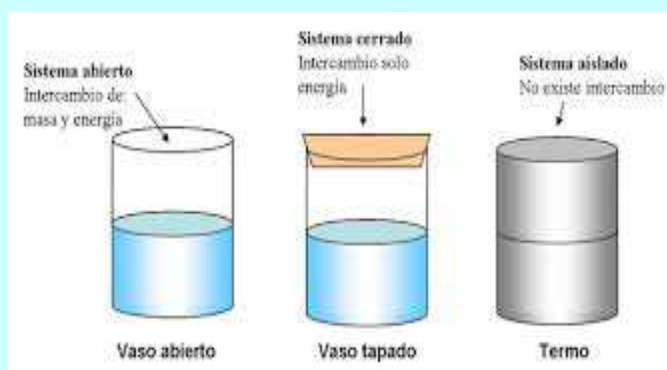
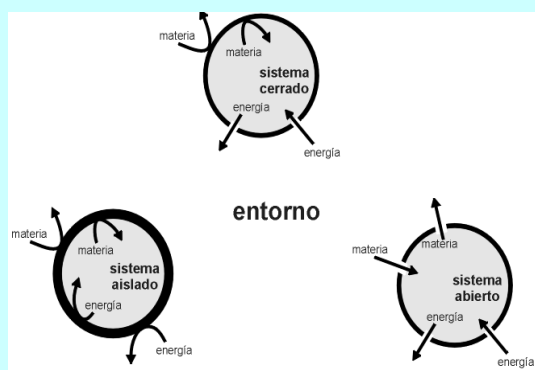
**Sistema:** es la porción que separamos para estudiar; es la sustancia o la mezcla de reacción que está siendo objeto de estudio.

**Entorno:** es todo aquello que se encuentra fuera del sistema (son los alrededores del sistema, por ejemplo los recipientes).

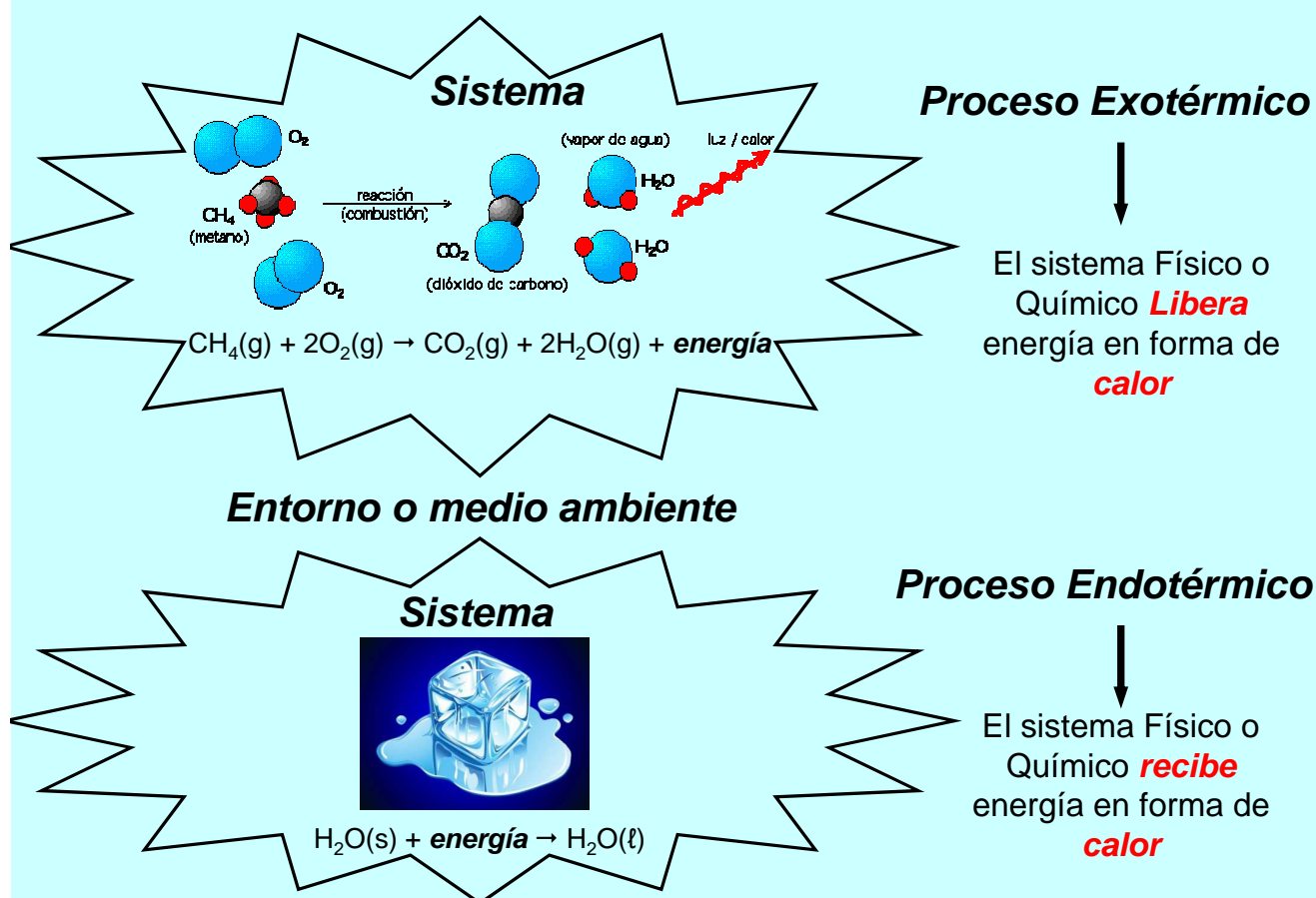
El entorno y el sistema juntos forman el universo.

### Sistema + Entorno = Universo

Un sistema puede ser **abierto** si intercambia materia y energía con el entorno; **cerrado** cuando tiene una cantidad fija de materia y puede intercambiar energía con el entorno; **aislado** cuando no puede intercambiar nada.



## Procesos Exotérmicos y Endotérmicos



# Entalpía

La mayoría de los cambios físicos y químicos ocurren en condiciones de presión constante.

El **calor absorbido o liberado** por un sistema durante un proceso a **presión constante** se denomina **entalpía** y se representa con la letra **H**. Normalmente lo que se determina en un sistema es el cambio en la entalpía.

$$\Delta H = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}}$$

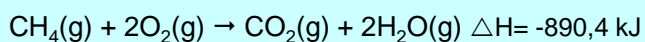
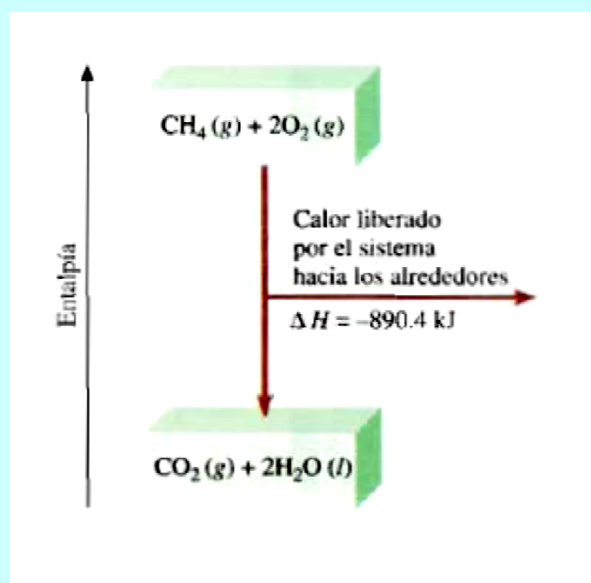
Procesos Exotérmicos  $H_{\text{Productos}} < H_{\text{Reactivos}} \Rightarrow \Delta H < 0$

Procesos Endotérmicos  $H_{\text{Productos}} > H_{\text{Reactivos}} \Rightarrow \Delta H > 0$

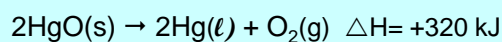
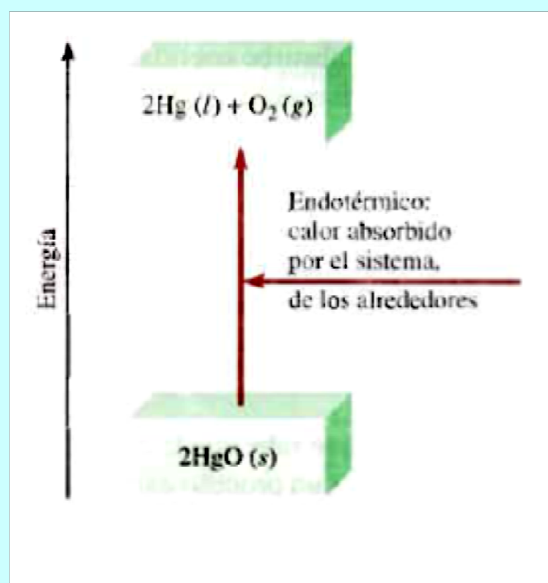
## Diagramas Entálpicos

Son representaciones gráficas de las variaciones de entalpía que experimenta un sistema Químico o Físico.

### Reacción Exotérmica

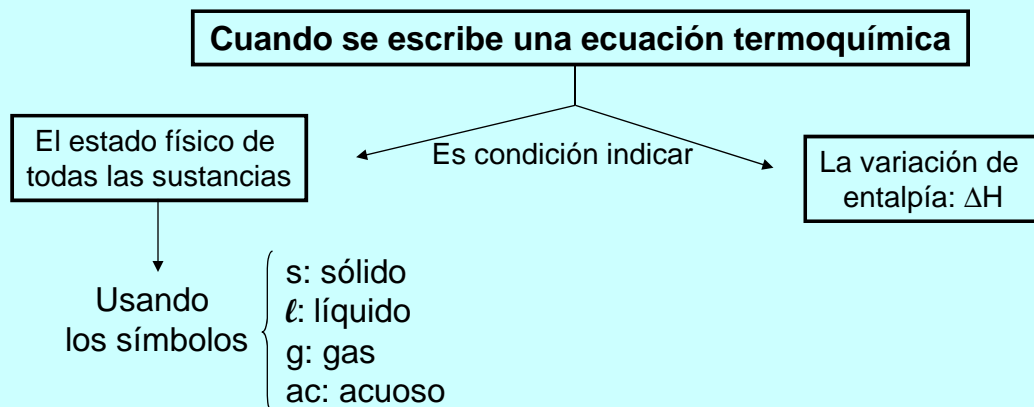


### Reacción Endotérmica



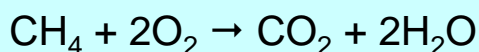
## Ecuaciones Termoquímicas

Son aquellas que muestran además de los coeficientes estequiométricos, los cambios de entalpía que ocurren en las reacciones químicas y el estado físico de reactivos y productos.

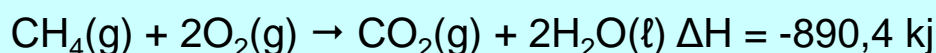


### Ejemplo:

Ecuación  
Química



Ecuación  
Termoquímica

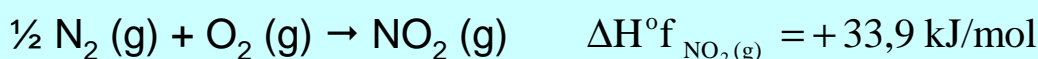
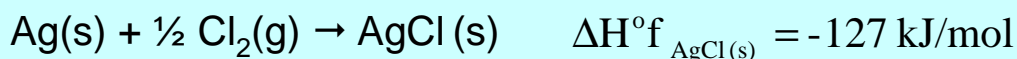


## Calor Normal de Formación ( $\Delta H^\circ_f$ )

El **estado normal** de una sustancia, para la termodinámica, es su estado más estable a la presión de **1 atm** y temperatura de **25 °C (298 K)**.

El calor normal de formación es la variación de entalpía que se produce cuando se forma **un mol** de un compuesto a partir de los elementos que lo forman en su estado más estable a 1 atm de presión y 25°C de temperatura.

Ejemplo:



El “o” representa el estado normal (1 atm y 298 K) y la letra “f” significa formación.

## Calores Normales de Formación de Algunas Sustancias

Por convención, **el calor de formación de cualquier elemento en su forma más estable es cero**. Los valores de  $\Delta H^\circ_f$  están tabulados (la mayoría son  $< 0$ ).

Compuesto	$\Delta H^\circ_f$ kJ/mol	Compuesto	$\Delta H^\circ_f$ kJ/mol	Compuesto	$\Delta H^\circ_f$ kJ/mol
H <sub>2</sub> O(l)	-285,8	SiO <sub>2</sub> (s)	-910,9	HCl(g)	-94,55
H <sub>2</sub> O(g)	-241,8	SO <sub>2</sub> (g)	-296,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1609,8
CO <sub>2</sub> (g)	-393,51	SO <sub>3</sub> (g)	-395,2	CuO(s)	-155,2
CO(g)	-110,52	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-822,16
NH <sub>3</sub> (g)	-46,3	HBr(g)	-36,4	NaCl(s)	-411,0
NO(g)	90,25	HgS(s)	-58,2	CaCO <sub>3</sub> (s)	-1207
CH <sub>4</sub> (g)	-74,81	CaO(s)	-635,5	ZnO(s)	-347,98
SiH <sub>4</sub> (g)	34	MnO <sub>2</sub> (s)	-519,7	CH <sub>3</sub> OH(l)	-57,02
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49,03	HF(g)	-268,61	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,7

## Entalpía Normal de Reacción ( $\Delta H^\circ$ )

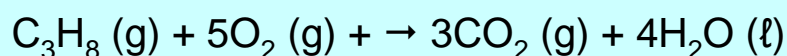
Es la variación de entalpía que acompaña a una reacción química que se efectúa a 298 K y 1 atm.

Se puede calcular a partir de los  $\Delta H^\circ_f$  de compuestos

$$\Delta H^\circ_{\text{Reaccion}} = \sum n \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum m \Delta H^\circ_f \text{ reactivos}$$

$n$  y  $m$  coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

Ejemplo: A partir de los valores de tabla, halle el  $\Delta H^\circ$  de la siguiente reacción:



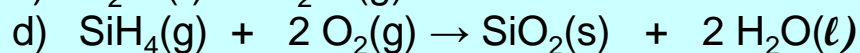
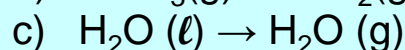
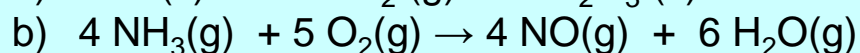
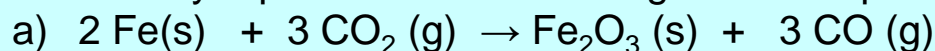
$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = 3 \Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - [\Delta H^\circ_f \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \Delta H^\circ_f \text{O}_2(\text{g})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{Reac}} = 3 \text{ mol} \cdot \left(-393,5 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}\right) + 4 \text{ mol} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}\right) - 1 \text{ mol} \cdot \left(-103,8 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}\right) = -2219,9 \text{ kJ}$$

## Aplicaciones de $\Delta H^\circ_f$

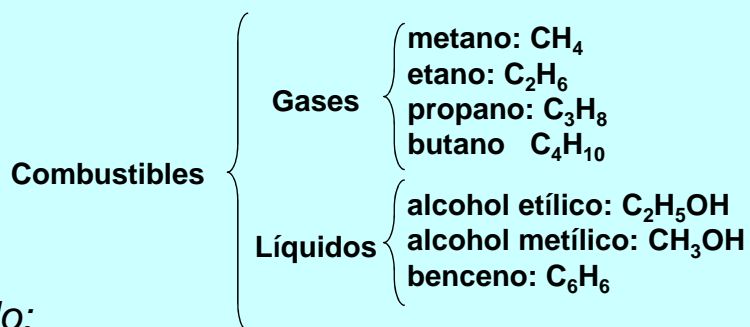
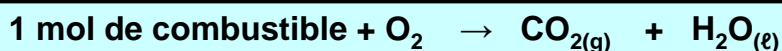
1) Usando la tabla de los  $\Delta H^\circ_f$  escriba la ecuación termoquímica de formación de los siguientes compuestos: a)  $\text{SO}_2(\text{g})$ , b)  $\text{CuO}(\text{s})$ , c)  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , d)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , e)  $\text{NH}_3(\text{g})$ , f)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$ , g)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , h)  $\text{FeBr}_3(\text{s})$ , i)  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ .

2) Usando la tabla de los  $\Delta H^\circ_f$ , calcule la variación de calor ( $\Delta H^\circ$ ) que se produce en los siguientes procesos realizados en condiciones normales y represéntelos en un diagrama entálpico.

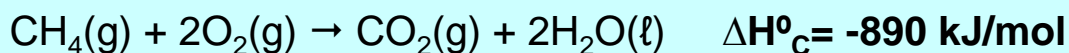


## Calor Normal de Combustión: $\Delta H^\circ_c$

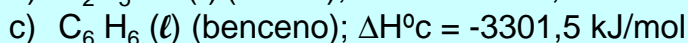
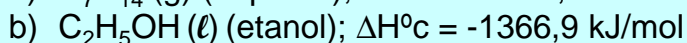
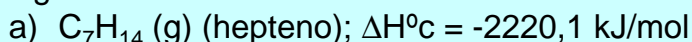
Es la variación de entalpía, que acompaña a la combustión completa de **1 mol de combustible** (normalmente un compuesto orgánico) para dar  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ .



Ejemplo:



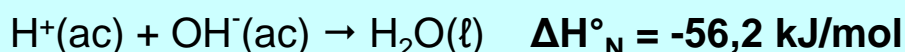
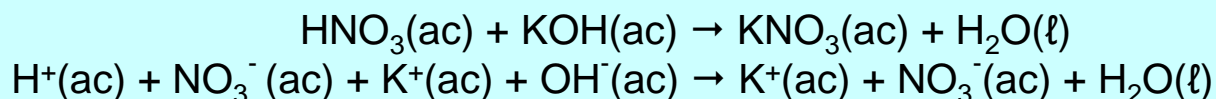
**Ejercicios. 1)** Escriba la ecuación termoquímica cuando se quema un mol de los siguientes combustibles:



**2)** Escriba la ecuación termoquímica y calcule el calor de combustión del metanol [ $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ ].

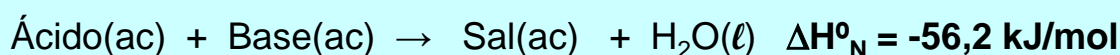
## Calor Normal de Neutralización ( $\Delta H^\circ_N$ )

Es la variación de entalpía que se produce cuando reaccionan **cantidades equivalentes** de soluciones diluidas de un ácido fuerte y una base fuerte a presión de 1 atm y temperatura de 25°C.



Por lo tanto, **la cantidad de calor liberado se debe a la formación de un mol de  $\text{H}_2\text{O}$  a partir de sus iones acuosos.**

Es una constante independiente del ácido y de la base, siempre que sean fuertes y soluciones diluidas.



Ácidos fuertes:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$

Bases fuertes:  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

## Calores Sensibles y Latentes

**Calor sensible** es aquel que recibe un cuerpo o un objeto y hace que **aumente su temperatura** sin afectar su estructura molecular y por lo tanto su estado de agregación.

**Calor latente** es el calor que se debe suministrar a una sustancia para que se produzca un **cambio de estado** a  $T=\text{cte}$ .

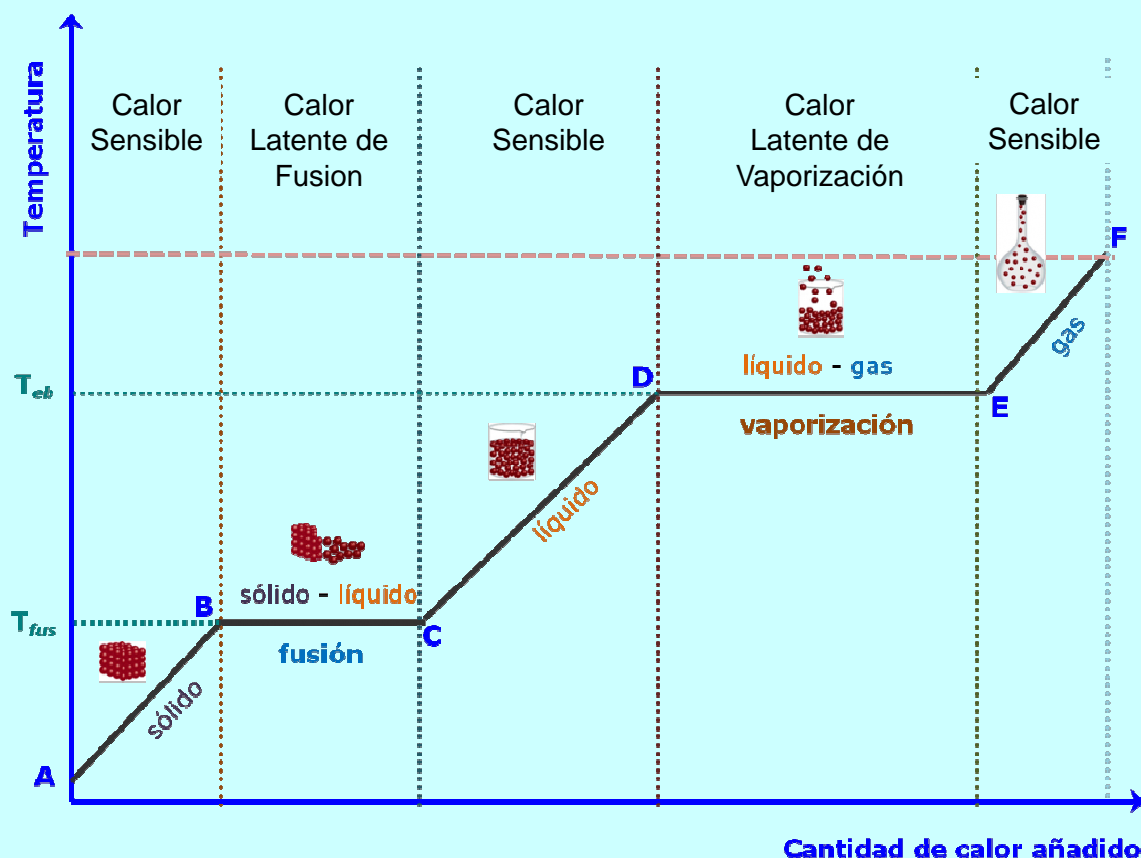
**Calor Latente de Fusión ( $L_f$ ):** Es la cantidad de calor que se debe suministrar a **1 mol de sólido** para que pase totalmente del estado sólido al estado líquido a la temperatura de fusión ( $T_{\text{fus}}$ ) del sólido.

Ejemplo:  $L_f$  hielo = 6,01 kJ/mol;  $T = 0^\circ\text{C}$

**Calor Latente de Vaporización ( $L_v$ ):** Es la cantidad de calor que se debe suministrar a **1 mol de líquido** para que se vaporice totalmente a la temperatura de ebullición ( $T_{\text{eb}}$ ) del líquido.

Ejemplo:  $L_v$  agua líquida = 40,7 kJ/mol;  $T = 100^\circ\text{C}$

## Curva de calentamiento de una sustancia a una determinada presión

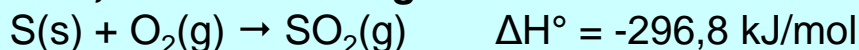


## Leyes de la Termoquímica

### • Ley de Lavoisier-Laplace

Establece que **el calor de formación de un compuesto es numéricamente igual pero de signo opuesto al calor de descomposición.**

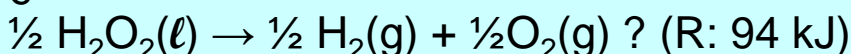
Una consecuencia importante de esta ley es que **las ecuaciones termoquímicas pueden ser invertidas, siempre que se cambie el signo del calor, manteniendo igual su valor numérico.**



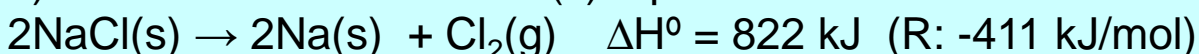
### Ejercicios

a) A partir de:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\ell) \quad \Delta H^\circ_f = -188 \text{ kJ/mol}$

¿Cuál es el valor  $\Delta H^\circ$  cuando la reacción se escribe:



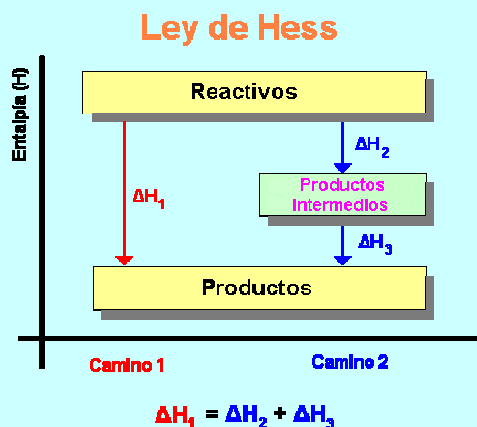
b) Calcule el  $\Delta H^\circ_f$  del  $\text{NaCl(s)}$  a partir de:





## • Ley de Hess (ley de la suma del calor)

Esta ley establece que **en una reacción química a volumen constante o a presión constante, el cambio de entalpía es el mismo, independientemente de que la reacción se efectúe en un paso, o en una serie de pasos.**



La variación de entalpía de una reacción se puede calcular a partir de cualquier secuencia de reacciones siempre que la suma de todas ellas sea igual a la reacción deseada. Esta ley es útil para determinar los calores de reacción que no pueden ser determinados por vía experimental directa.

## Ejemplos

1) Consideremos la reacción de combustión del C:



Se puede considerar como la suma de dos reacciones:

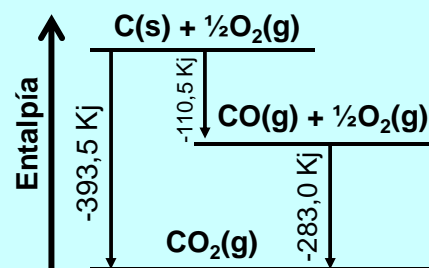
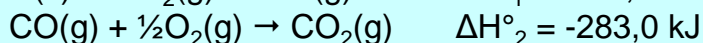
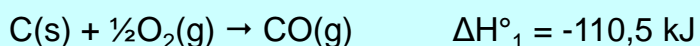
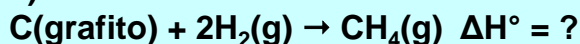


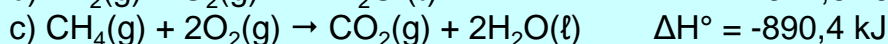
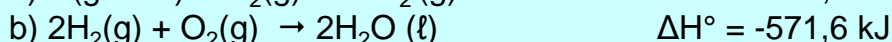
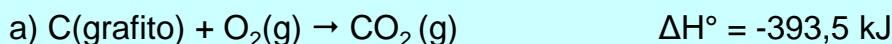
Diagrama Entálpico

2) Calcular el  $\Delta H^\circ$  de la reacción

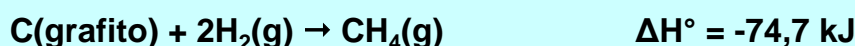
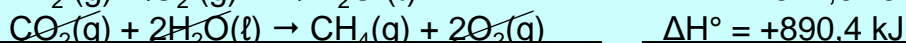


El cambio de entalpía para esta reacción no puede medirse directamente. Hay que aplicar la ley de Hess para calcular.

Datos:



Debemos obtener una ecuación que contenga como reactivos C y H<sub>2</sub> y como producto CH<sub>4</sub>.



## ***Espontaneidad de las Reacciones***

Se considera que un proceso es espontáneo cuando, una vez iniciado, puede transcurrir por si mismo sin aporte de energía desde el exterior.

Ejemplos:

- Evaporación del agua a temperatura ambiente.
  - Combustión del alcohol.
  - Descenso de una bola por un plano inclinado.
- **Que un proceso sea espontáneo, no quiere decir que se verifique a velocidad apreciable.**
- ***Que un proceso sea no espontáneo, no implica que sea irrealizable. Es factible, pero debemos aportar energía desde el exterior durante todo el tiempo que dure el proceso.***

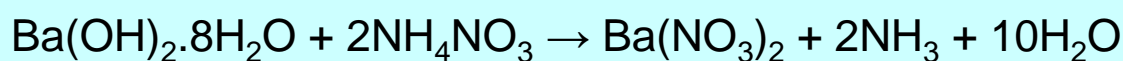
### ***1° Criterio de Espontaneidad ( $\Delta H$ )***

Históricamente el primer criterio de espontaneidad es la llamada ***regla de Berthelot-Thomsen (1870):***

***"Todas las reacciones espontáneas son exotérmicas,  $\Delta H < 0$ "***

Esta regla, evidentemente, no es cierta ya que existen procesos que, aún siendo espontáneos, son endotérmicos.

Por ejemplo, la reacción entre el hidróxido de bario (hidratado) y el nitrato de amonio tienen lugar a temperatura ambiente con solo mezclar ambos compuestos.



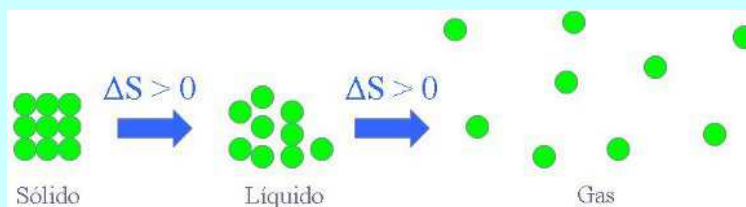
No obstante, el proceso es fuertemente endotérmico. El matraz en el que tiene lugar la reacción se enfría tanto que si previamente se ha humedecido con agua, esta se congela.

## Entropía (S)

- Es una medida del **desorden** del sistema.  $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$
- Existen tablas de  $S^\circ$  (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.
- En una reacción química:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S^\circ_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S^\circ_{\text{reactivos}}$$

- En un proceso físico:



$$\Delta S^\circ_{\text{universo}} > 0 \Rightarrow \text{Proceso Espontáneo}$$

*En la práctica se considera nula la entropía de una sustancia pura, en estado sólido, a 0 K.*

La entropía medida en condiciones estándar (1 atm y a 298 K) es siempre mayor que cero.

## 2° Criterio de Espontaneidad ( $\Delta S$ )

***En todo proceso espontáneo, la entropía (desorden) de un sistema aislado, aumenta.***

Se puede evaluar (cualitativamente) la variación de entropía de algunos procesos comunes y ligados a procesos químicos. Algunos ejemplos:

- Obtener una disolución mezclando soluto y disolvente. El estado inicial con el soluto y el disolvente sin mezclar puede suponerse más ordenado que el estado final, soluto y disolvente mezclados, luego:  $\Delta S > 0$
- Reacción en la que partimos de reactivos en estado líquido o sólido y se forma un gas como Producto. Un gas es un sistema menos ordenado que un líquido o un sólido, luego:  $\Delta S > 0$
- Reacción en la que aumenta el número de moles gaseosos al pasar de los reactivos a los productos: Mayor cantidad de gas supone mayor desorden, luego:  $\Delta S > 0$
- Los compuestos con enlaces más fuertes, tienen menos entropía que los compuestos con enlaces más débiles: Así el etano (enlace sencillo C-C) tiene mayor entropía que el eteno (enlace doble) y éste mayor que el etino (enlace triple).

***Usar la entropía como criterio de espontaneidad es complicado, ya que el enunciado hace referencia a un sistema aislado y una reacción química normalmente no lo es, porque intercambia energía con el medio ambiente.***

## Energía Libre de Gibbs

Cuando se realiza una reacción química el sistema busca, no solamente el estado de mínima energía o entalpía, sino también el estado de máximo desorden o entropía.

Por lo tanto, para determinar la espontaneidad de una reacción química se define una nueva magnitud de estado, la **energía de Gibbs (G)**:

$$G = H - TS$$

La energía libre es la energía potencialmente disponible para realizar un trabajo útil. Está comprobado experimentalmente que si de una reacción se puede obtener trabajo aprovechable, la variación de energía libre  $\Delta G$  habrá disminuido en una cantidad equivalente al trabajo obtenido.

$$-\Delta G = W$$

Normalmente lo que se mide es la variación de energía libre

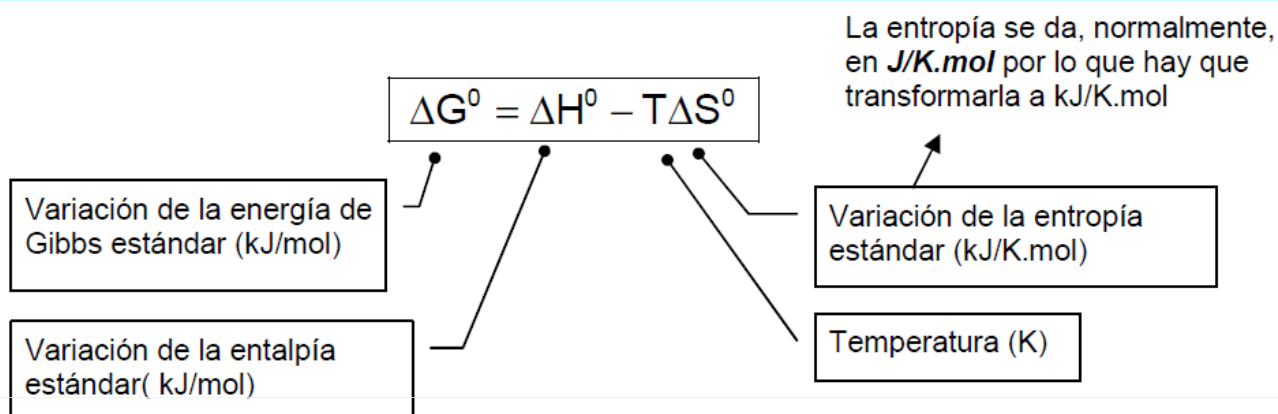
Ecuación de Gibbs-Helmholtz

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

variación de energía libre      variación de entalpía      variación de entropía

Temperatura absoluta

## 3° Criterio de Espontaneidad ( $\Delta G$ )

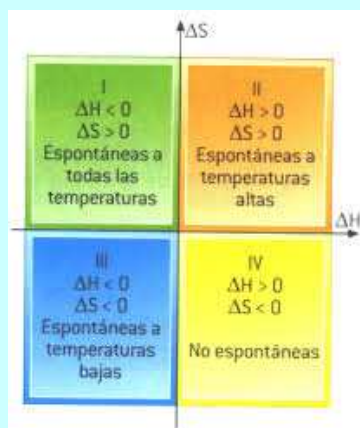


**Se puede demostrar que una reacción será espontánea si la variación de energía libre de Gibbs correspondiente al proceso es negativa. La reacción no será espontánea si la variación de energía de Gibbs correspondiente es positiva**

Proceso espontáneo :  $\Delta G < 0$

Proceso no espontáneo :  $\Delta G > 0$

## Signos de $\Delta G$



- Si  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son positivos;  $\Delta G$  será negativo solo cuando  $T\Delta S$  sea de mayor magnitud que  $\Delta H$ . (se cumple a temperaturas elevadas)
- Si  $\Delta H$  es positivo y  $\Delta S$  es negativo;  $\Delta G$  será positivo independientemente de la temperatura.
- Si  $\Delta H$  es negativo y  $\Delta S$  es positivo;  $\Delta G$  será negativo independientemente de la temperatura.
- Si  $\Delta H$  es negativo y  $\Delta S$  es negativo;  $\Delta G$  será negativo solo cuando  $T\Delta S$  sea de menor magnitud que  $\Delta H$  (se cumple a bajas temperatura).

Signo de $\Delta H^0$ y $\Delta S^0$	Procesos para los que:		Signo de $\Delta G^0$	Espontaneidad
Distinto signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 > 0$	No espontánea a cualquier T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$	Espontánea a cualquier T
Igual signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T alta	Espontánea al elevar T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T baja	Espontánea al bajar T

### Ejemplo

Para una determinada reacción química  $\Delta H^0 = -35,4 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^0 = -85,5 \text{ J K}^{-1}$ . Indique, justificando la respuesta, si:

- La reacción da lugar a un aumento o disminución del desorden del sistema.
- La reacción será espontánea a 298 K y condiciones estándar.

**Solución:**

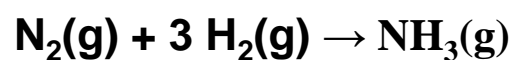
- El valor negativo de  $\Delta S^0$  indica que en la reacción **hay una disminución de entropía** al pasar de los reactivos a los productos. Según la interpretación de Boltzmann, la entropía es una medida del desorden de un sistema. Por tanto, **en este caso, el sistema disminuye su desorden. Esto es, los productos puede considerarse que están más ordenados que los reactivos.**
- Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K calculamos el valor de la energía de Gibbs (tener en cuenta las unidades de la variación de entropía)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -35,4 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \left( -0,0855 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right) = -9,9 \text{ kJ}$$

Como la energía de Gibbs es negativa **la reacción será espontánea a esa temperatura.**

### Ejercicio

Calcular la temperatura a partir de la cual la reacción entre el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2$  para dar amoníaco es espontánea



$$\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -0,099 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0$$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}}{-0,099 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 464,7 \text{ K}$$

Por encima de esta temperatura, el factor entrópico contribuye más que el entálpico y la reacción dejará de ser espontánea. La reacción es espontánea a bajas temperaturas