

# UNIDAD VII

## TERMOQUÍMICA

Brown: Capítulo 5  
Chang: Capítulo 6 y 18



# TERMOQUÍMICA

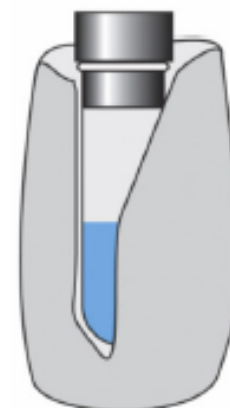
- **Sistema:** aquella parte del universo que es objeto de nuestro estudio.
- **Entorno o alrededores:** el resto del universo
- Tipos de sistemas según su relación con el entorno
  - **abierto:** puede intercambiar materia y energía con su entorno
  - **cerrado:** no intercambia materia pero puede intercambiar energía con su entorno
  - **aislado:** no intercambia ni materia ni energía con su entorno; es como un universo en si mismo



abierto



cerrado



aislado

# TERMOQUÍMICA

La **termodinámica** es el estudio de la interconversión del calor y otras clases de energía.

Las **funciones de estado** son las propiedades que están determinadas por el estado físico del sistema, independientemente de cómo se alcanzó esa condición.

energía, presión, volumen, temperatura



La energía potencial del **excursionista 1** y el **excursionista 2** es la misma aun cuando ellos tomaron caminos diferentes.

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$$

$$\Delta P = P_{final} - P_{inicial}$$

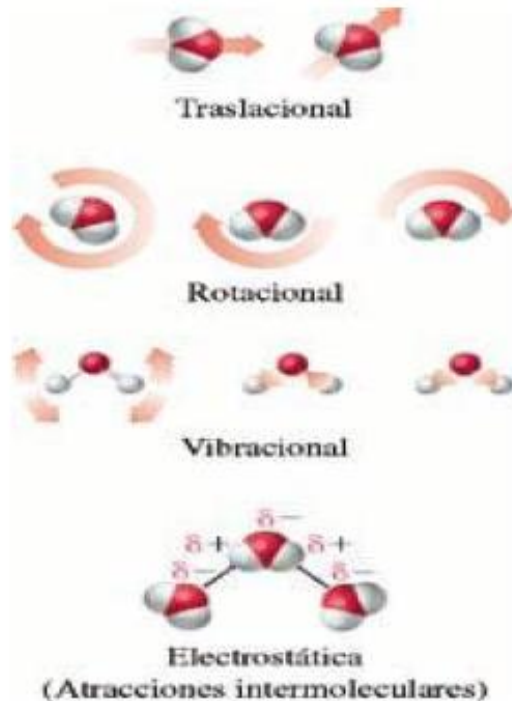
$$\Delta V = V_{final} - V_{inicial}$$

$$\Delta T = T_{final} - T_{inicial}$$

Las funciones de estado dependen sólo de los estados inicial y final (no del camino)

- Energía interna, E:

- Energía total (cinética y potencial) del sistema.



- Energía cinética traslacional.
- Rotación molecular.
- Energía vibracional.
- Atracciones intermoleculares.
- Enlaces químicos.
- Electrones.

- Un sistema *sólo* tiene energía interna:

- Un sistema no contiene calor o trabajo.
  - Estos sólo existen durante un *cambio* del sistema.

$$\Delta E = q + w$$

# TERMOQUÍMICA

El cambio de energía de un sistema está dado por:

$$\Delta E = q + w$$

**TRABAJO** y **CALOR** no son funciones de estado dependen de cómo se lleven los procesos.

**TRABAJO:**

$$w = F \cdot d$$

En general las reacciones químicas ocurren a presión atmosférica, es decir a presión constante, así que la expresión de trabajo sería:

$$w = -P\Delta V \quad 1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

El signo negativo es por convención para saber si el sistema está realizando o no el trabajo

**¿Cuál sería el trabajo en el vacío?**

# TERMOQUÍMICA

Expresión matemática de la primera ley  $\Delta E_{\text{sistema}}$

$$\Delta E = q + w$$

$\Delta E$  es el cambio en la energía interna del sistema

$q$  es el cambio de calor entre el sistema y el entorno

$w$  es el trabajo hecho por el sistema

$w = -P\Delta V$  cuando un gas se expande en contra de una presión externa constante

**TABLA 6.1** Convenio de signos para trabajo y calor

Proceso	Signo
Trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores	–
Trabajo realizado sobre el sistema por los alrededores	+
Calor absorbido por el sistema de los alrededores (proceso endotérmico)	+
Calor absorbido por los alrededores del sistema (proceso exotérmico)	–



# TERMOQUÍMICA

## EJEMPLO:

Se encienden los gases hidrógeno y oxígeno en un cilindro para formar agua. Al efectuarse la reacción, el sistema pierde 1150 J de calor al entorno. Además, la reacción hace que el pistón se eleve al expandirse los gases calientes. El gas en expansión efectúa 480 J de trabajo sobre el entorno al empujar contra la atmósfera. Calcule el cambio de energía interna del sistema

### *Datos:*

*Calor al entorno: 1150 J → - 1150*

*Trabajo sobre el entorno: 480 J → - 480 J*

$$\Delta E = q + w = (-1150 \text{ J}) + (-480 \text{ J}) = -1630 \text{ J}$$



# TERMOQUÍMICA

Otra forma de transferir energía es como *calor*. El *calor* es la energía que se transfiere de un objeto más caliente a uno más frío

## Reacción de combustión



$$DE_{Sistema} + DE_{Entorno} = 0$$

$$DE_{Sistema} = -DE_{Entorno}$$

$$\Delta E_{sistema} + \Delta E_{entorno} = 0$$

Energía química **liberada** por combustión = Energía **absorbida** por el entorno

**sistema** **entorno**



# TERMOQUÍMICA

## PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

- Se basa en el principio de la ***ley de conservación de la energía***.
- La energía se puede convertir y transferir de una parte del universo a otra.
- La energía interna de un sistema es la suma de *todas* las energías: cinéticas y potenciales
- Es posible demostrar la validez de esta ley midiendo el cambio de la energía interna de un sistema entre su estado inicial y su estado final. El cambio de energía interna  $\Delta E$  está dada por:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

# TERMOQUÍMICA

Sabemos que:

$$\Delta E = q + w$$

A presión constante también sabemos que:

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= q_p - P\Delta V \\ q_p &= \Delta E + P\Delta V\end{aligned}$$

Todo **calor a presión constante se llama ENTALPÍA (H)** y esta definida como:

$$H = E + PV$$

La Entalpía es **función de estado**

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

## ENTALPÍA

- La **entalpía** (de la palabra griega *enthalpein* =calentar) representa el flujo de calor en cambios químicos que se efectúan a presión constante cuando no se efectúa más trabajo que el trabajo presión-volumen
- La entalpía, que denotamos con el símbolo  $H$ , es igual a la energía interna más el producto de la presión y el volumen del sistema:

$$H = E + PV$$

- $H$  es una función de estado porque la  $E$ ,  $P$  y  $V$  son funciones de estado.
- Si el cambio es a presión constante. Entonces:

$$DH = DE + PDV$$

# TERMOQUÍMICA

## ENTALPÍA

$$H=E+PV$$

- Extensiva
- Es imposible determinar la entalpía de una sustancia por lo cual se mide realmente el cambio de entalpía  $\Delta H$

**Entalpía de reacción:** *“Es la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos”*

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

$\Delta H > 0$  = Proceso endotérmico

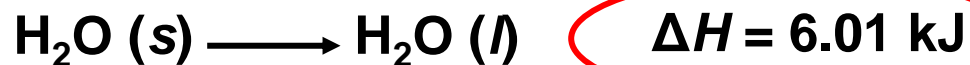
$\Delta H < 0$  = Proceso exotérmico

# TERMOQUÍMICA

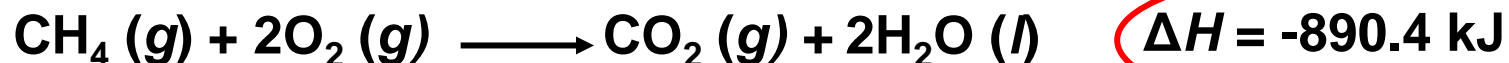
## ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

Son aquellas que muestran además de las relaciones de masa, los cambios de entalpía que ocurren en los procesos físicos o químicos.

Cada fusión de 1 mol de hielo a 0°C y 101 325 Pa **absorbe** 6,01 kJ.



La combustión de 1 mol de metano a 25°C y 101 325 Pa provoca una disminución en la entalpía del sistema de 890.4 kJ.



# TERMOQUÍMICA

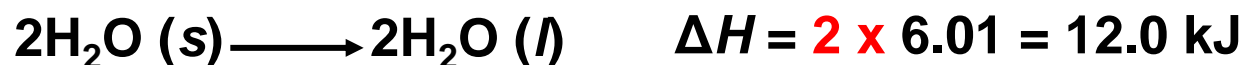
Los coeficientes estequiométricos siempre se refieren al número de moles de una sustancia



Si invierte una reacción, el signo de  $\Delta H$  cambia



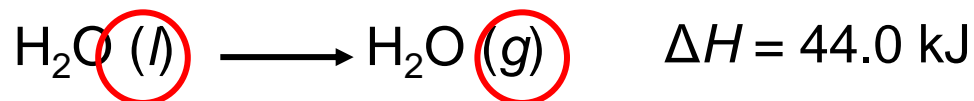
Si multiplica ambos lados de la ecuación por un factor  $n$ , entonces  $\Delta H$  debe cambiar por el mismo factor  $n$ .





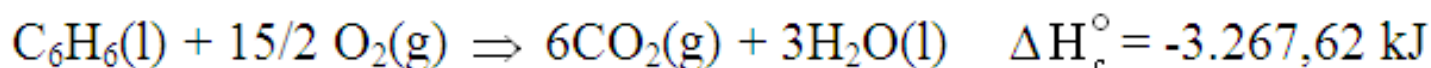
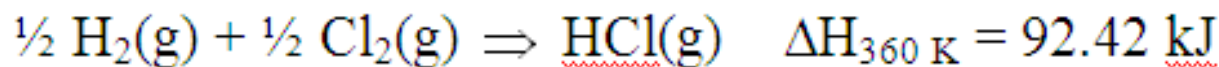
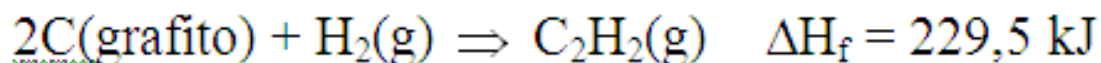
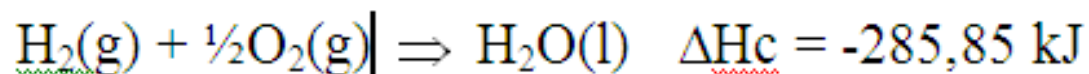
# TERMOQUÍMICA

- Los estados físicos de todos los reactivos y productos se deben especificar en las ecuaciones termoquímicas.
- (c) o (s) se utilizan para representar el estado sólido, (l) para líquido, (g) para gas, (c = 1) o (1 mol/L) para una solución 1 mol/L y (ac) para soluciones acuosas muy diluidas.



# TERMOQUÍMICA

- El superíndice ° indica que la reacción se efectuó en condiciones de presión normal de referencia, 1 atm. Se utiliza un subíndice enseguida de H (H°) para dar la temperatura absoluta. Si no se da ninguna temperatura, se debe considerar que T = 298,15 K
- Se utiliza un subíndice *r* para identificar un calor de reacción en general y también se utilizan otros subíndices (*f* para formación, *c* para combustión, *mez* para mezcla, etc.)



# TERMOQUÍMICA

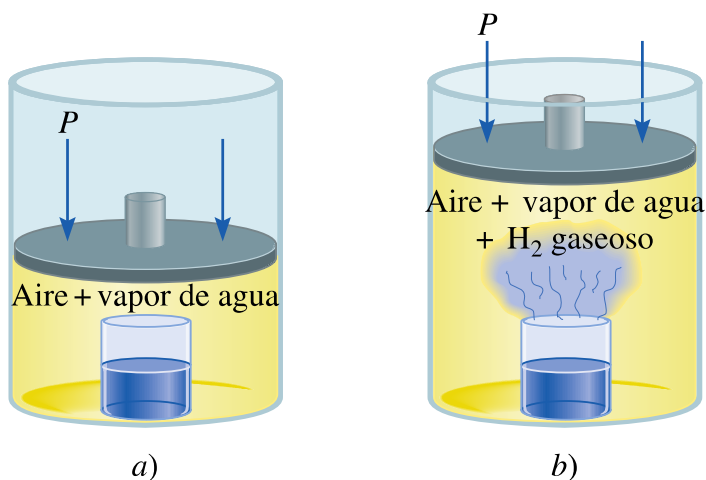
## $\Delta E$ y $\Delta H$

Que relación hay entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$ :

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

AL trabajar a presión constante (1 atm condiciones normales) y en disolución el cambio de volumen prácticamente no varía.

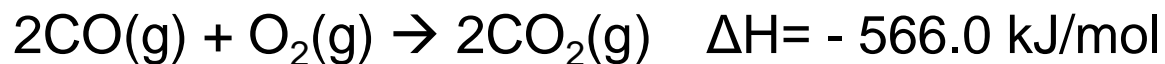
En sistemas gaseosos:



$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - \Delta(PV) \\ &= \Delta H - \Delta(nRT) \\ &= \Delta H - RT\Delta n\end{aligned}$$

# TERMOQUÍMICA

Calcule el cambio en la energía interna cuando 2 moles de CO se convierten en 2 moles de CO<sub>2</sub> 1 atm y 25 °C.



$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - \Delta(PV) \\ &= \Delta H - \Delta(nRT) \\ &= \Delta H - RT\Delta n\end{aligned}$$

# TERMOQUÍMICA

## CALORIMETRÍA

En el laboratorio los cambios de los procesos químicos y físicos se miden con un **calorímetro**

**Calorimetría:** “La medición de cambios de calor” es necesaria la comprensión de los conceptos de **calor específico** y **capacidad calorífica**.

**Calor específico (s):** “Es la cantidad de calor necesario para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de sustancia” ( **$J/g^{\circ}C$** )

**Capacidad calorífica (C):** “Es la cantidad de calor necesario para elevar un grado Celsius la temperatura de una determinada cantidad de sustancia” ( **$J/^{\circ}C$** )

# TERMOQUÍMICA

$$C = ms$$

*m*: masa de la sustancia en gramos

Si se conoce el calor específico y la cantidad de una sustancia, entonces el cambio de temperatura ( $\Delta T$ ) indicará el cambio de calor ( $q$ ).

$$q = ms\Delta T$$

$$q = C\Delta T$$

$$\Delta T = T_{final} - T_{inicial}$$



# TERMOQUÍMICA

Ej: el calor específico del agua es  $4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$  y la capacidad calorífica de  $60.0 \text{ g}$  de agua es

## Calor específico de algunas sustancias comunes

Sustancia	Calor específico ( $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ )
Al	0.900
Au	0.129
C (grafito)	0.720
C (diamante)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H <sub>2</sub> O	4.184
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (etanol)	2.46

$$C = ms$$

$$(60.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}) = 251 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

$$q = ms\Delta T$$
$$q = C\Delta T$$

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$$

# TERMOQUÍMICA

Ej: Una muestra de 466 g de agua se calienta desde 8.50 °C hasta 74.60 °C. Calcule la cantidad de calor absorbido.

$$q = ms\Delta T$$

$$q = (466 \text{ g})(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C})(74.60^\circ\text{C} - 8.50^\circ\text{C})$$

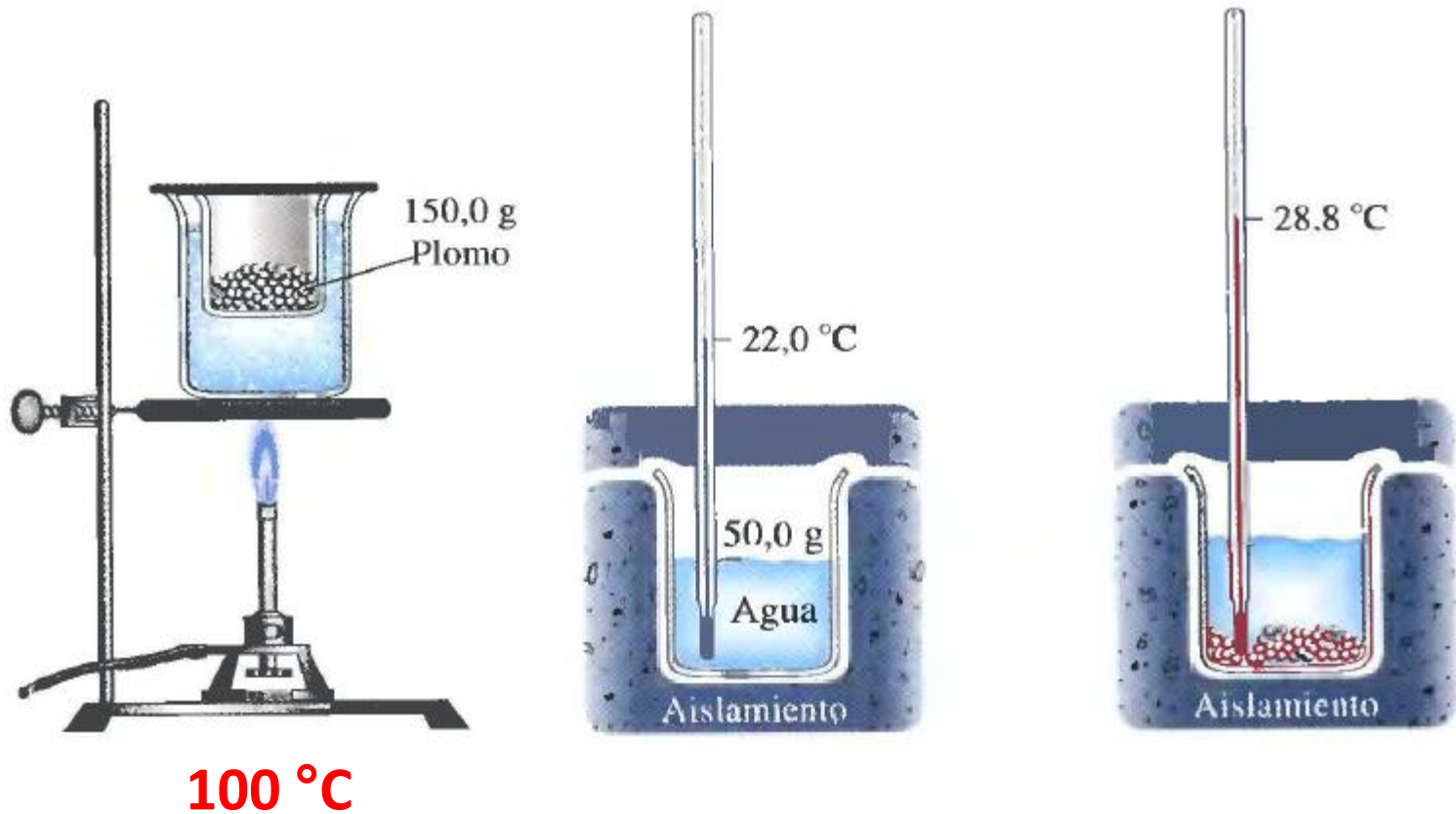
$$q = 1.29 \times 10^5 \text{ J}$$

$$q = 129 \text{ kJ}$$

# TERMOQUÍMICA

## DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE CALORES ESPECÍFICOS

Calor específico del agua:  $4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$



$$q_{\text{sistema}} = -q_{\text{alrededores}}$$
$$q_{\text{sistema}} + q_{\text{alrededores}} = 0$$

# TERMOQUÍMICA

## CALORIMETRÍA A VOLUMEN CONSTANTE

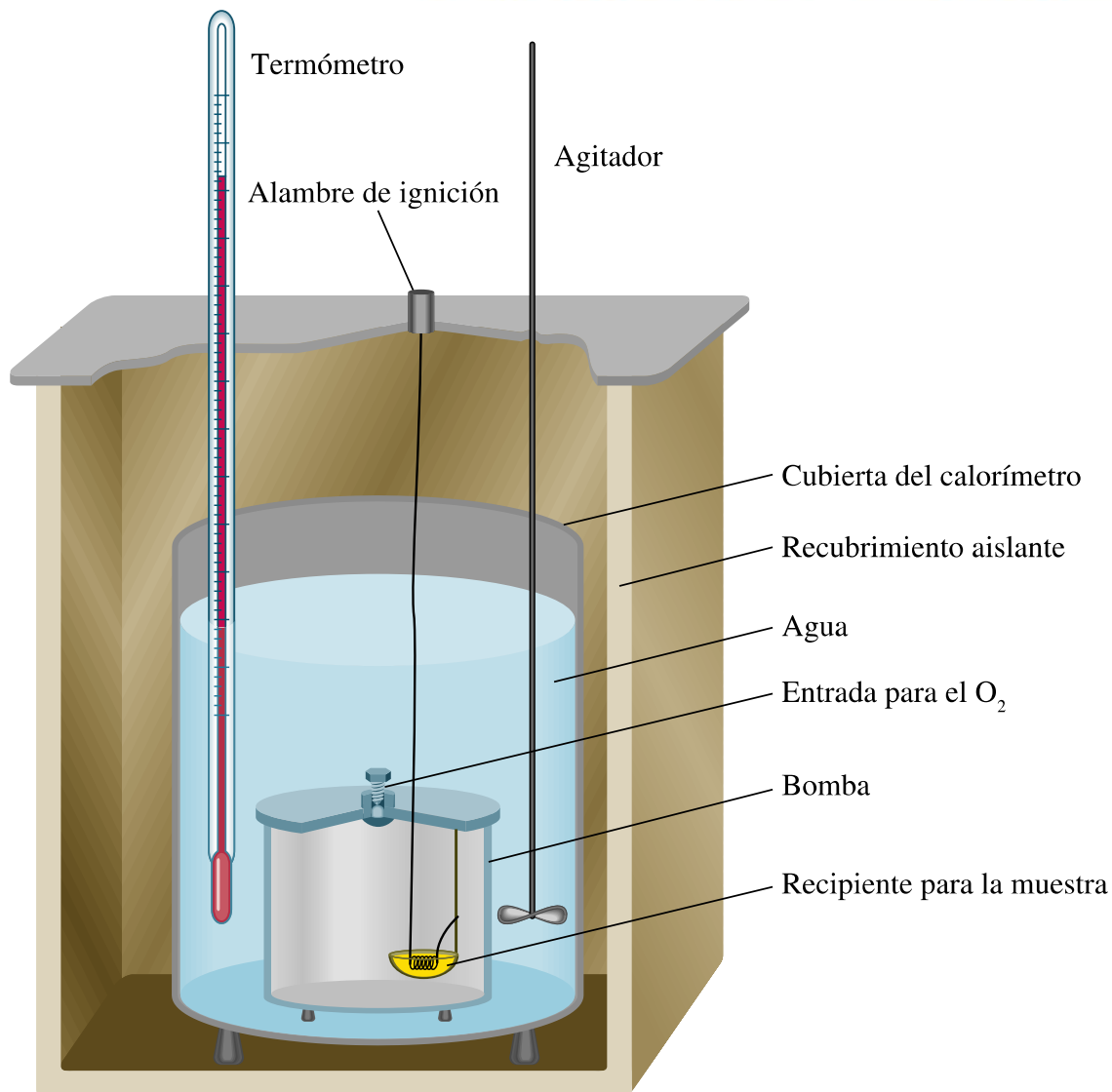
El calor de combustión se mide colocando una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero “*Bomba Calorimétrica*”

1. Se llena de oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión.
2. La bomba se sumerge en una cantidad conocida de agua
3. El calor de la combustión se determina por el cambio de temperatura del agua
4. El calor liberado es absorbido por la bomba y el agua por lo cuál no hay pérdida de calor (sistema aislado)

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{reacción}}$$
$$q_{\text{sistema}} = 0$$

# TERMOQUÍMICA

## Calorímetro a volumen constante



$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{rxn}}$$

$$q_{\text{sistema}} = 0$$

$$q_{\text{rxn}} = - (q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}})$$

$$q_{\text{agua}} = m \times s \times \Delta t$$

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{bomba}} \times \Delta t$$

Reacción a V constante

$$\Delta H \neq q_{\text{rxn}}$$

$$\Delta H \sim q_{\text{rxn}}$$

¡No entra ni sale nada de calor!

# TERMOQUÍMICA

1. Una muestra de 1.435 g de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ), una sustancia de olor penetrante que se utiliza como repelentes contra polilla, se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se eleva de 20.17 a 25.84°C. si la masa de agua que rodea al calorímetro es exactamente 2 000 g y la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica es 1.80 kJ/°C, calcule el calor de combustión del naftaleno sobre una base molar, es decir, encuentre el calor de combustión molar.



# TERMOQUÍMICA

## CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE

Es más sencillo que el calorímetro a volumen constante, se utiliza para determinar en reacciones diferentes a la combustión.

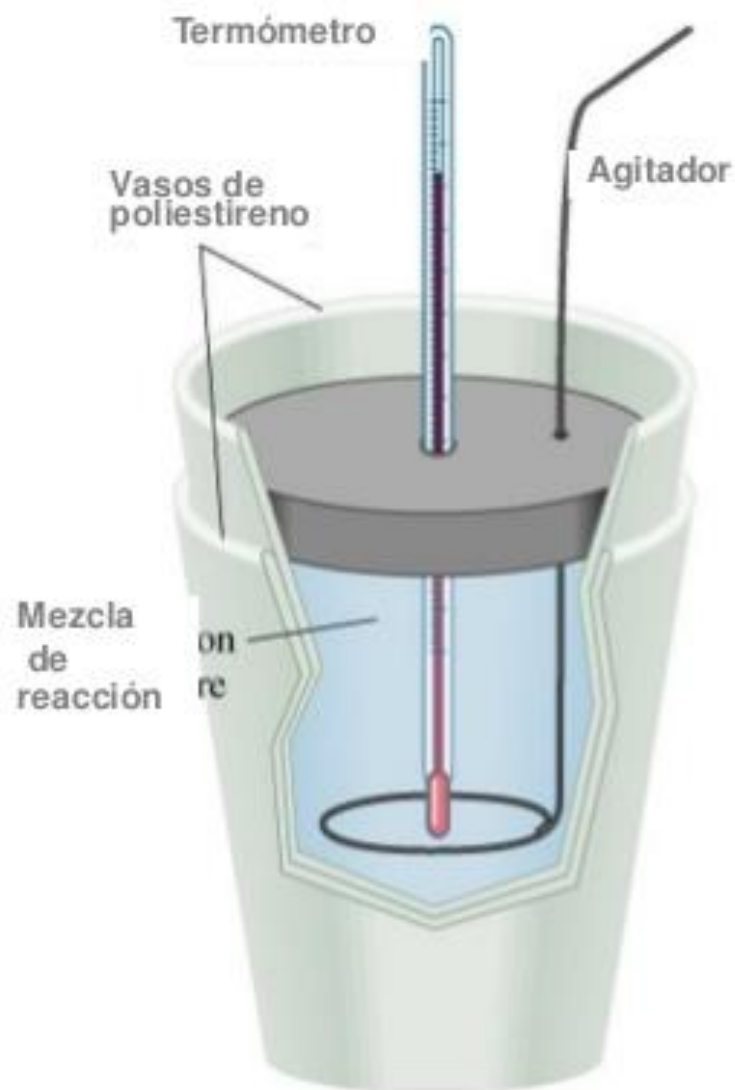
Calores de neutralización ácido-base

Calores de disolución

Calores de dilución

$$q_{\text{reacción}} = \Delta H$$

# Calorimetría a presión constante



$$q_{\text{sys}} = q_{\text{water}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}}$$

$$q_{\text{sys}} = 0$$

$$q_{\text{rxn}} = - (q_{\text{water}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{water}} = ms\Delta t$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta t$$

Reacción a  $P$  constante

$$\Delta H = q_{\text{rxn}}$$

¡Ningún calor entra o sale!

# TERMOQUÍMICA

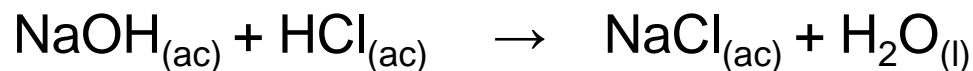
**TABLA 6.3** Calores de algunas reacciones típicas, medidos a presión

Tipo de reacción	Ejemplo	$\Delta H$ (kJ/mol)
Calor de neutralización	$\text{HCl}(ac) + \text{NaOH}(ac) \longrightarrow \text{NaCl}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$	-56.2
Calor de ionización	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$	56.2
Calor de fusión	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	6.01
Calor de vaporización	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$	44.0*
Calor de reacción	$\text{MgCl}_2(s) + 2\text{Na}(l) \longrightarrow 2\text{NaCl}(s) + \text{Mg}(s)$	-180.2

\* Medido a 25°C. A 100°C, el valor es de 40.79 kJ.

# TERMOQUÍMICA

Una muestra de  $1.00 \times 10^2$  mL de HCl 0.500 mol/L se mezcla con  $1.00 \times 10^2$  mL de NaOH 0.500 mol/L en un calorímetro a presión constante que tiene capacidad calorífica de  $335 \text{ J/}^\circ\text{C}$ . La temperatura inicial de las disoluciones de HCl y NaOH es la misma,  $22.50^\circ\text{C}$ , y la temperatura final de la mezcla es  $24.90^\circ\text{C}$ . Calcule el cambio de calor de la reacción de neutralización.



Suponga que la densidad y el calor específico de las disoluciones es igual para el agua ( $1.00 \text{ g/mL}$  y  $4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$  respectivamente)

# TERMOQUÍMICA

## ENTALPÍAS DE REACCIÓN

Dado que  $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$ , el cambio de entalpía para una reacción química está dado por la entalpía de los productos menos la de los reactivos:

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

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se denomina **entalpía de reacción**

o simplemente **calor de reacción**, y suele escribirse  $\Delta H_r$ , donde “r” es una abreviatura

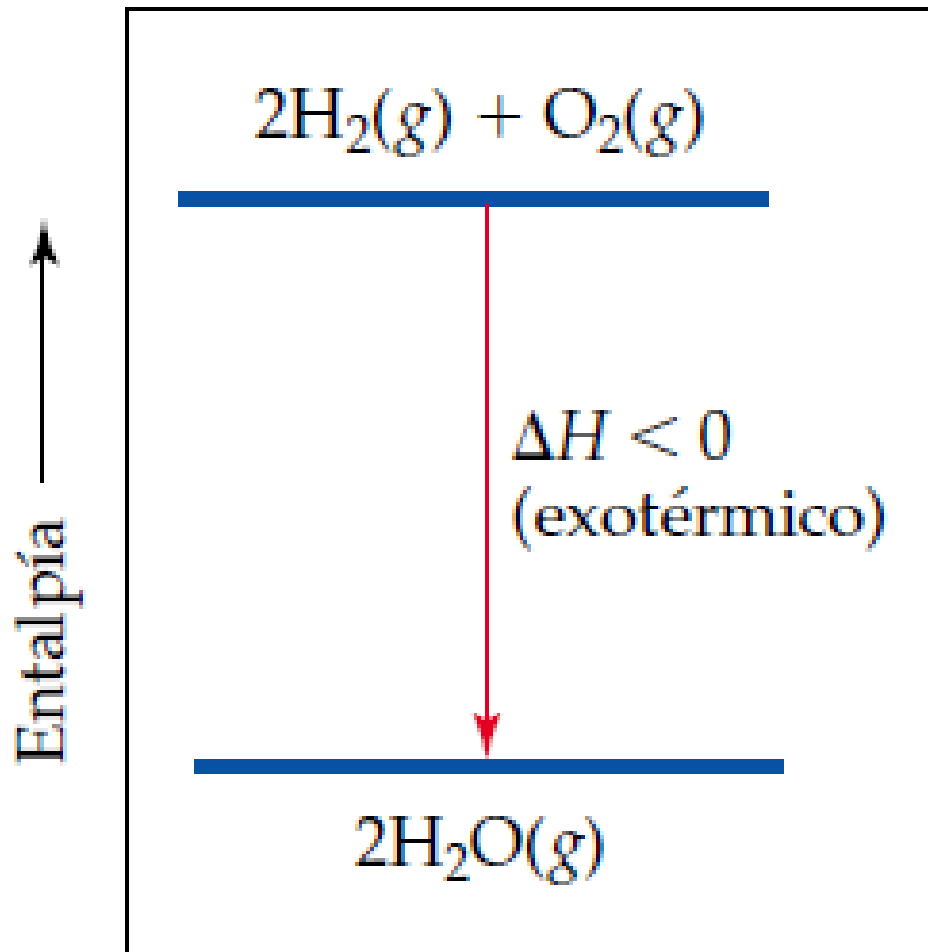
usada comúnmente para “reacción”

La combustión del hidrógeno puede expresarse como :



*los coeficientes de la ecuación balanceada representan los números de moles de reactivos y productos que producen el cambio de entalpía indicado*

# TERMOQUÍMICA





# TERMOQUÍMICA

Se establece una escala arbitraria con la **entalpía estándar de formación** ( $\Delta H_f^0$ ) Como punto de referencia para todas las expresiones de entalpía.

**Entalpía estándar de formación** ( $\Delta H_f^0$ ) es el cambio que ocurre cuando se forma **un mol** de cualquier compuesto a partir de sus **elementos** puros a una presión de 1 atm.

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es igual a cero.

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C, grafito}) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_3) = 142 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C, diamante}) = 1.90 \text{ kJ/mol}$$

# TERMOQUÍMICA

La **entalpía estándar de reacción**  $(\Delta H^0)_{\text{rxn}}$  es la entalpía de una reacción a 25°C y 1 atm.



$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = [c\Delta H^0_f(\text{C}) + d\Delta H^0_f(\text{D})] - [a\Delta H^0_f(\text{A}) + b\Delta H^0_f(\text{B})]$$

$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = \sum n\Delta H^0_f(\text{productos}) - \sum m\Delta H^0_f(\text{reactivos})$$

Ley de Hess: Cuando los reactivos son convertidos a productos, el cambio de entalpía es el mismo si la reacción ocurre en un paso o en una serie de pasos.

(La entalpía es una función de estado. No importa el camino tomado, solamente los estados inicial y final.)

# TERMOQUÍMICA

## Entalpías de formación, $\Delta H_f^\circ$ , a 298 K

Sustancia	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226.7	Cloruro de hidrógeno	$HCl(g)$	-92.30
Amoniaco	$NH_3(g)$	-46.19	Fluoruro de hidrógeno	$HF(g)$	-268.6
Benceno	$C_6H_6(l)$	49.0	Yoduro de hidrógeno	$HI(g)$	25.9
Carbonato de calcio	$CaCO_3(s)$	-1207.1	Metano	$CH_4(g)$	-74.8
Óxido de calcio	$CaO(s)$	-635.5	Metanol	$CH_3OH(l)$	-238.6
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	-393.5	Propano	$C_3H_8(g)$	-103.85
Monóxido de carbono	$CO(g)$	-110.5	Cloruro de plata	$AgCl(s)$	-127.0
Diamante	$C(s)$	1.88	Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3(s)$	-947.7
Etano	$C_2H_6(g)$	-84.68	Carbonato de sodio	$Na_2CO_3(s)$	-1130.9
Etanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Cloruro de sodio	$NaCl(s)$	-410.9
Etileno	$C_2H_4(g)$	52.30	Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucosa	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273	Agua	$H_2O(l)$	-285.8
Bromuro de hidrógeno	$HBr(g)$	-36.23	Vapor de agua	$H_2O(g)$	-241.8

# TERMOQUÍMICA

## FORMAS DE DETERMINAR EL $\Delta H^\circ_f$ :

**Método Directo:** Es el más fácil y se determina a partir de los elementos que componen el compuesto.

**Método Indirecto:** Se obtiene a partir de  $\Delta H^\circ_f$  y el  $\Delta H^\circ_r$  (*ley de Hess*)

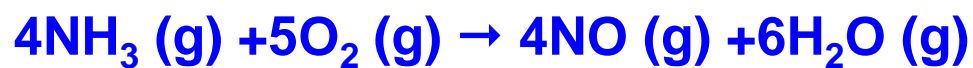
## Ley de Hess

- En muchos casos es posible calcular  $\Delta H$  para una reacción a partir de los valores de  $\Delta H$  tabulados para otras reacciones.
- El cambio de entalpía,  $\Delta H$ , asociado a cualquier proceso químico depende sólo de la cantidad de materia que sufre el cambio y de la naturaleza del estado inicial de los reactivos y el estado final de los productos.

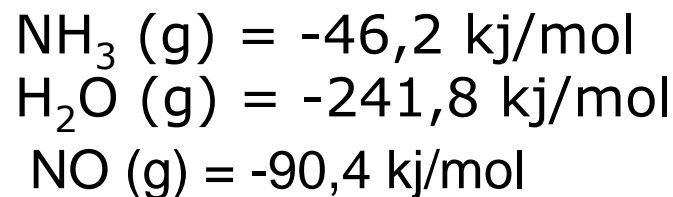
# TERMOQUÍMICA

## Ejercicio:

Con base a las entalpías de formación, calcule la entalpía normal de la reacción:

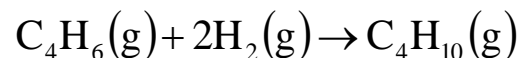


**$\Delta H^\circ_f$  de tabla**

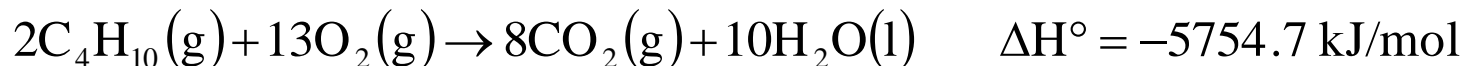
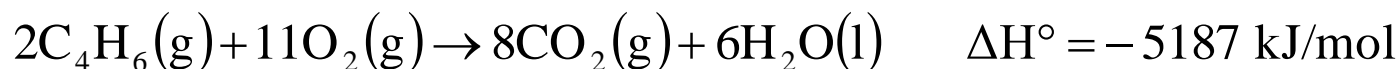
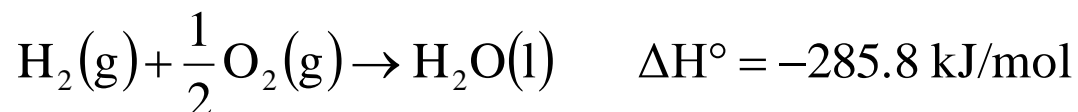


# TERMOQUÍMICA

La hidrogenación del 1-butino ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



Determine el  $\Delta H^\circ$  de reacción a partir de las siguientes ecuaciones:



# TERMOQUÍMICA

## CALOR DE DILUCIÓN Y DISOLUCIÓN

Cambios de calor de un soluto cuando se dispersa en una disolución o cuando se diluye una disolución

### CALOR DE DISOLUCIÓN

En la mayoría de los casos, las disoluciones producen cambios de calor medibles. A presión constante este calor se llama **calor de disolución o entalpía de disolución ( $\Delta H^\circ_{\text{disolución}}$ )**: *“Es el calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se diluye en cierta cantidad de disolvente”*

$\Delta H^\circ_{\text{disolución}}$ : *diferencia entre la entalpía de la disolución final y la entalpía de los componentes originales (soluto y disolvente antes de la mezcla)*

*Los calores se obtienen por medio de un calorímetro*



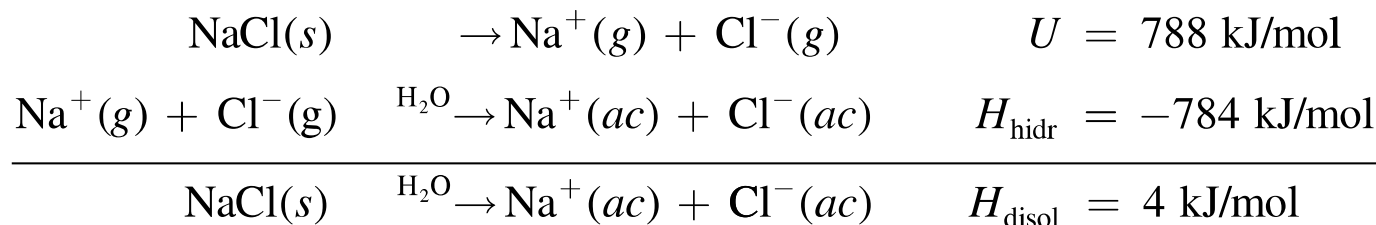
# TERMOQUÍMICA

**Energía Reticular (U):** La energía para separar completamente un mol de compuesto sólido iónico en sus iones en estado gaseoso. Es una cantidad positiva.

**Reticular:** Describe el ordenamiento espacial de puntos aislados (ocupados por iones) en un patrón regular.

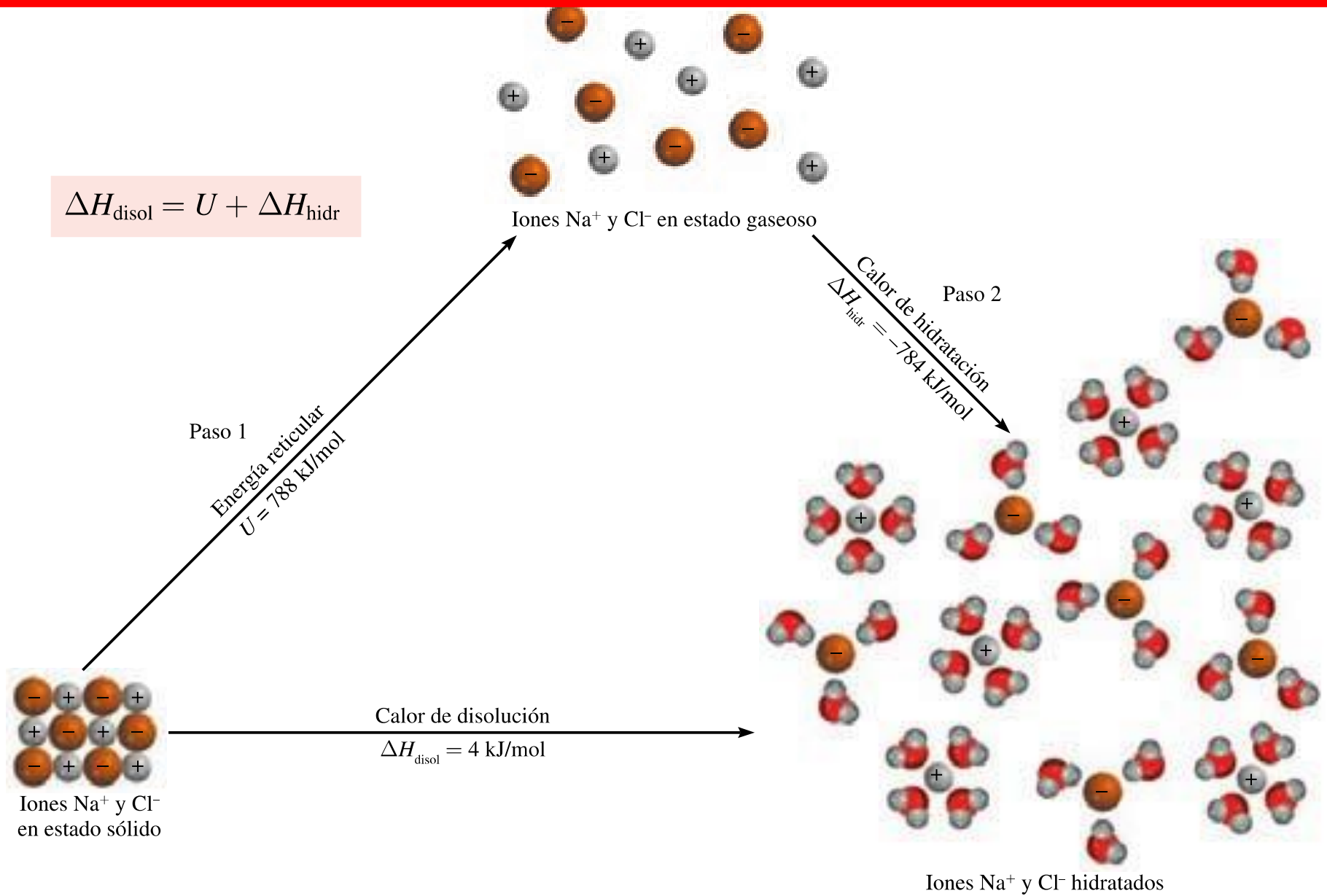
**Calor de Hidratación  $\Delta H_{\text{hidr}}$ :** El cambio de entalpía asociado al proceso de hidratación. Tiene valores negativos para iones.

$$\Delta H_{\text{disol}} = U + \Delta H_{\text{hidr}}$$



Se absorben 4 KJ de calor. Este efecto se puede observar porque el recipiente que contiene la disolución se enfría ligeramente.

# TERMOQUÍMICA



# TERMOQUÍMICA

La **entalpía de disolución** ( $\Delta H_{\text{soln}}$ ) es el calor generado o absorbido cuando un mol de soluto se disuelve en una cierta cantidad de solvente.

$$\Delta H_{\text{soln}} = H_{\text{soln}} - H_{\text{componentes}}$$

**TABLE 6.5**

## Heats of Solution of Some Ionic Compounds

Compound	$\Delta H_{\text{soln}}$ (kJ/mol)
LiCl	-37.1
CaCl <sub>2</sub>	-82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH <sub>4</sub> Cl	15.2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	26.2

¿Qué sustancia(s) podría(n) usarse para fundir el hielo?

¿Qué sustancia(s) podría(n) usarse para enfriar?

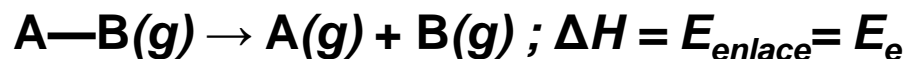
# TERMOQUÍMICA

## ENERGÍA DE ENLACE.

**“Es la energía necesaria para romper un mol de un enlace de una sustancia en estado gaseoso”.**

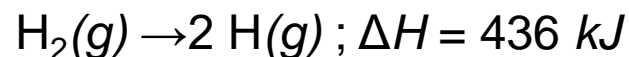
En el caso de moléculas diatómicas con un solo enlace, se corresponde con la energía necesaria para disociar 1 mol de dicha sustancia en los átomos que la constituyen.

Para moléculas poliatómicas, la energía de enlace se toma como el valor medio necesario para romper cada uno de los enlaces iguales. Así por ejemplo, se sabe que para romper el primer enlace H–O del H<sub>2</sub>O se precisan 495 kJ/mol mientras que sólo se necesitan 425 kJ/mol para romper el segundo, por lo que se suele tomar el valor medio (460 kJ/mol) como energía del enlace H–O.



# TERMOQUÍMICA

## Ejemplo:



- Es positiva (es necesario aportar energía al sistema)
- Es una entalpía molar que se mide en kJ/mol.
- Es difícil de medir.
- Se suele calcular aplicando la ley de Hess.

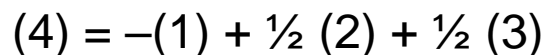
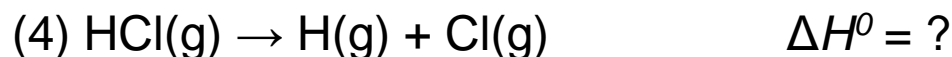
Enlace	$E_e$ (kJ/mol)
H-H	436
C-C	347
C=C	620
C≡C	812
O=O	499
Cl-C	243
C-H	413
C-O	315
C=O	745
O-H	460
Cl-H	432
Cl-Cl	243

# TERMOQUÍMICA

## Ejemplo de cálculo de energías de enlace.

Calcular la energía del enlace H-Cl en el cloruro de hidrógeno conociendo  $\Delta H_f^0$  (HCl) cuyo valor es  $-92,3 \text{ kJ/mol}$  y las entalpías de disociación (energías de enlace) del  $\text{H}_2$  y del  $\text{Cl}_2$  de la tabla adjunta.

La reacción de disociación del HCl será:



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

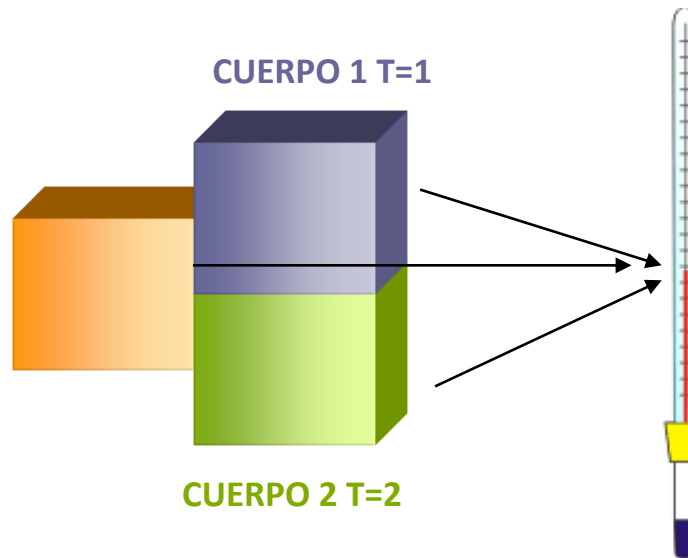
$$\Delta H^0 = -(-92,3 \text{ kJ}) + \frac{1}{2} \times (436,0 \text{ kJ}) + \frac{1}{2} \times (243,4 \text{ kJ}) = 432,0 \text{ kJ}$$

$$E_e(\text{HCl}) = 432,0 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

# TERMOQUÍMICA

## Ley cero

Si tenemos dos cuerpos llamados 1 y 2, con diferente temperatura uno de otro, y los ponemos en contacto, en un tiempo determinado  $t$ , estos alcanzarán la misma temperatura.



temperatura, que es una condición que cada cuerpo tiene y que se mide mediante sistemas arbitrarios y escalas de referencia (escalas termométricas).

# SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

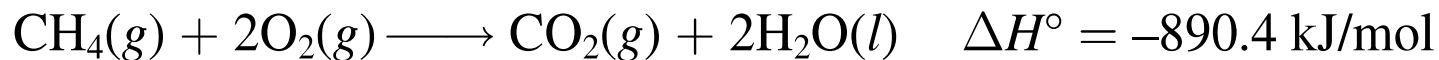
## Espontaneidad

- **Proceso espontáneo:** aquel que transcurre por si mismo
  - ej.: la congelación (solidificación) del agua a 1 bar y  $-18^{\circ}\text{C}$
- **Proceso no espontáneo:** aquel que transcurre sólo con la acción exterior
  - ej.: la congelación del agua a 1 bar y  $0^{\circ}\text{C}$
- **Proceso imposible:** aquel que no se puede dar ni con acción exterior
  - ej.: la congelación del agua a 1 bar y  $25^{\circ}\text{C}$

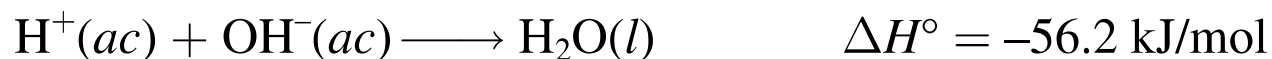
Hablamos desde un punto de vista termodinámico, sin hacer referencia a los aspectos cinéticos, porque un proceso espontáneo puede darse muy lentamente y no observarse en un tiempo razonable. Un ejemplo de esto: la conversión del diamante en grafito.



# TERMOQUÍMICA



La combustión del metano es un proceso espontaneo?



La neutralización es un proceso espontaneo?

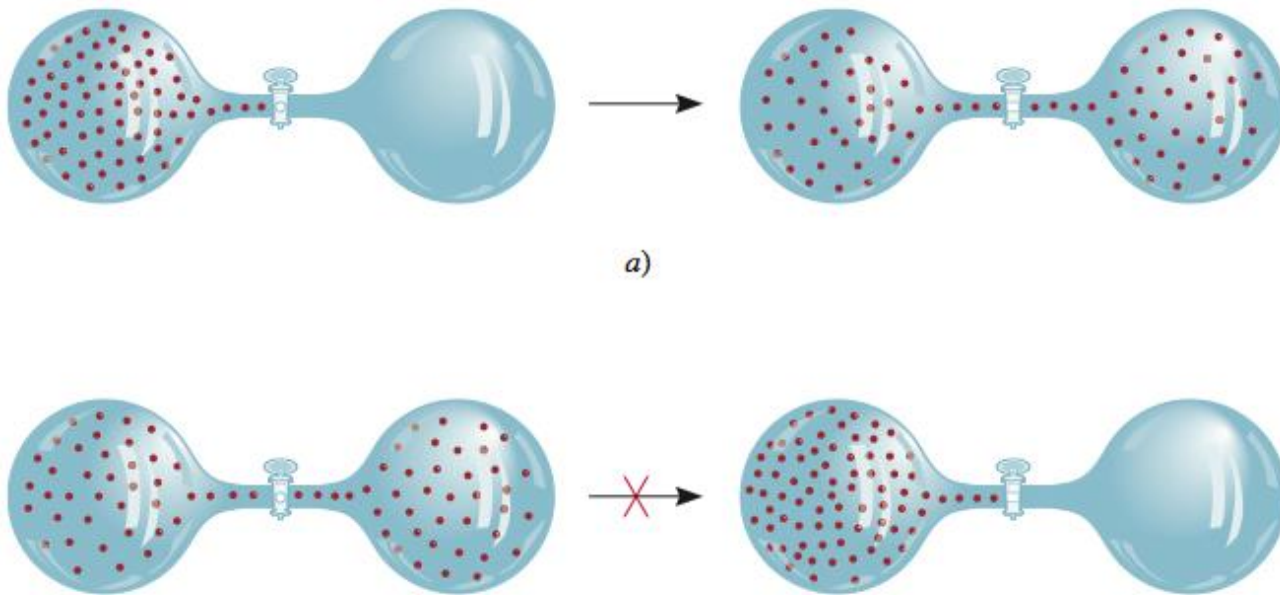


El de agua sólida a agua líquida es un proceso espontaneo?

**Una reacción exotérmica favorece la espontaneidad pero no la garantiza!!!!**

Nueva cantidad termodinámica llamada **entropía**.

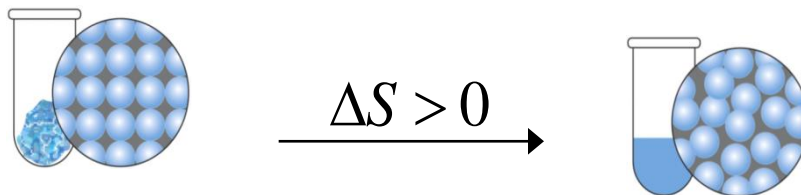
**Entropía:** *Una medida del grado de dispersión de la energía en un sistema entre las diferentes posibilidades en que el sistema puede contener la energía. A mayor dispersión mayor entropía.*



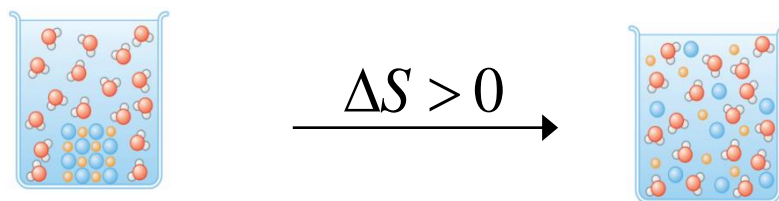
# TERMOQUÍMICA

## Entropía

- **Entropía:** es una propiedad de los sistemas (función de estado) que indica el grado de desorden de los mismos; se representa con S
  - los gases tienen mayor entropía que los líquidos, y éstos que los sólidos



- las mezclas tienen mayor entropía que las sustancias puras



- sus incrementos se calculan con (definición macroscópica operativa):

$$S_{final} - S_{inicial} = \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \leftarrow \text{---}$$

Calor que se transferiría en el proceso si éste tuviese lugar de modo reversible (no espontáneo)

**La segunda ley de la termodinámica:** *La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio.*

La entropía se puede considerar como una medida de lo próximo o no que se halla un sistema al equilibrio; también se puede considerar como una medida del desorden (espacial y térmico) del sistema.

La segunda ley afirma que la entropía, o sea, el desorden, de un sistema aislado nunca puede decrecer. Por tanto, cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios: ha alcanzado el equilibrio

Para un proceso espontáneo:  $DS_{Uni} = DS_{Sist} + DS_{Alred} > 0$

Para un proceso en equilibrio:  $DS_{Uni} = DS_{Sist} + DS_{Alred} = 0$

# TERMOQUÍMICA

Valores de entropía estándar ( $S^\circ$ ) para algunas sustancias a  $25^\circ\text{C}$

**Sustancia**    **$S^\circ$  (J/K · mol)**

$\text{H}_2\text{O}(l)$	69.9
$\text{H}_2\text{O}(g)$	188.7
$\text{Br}_2(l)$	152.3
$\text{Br}_2(g)$	245.3
$\text{I}_2(s)$	116.7
$\text{I}_2(g)$	260.6
C (diamante)	2.4
C (grafito)	5.69
$\text{CH}_4$ (metano)	186.2
$\text{C}_2\text{H}_6$ (etano)	229.5
$\text{He}(g)$	126.1
$\text{Ne}(g)$	146.2

- Siempre positivos
- A más positivo más desorden
- A más complejidad de la molécula mayor entropía

$$DS_{Uni} = DS_{Sist} + DS_{Alred} > 0$$

En una reacción la expresión de entropía queda como:

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum n S^\circ(\text{productos}) - \sum m S^\circ(\text{reactivos})$$

$$DS_{Alred} = - \frac{DH_{Sist}}{T}$$

# TERMOQUÍMICA

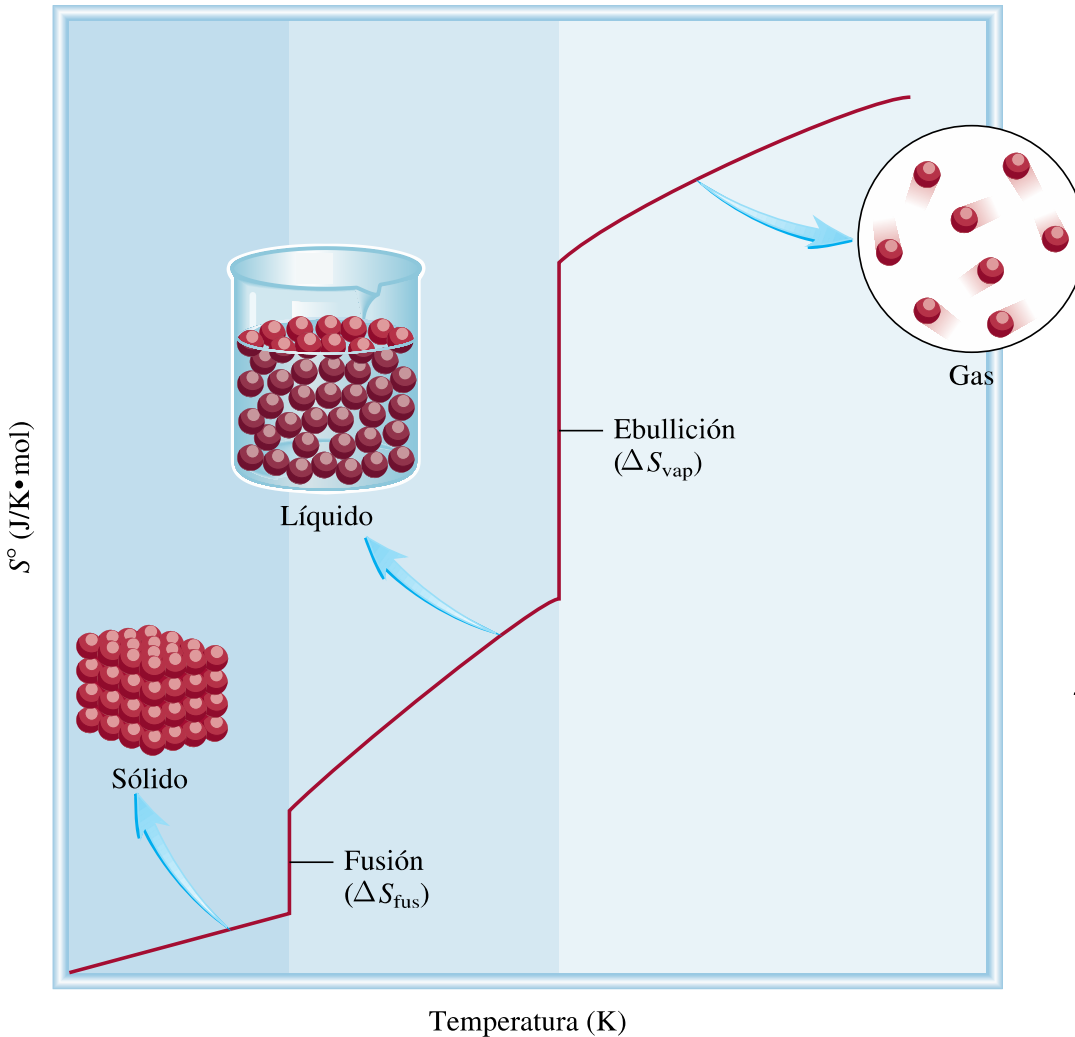
## Tercera ley de la termodinámica

El segundo principio sugiere la existencia de una escala de temperatura absoluta con un cero absoluto de temperatura.

El tercer principio de la termodinámica afirma que el cero absoluto no se puede alcanzar por ningún procedimiento que conste de un número finito de pasos. Es posible acercarse indefinidamente al cero absoluto, pero nunca se puede llegar a él.

“La entropía de una sustancia cristalina perfecta es 0 a la temperatura del 0 absoluto”

# TERMOQUÍMICA



$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0$$

$$DS_{\text{Univ}} = DS_{\text{sist}} - \frac{DH}{T} > 0$$

$$T\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta H_{\text{sist}} + T\Delta S_{\text{sist}} > 0$$

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{univ}} < 0$$

$$G = H - TS$$

# TERMOQUÍMICA

## Energía libre de Gibbs

Una propiedad de un sistema, o función de estado, que se define:

$$G_{\text{SISTEMA}} \equiv G = H - TS$$

En procesos a P y T constantes (p.ej. reacciones químicas, cambios de fase):

es fácilmente demostrable que, en estos procesos, el criterio de espontaneidad viene dado por el signo del incremento de esta propiedad DEL SISTEMA

si $P = cte$ y $T = cte$
--------------------------

$\Delta G$	$< 0$	$= 0$	$> 0$
Proceso	espontáneo	no espontáneo (reversible)	imposible



# Energía libre de Gibbs y espontaneidad

- En procesos a P y T constantes (p.ej. reacciones químicas, cambios de fase):

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

- Procesos espontáneos a P y T constantes:

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

Incremento de energía libre $\Delta G$	Contribuciones	
	$\Delta H$ térmica o entálpica	$-T\Delta S$ de orden/desorden o entrópica
	~ independiente de T	importancia creciente con T
espontaneidad favorecida	exotérmico $\Delta H < 0$	aumento de desorden $\Delta S > 0$
espontaneidad dificultada	endotérmico $\Delta H > 0$	aumento de orden $\Delta S < 0$

# TERMOQUÍMICA

**TABLA 18.3** Factores que afectan el signo de  $\Delta G$  en la relación  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Ejemplo
+	+	La reacción se da espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa.	$2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
+	-	$\Delta G$ siempre es positivo. La reacción es espontánea en dirección inversa a todas las temperaturas.	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
-	+	$\Delta G$ siempre es negativo. La reacción se da espontáneamente a todas las temperaturas.	$2\text{H}_2\text{O}_2(ac) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
-	-	La reacción procede espontáneamente a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la reacción inversa se vuelve espontánea.	$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$

# TERMOQUÍMICA

Dos disoluciones, 100.0 mL de  $\text{AgNO}_3$  1.00 mol/L y 100.0 mL de  $\text{NaCl}$  (aq) 1.00 mol/L, inicialmente ambas a  $22.4^\circ\text{C}$ , se añaden a un calorímetro que es un vaso de poliestireno y se hacen reaccionar. La temperatura sube hasta  $30.2^\circ\text{C}$ . Determine el calor de reacción por mol de  $\text{AgCl(s)}$  en la reacción.

Calcule qué volumen de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ ), medido a  $23^\circ\text{C}$  y  $752\text{ mmHg}$ , que se debe combustionar para calentar  $855\text{ g}$  de agua de  $25.0^\circ\text{C}$  a  $98.0^\circ\text{C}$ .

DATOS: Entalpías estándar de formación en  $\text{kJ/mol}$

$\text{NH}_3(\text{g}) = -46.3$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.8$	$\text{CO}_2(\text{g}) = -393.5$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = 52.3$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = -20.15$	$\text{SO}_2(\text{g}) = -296.1$
$\text{HF}(\text{ac}) = -320.1$	$\text{OH}^-(\text{ac}) = -229.6$	$\text{F}^-(\text{ac}) = -329.1$
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) = 50.42$	$\text{AgNO}_3(\text{s}) = -123.02$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = 226.6$
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = -84.7$		

Calores específicos (en  $\text{J/g}^\circ\text{C}$ ) de :

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 4.184$	$\text{Cu}(\text{s}) = 0.385$	$\text{Au}(\text{s}) = 0.129$	$\text{Fe}(\text{s}) = 0.444$
--	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------