

# QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

## Termoquímica - Termodinámica

2026

**Termodinámica:** estudio de la energía y sus transformaciones

**Termoquímica:** Parte de la termodinámica que estudia las relaciones entre reacciones químicas y cambios de energía, donde participa el calor

Es la parte de la Química que se encarga del estudio del intercambio energético de un sistema químico con el exterior.

- **Energía** - Habilidad para hacer un trabajo.
- **Trabajo** - al aplicar una fuerza sobre un objeto.

**Existen distintos tipos de energía, que pueden interconvertirse:**

Eléctrica

Térmica - calor

Radiante - luz

Química

Mecánica - Ej Sonido

Nuclear

# Energía

Unidades:                      J: Joule                      1J: 1 kg m<sup>2</sup>/ s<sup>2</sup>  
   cal: caloría                      1 cal: 4,184 J

La clasificamos en:

**Ec: energía cinética**

**Ep: energía potencial (En. Electrostática)**

**U o Ei: energía interna**

**Energía cinética (Ec):** Energía del movimiento.

$$Ec: \frac{1}{2} mv^2$$

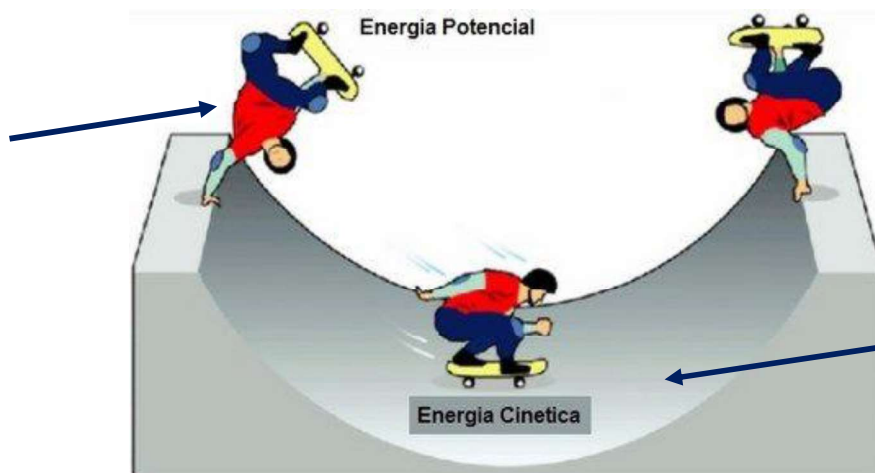
m: masa;      v: velocidad

**Energía Potencial (Ep):** Energía almacenada. Energía debida a su posición en un campo de fuerza.

$$Ep: mgh$$

m: masa;      g: gravedad;      h: altura del objeto

Ep: mgh  
Ec: 0



Ep: 0  
Ec:  $\frac{1}{2} mv^2$

Para moléculas o átomos, la gravedad es insignificante.

**Eel: E electrostática:** fuerzas de las cargas eléctricas

$$E_{el}: \frac{K Q_1 Q_2}{d}$$

$$K: 8,99 \cdot 10^9 \text{ Jm/C}^2$$

**Energía interna (U o Ei):**  $E_i: E_p + E_c$

En una molécula: movimiento en el espacio, rotación y vibraciones internas, etc

## Energía Mecánica

**Energía Mecánica:** La energía mecánica de un cuerpo es la suma de sus energías cinética y potencial.

$$E = E_p + E_c$$

**Ejemplo:** Una persona camina con una velocidad de 2 m/s, posee una masa de 50 kg y se encuentra a una altura de 20 m respecto al nivel del piso

$$E_p = 50 \text{ kg} \times 9,8 \text{ m/s}^2 \times 20 \text{ m} = 9800 \text{ J}$$

$$E_c = \frac{1}{2} \times 50 \text{ kg} \times 2^2 \text{ m}^2/\text{s}^2 = 100 \text{ J}$$

$$E = 9900 \text{ J} = 2366,16 \text{ cal}$$

# Transferencia de energía: Trabajo y calor

**Trabajo (w):** energía que se usa para que un objeto se mueva contra una fuerza

$$w = F d$$

F: fuerza

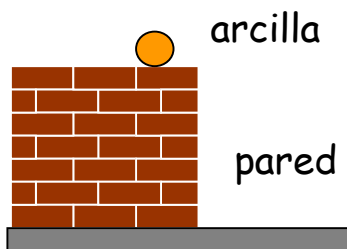
d: distancia

Ej: levantar un objeto contra la gravedad

juntar dos cargas del mismo signo

**Calor (Q):** Energía que se transfiere de un objeto mas caliente a otro mas frío

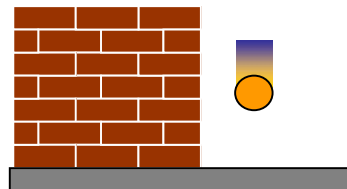
**ENERGÍA:** capacidad para realizar trabajo o transferir calor



$E_{pot}$

Trabajo al subirla contra la gravedad

En como  $E_p$

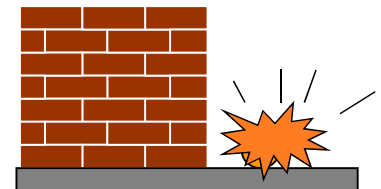


$E_{cin}$

$E_p$  se convierte en  $E_c$

↓  $E_p$

↑  $E_c$



$E_p = 0$

$E_c = 0$

$E_c$  se convierte en  $w$  al aplastarla y el resto se disipa como calor

$$E_p = m g h \left\{ \begin{array}{l} m = \text{masa} \\ g = \text{gravedad} = 9,8 \text{ m/s}^2 \\ h = \text{altura} \end{array} \right.$$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

# Ley de conservación de la energía

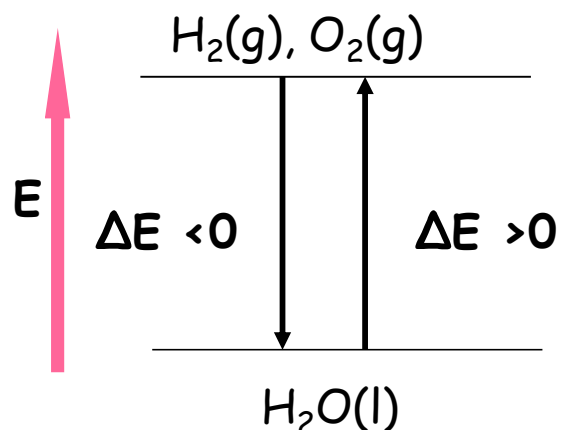
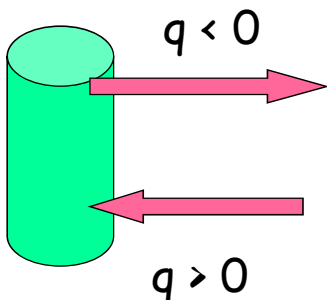
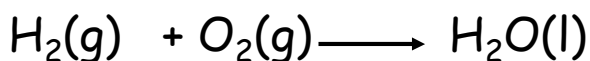
"Energía no se crea ni se destruye." La energía se conserva  
**PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA**

Cualquier energía perdida por el sistema deberá ser ganada por el entorno y viceversa

La **energía interna** de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de todas las partes componentes.

En general, conocemos el cambio ( $\Delta E$ ) del sistema

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



# Sistemas

- Parte pequeña del universo que se aísla para someter a estudio.
- El resto se denomina **ENTORNO**.
- Pueden ser:

Abiertos (intercambia materia y energía con el entorno).

Cerrados (no intercambia materia y sí energía con el entorno).

Aislados (no intercambia ni materia ni energía con el entorno).

- En reacciones químicas...  
**SISTEMAS = Sustancias químicas**



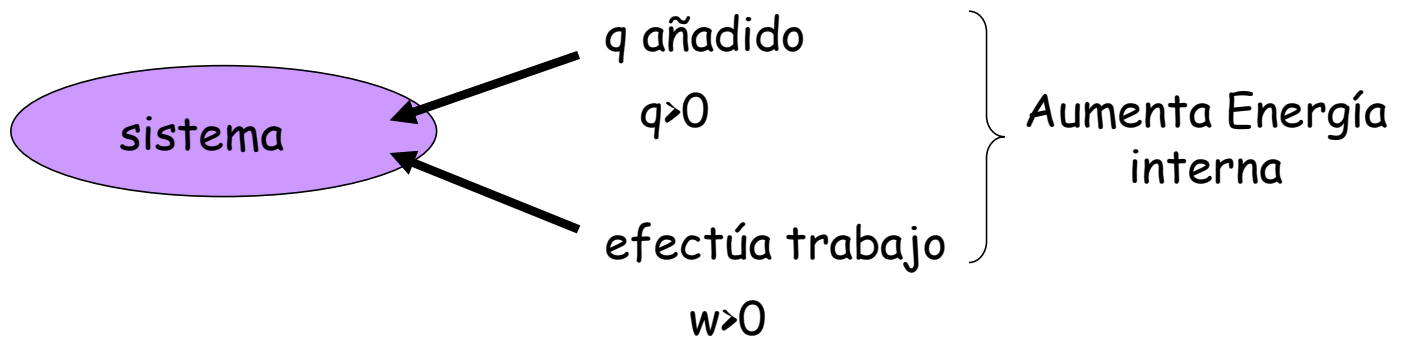
**Sistema  
abierto**

**Sistema  
cerrado**

**Sistema  
aislado**

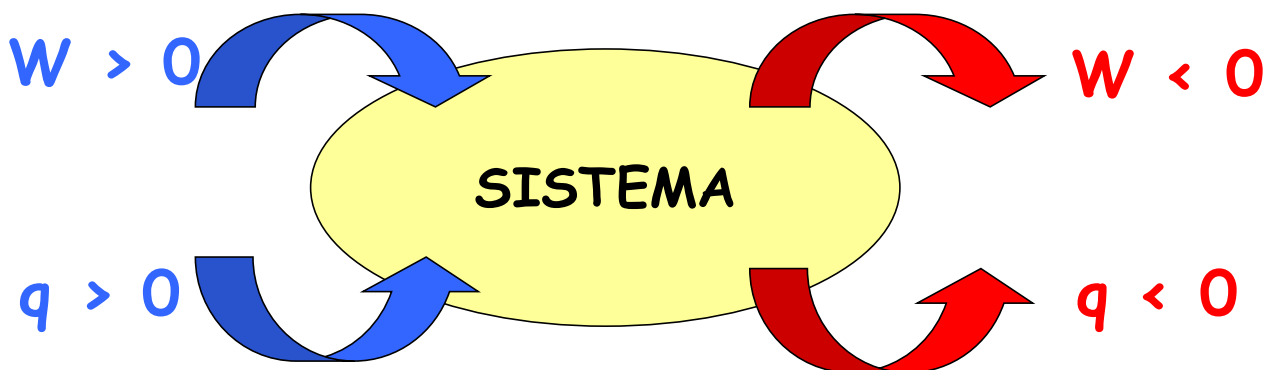
# Relación entre $\Delta E$ , calor ( $q, \emptyset$ ) y trabajo ( $w$ )

$\Delta E = q + w$   $q$ : desprendido o agregado al sistema  
 $w$ : realizado sobre el sistema o por él



ENERGÍA INTERNA ( $\Delta E$ ) ES FUNCIÓN DE ESTADO (sólo importa el estado inicial y final)

## Criterio de signos



Añado calor:  
**ENDOTÉRMICO**

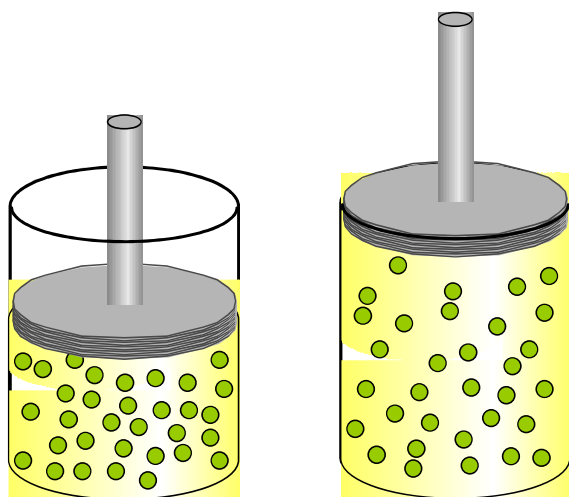
Calor del entorno al sistema  
 $q > 0$

Libera calor  
**EXOTÉRMICO**  
 $q < 0$

# ENTALPÍA

En el laboratorio se trabaja a presión constante.

En recipiente cerrado, con pistón móvil



Al formarse  $\text{H}_2(\text{g})$  el pistón sube

Al empujar el pistón contra la presión atmosférica

$w$  de presión- volumen

$$w = -P \Delta V$$

**Entalpía (H):** flujo de calor en cambios químicos a presión constante, cuando el único trabajo es el de presión- volumen

$$H = E + PV$$

E: energía interna

H es función de estado

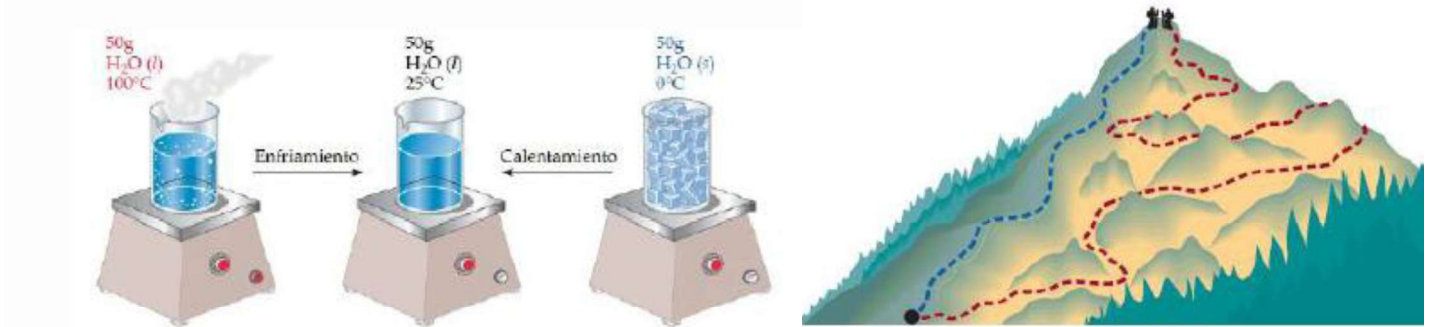
## Funciones de estado

El valor de una función de estado sólo depende del estado actual e inicial del sistema; no de la trayectoria que el sistema siguió para llegar a ese estado.

Ej.: E, P, V

## Funciones de Estado

Es una propiedad del sistema que queda definida especificando las condiciones de temperatura, presión y posición. **El valor de una función de estado solo depende del estado actual del sistema, no de la trayectoria que el sistema siguió para llegar a dicho estado.**



$\Delta E$  es una función de estado, solo depende de los estados inicial y final del sistema.

$q$  y  $w$  NO son funciones de estado.

$H$  es función de estado       $E, P$  y  $V$  son función de estado

Si trabajo a  $P$  constante,

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

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

$$w = -P \Delta V$$

Expande:  $\Delta V > 0$

$w: -P \Delta V$        $w < 0$  trabajo del sistema

(+)

Contrae:  $\Delta V < 0$

$w: -P \Delta V$        $w > 0$  trabajo sobre el sistema

(-)

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

$$\Delta E = q_p + w$$

$$w = -P \Delta V$$

$$\Delta H = q_p + w - w = q_p$$

$$\Delta H = q_p \quad \text{Calor a presión constante}$$

Calor es función de estado si está a presión constante

$\Delta H > 0$  gana calor del entorno **ENDOTÉRMICO**

$\Delta H < 0$  libera calor al entorno **EXOTÉRMICO**

Ejercicio: Indique el signo de  $\Delta H$ , en cada uno de los siguientes procesos, llevados a cabo a presión atmosférica. Indique si los mismos son exotérmicos o endotérmicos:

- Un cubo de hielo se derrite
- 1 g de butano se quema, hasta lograr combustión completa
- Una masa de arcilla cae desde una distancia de 2 m hasta el suelo

# Entalpía de reacción

Variación de entalpía que tiene lugar durante la reacción

Energía ganada o perdida cuando ocurre un cambio químico a presión constante.

## MÉTODOS PARA DETERMINARLA

Método 1

Medir  $q_p$  con un calorímetro

Método 2

Medir  $q_v$  con una bomba calorimétrica

Método 3

Ley de Hess

Método 4

A partir de  $\Delta H_f^\circ$

Método 5

A partir de entalpías de enlace

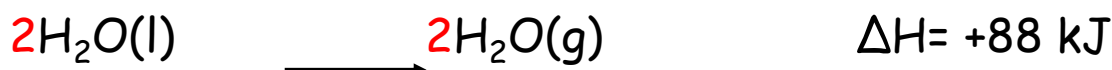
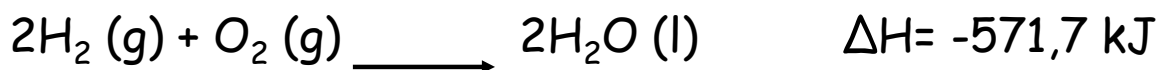
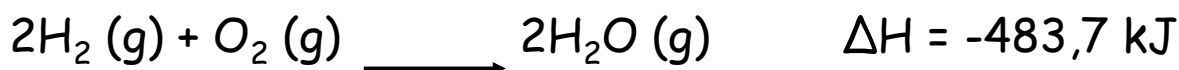
## ENTALPÍAS DE REACCIÓN

Energía ganada o perdida cuando ocurre un cambio a presión constante.

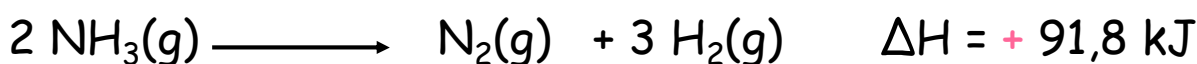
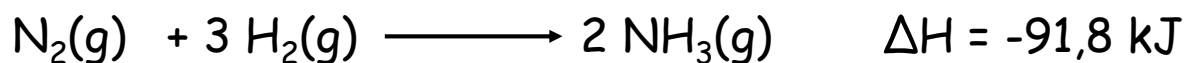
$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$
$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

$\Delta H_r$  :Entalpía de reacción : cambio de entalpía que acompaña a una reacción o calor de reacción

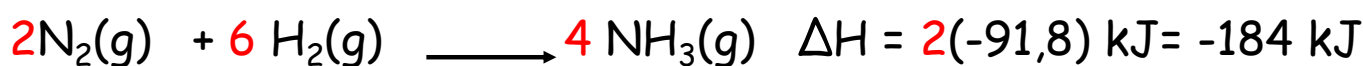
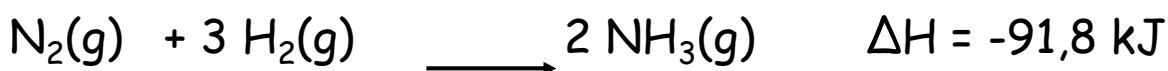
1.- El  $\Delta H$  para una reacción depende del estado de agregación reactivos y productos



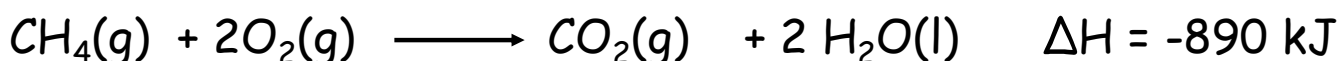
2.- Cuando una reacción química es invertida, el valor de  $\Delta H$  se cambia de signo



3.- Cuando una reacción química es multiplicada por cualquier factor, el valor de  $\Delta H$  se obtiene multiplicando el valor de  $\Delta H$  en la reacción original por el mismo factor.



¿Cuanto calor se libera cuando 4,5 g de metano gaseoso ( $\text{CH}_4$ ) se quema a presión constante?



16g  $\text{CH}_4$ ----- (-890 kJ)

4,5 g -----x: -250 kJ

## MÉTODOS PARA DETERMINARLA

Método 1

Medir  $q_p$  con un calorímetro

Método 2

Medir  $q_v$  con una bomba calorimétrica

Método 3

Ley de Hess

Método 4

A partir de  $\Delta H_f^\circ$

Método 5

A partir de entalpías de enlace

Calor medido a presión constante:

Método 1

### CALORIMETRÍA

Determinar el valor de  $\Delta H$  experimentalmente. Mido el flujo de calor de una reacción a presión constante

**C:** capacidad calorífica: cambio de temperatura que un objeto experimenta cuando absorbe energía. Cantidad de calor necesaria para elevar la T en  $1^\circ\text{K}$  ( o  $1^\circ\text{C}$ )

**C<sub>m</sub>:** Capacidad calorífica molar: por mol de sustancia

**C<sub>e</sub>:** Capacidad calorífica específica: C de un g de una sustancia ( Calor específico)

## Calor específico: $C_e$

$C_e$ : Capacidad calorífica específica:  $C$  de un g de una sustancia

$$C_e = \frac{\text{cantidad de calor transferido}}{(\text{g sustancia}) (\text{cambio de T})} = \frac{q}{m \Delta t}$$

$$q = C_e g_{\text{sustancia}} \Delta t$$

## Calor específico a 25°C, 1 atm (J / g °C)

### Elementos

- $\text{Al}_{(s)}$  0.90
- $\text{Br}_{2(l)}$  0.47
- $\text{C}_{(\text{diamante})}$  0.51
- $\text{C}_{(\text{grafito})}$  0.71
- $\text{Fe}_{(s)}$  0.45
- $\text{N}_{2(g)}$  1.04
- $\text{O}_{2(g)}$  0.92

### Compuestos

- $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  2.09
- $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  4.18
- $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  1.86
- $\text{CH}_4(g)$  2.20
- $\text{CO}_2(g)$  0.84
- $\text{CaCO}_3(s)$  0.82

$$q = C_e g_{\text{sustancia}} \Delta t$$

Ejercicio:

Calcular:

a) Cuánto calor se necesita para calentar 250 g de agua (aproximadamente una taza) desde 22°C (aprox. temperatura ambiente) hasta casi su punto de ebullición 98°C?

El  $C_{e_{\text{agua}}}$ : 4,184 J/g K : 1 cal/gK

$$q: 4,184 \text{ J/gK} \cdot 250 \text{ g} \cdot (371-295)\text{K} = 79500 \text{ J} = 79,5 \text{ kJ}$$

b) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del agua?

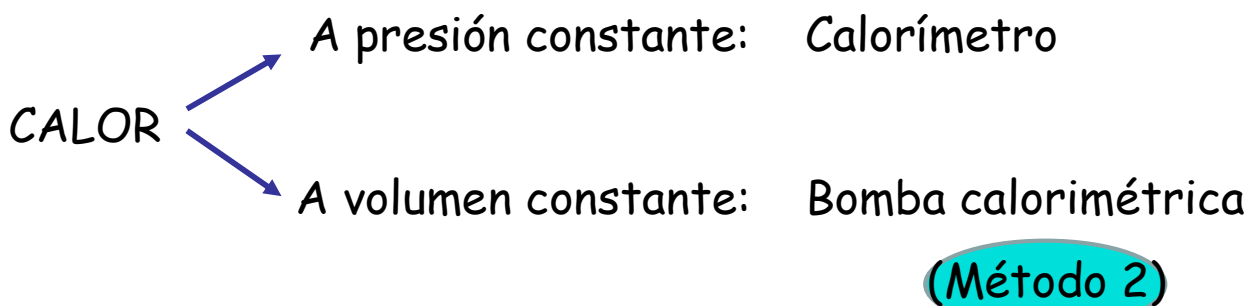
1 g agua----- 4,184 J/K

18 g agua ----- x: 75,3 J/K                      75,3 J/Kmol

Rta. : a)  $7,9 \cdot 10^4 \text{ J}$

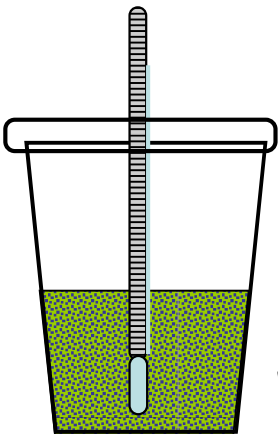
b) 75,2 J/mol K

Ej 4 y 5 de guía de coloquios



En el laboratorio: presión constante

$$\Delta H : q_p$$



Al producirse la reacción, se mide el cambio de T.

Vaso de poliestireno: baja conductividad térmica

q ganado por la solución = (- q liberado por la reacción)

$$q_{\text{sln}} = -(q_r)$$

$$- m_{\text{metal}} \cdot C_{e_{\text{metal}}} \cdot \Delta T_{\text{metal}} = m_{\text{agua}} \cdot C_{e_{\text{agua}}} \cdot \Delta T_{\text{agua}}$$

$$q_{\text{sln}} = -(q_r) = C_{e_{\text{sln}}} \cdot g_{\text{sln}} \cdot \Delta t$$

En solución acuosa:  $C_{e_{\text{sln}}} = C_{e_{\text{H}_2\text{O}}} = 4,18 \text{ J/gK}$

Ejercicios:

a) 15,5 g de Cromo calentado a  $100^\circ\text{C}$  se lo vuelca sobre 55,5 g de agua cuya temperatura es de  $16,5^\circ\text{C}$ . Temperatura final del metal y del agua =  $18,9^\circ\text{C}$ .  
¿Cuál es el valor del Calor específico para el metal cromo? Rta.=  $0,44 \text{ J/gK}$ .

Ejercicios:

a) 15,5 g de Cromo calentado a  $100^\circ\text{C}$  se lo vuelca sobre 55,5 g de agua cuya temperatura es de  $16,5^\circ\text{C}$ . Temperatura final del metal y del agua =  $18,9^\circ\text{C}$ .  
¿Cuál es el valor del Calor específico para el metal cromo? Rta.=  $0,44 \text{ J/gK}$ .

$$m_{\text{metal}} \cdot C_{e_{\text{metal}}} \cdot \Delta T_{\text{metal}} = - m_{\text{agua}} \cdot C_{e_{\text{agua}}} \cdot \Delta T_{\text{agua}}$$

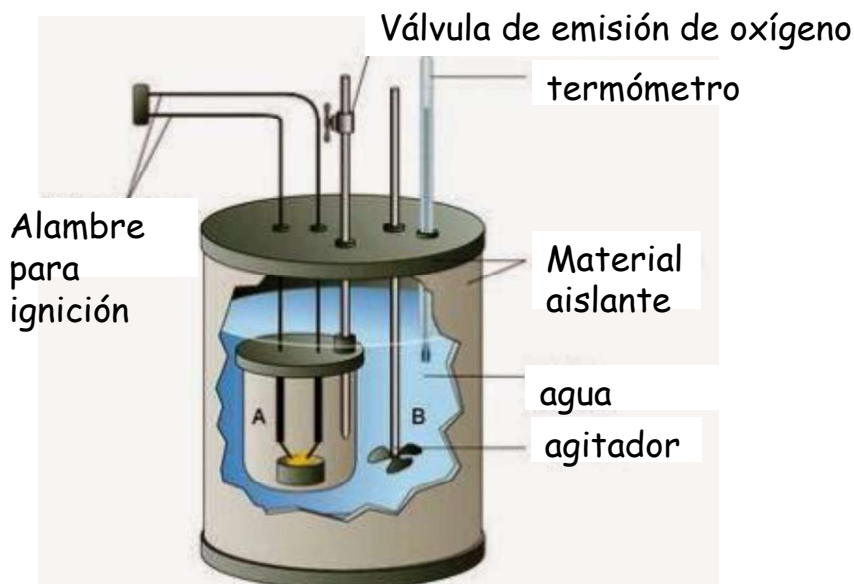
$$15,5 \text{ g } C_{e_{\text{Cr}}} (-81,1^\circ\text{C}) = - 55,5 \text{ g } 4,184 \text{ J/}^\circ\text{C g } (2,4^\circ\text{C})$$

$$C_{e_{\text{Cr}}} = - 55,5 \text{ g } 4,184 \text{ (J/}^\circ\text{C g ) } (2,4^\circ\text{C}) / 15,5 \text{ g } (-81,1^\circ\text{C})$$

$$C_e = 0,44 \text{ J/}^\circ\text{Cg}$$

## Método 2 **Calor medido a volumen constante: Bomba calorimétrica** (no lo desarrollamos)

Para medir la energía liberada en una reacción de combustión (reacción de un compuesto gaseoso con  $O_2$  en exceso)



Es un recipiente aislado, que se cubre con una cantidad exactamente medida de agua

Cuando todos los componentes dentro del calorímetro llegan a la misma temperatura, la reacción de combustión se inicia con el paso de corriente eléctrica por un alambre en contacto con la muestra. Cuando el alambre se calienta lo suficiente, la muestra se enciende

$$q_{\text{ganado por el calorímetro}} = (-q_{\text{liberado por la reacción}})$$

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

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

(el  $C_e$  de la bomba no tiene unidades de masa. Es el calor necesario para calentar  $1^\circ K$  toda la bomba)

## MÉTODOS PARA DETERMINARLA

Método 1

Medir  $q_p$  con un calorímetro

Método 2

Medir  $q_v$  con una bomba calorimétrica

Método 3

Ley de Hess

Método 4

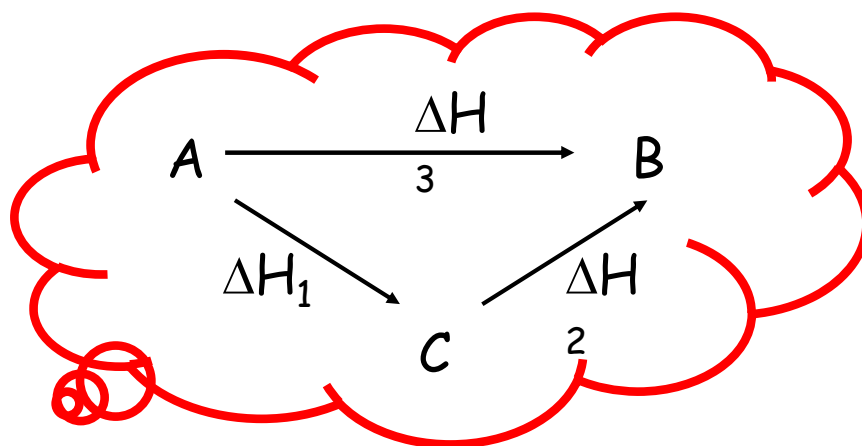
A partir de  $\Delta H_f^\circ$

Método 5

A partir de entalpías de enlace

Método 3

## Ley de Hess



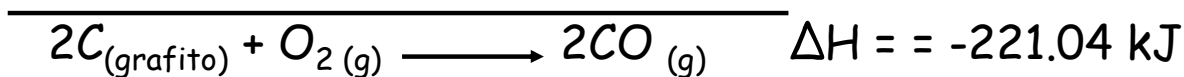
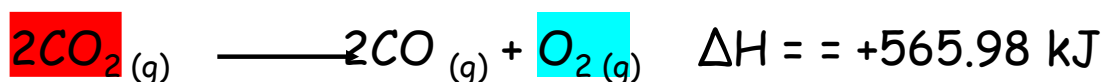
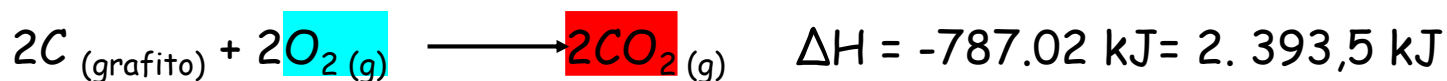
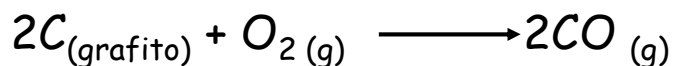
GH Hess (1802-1850)

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

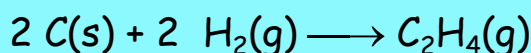
# Ley de Hess

$\Delta H$  es función de estado

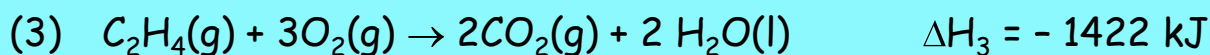
Si una reacción se efectúa en una serie de pasos,  $\Delta H$  para la reacción es la suma de los  $\Delta H$  de los pasos individuales.



Ej. 1) Determinar el  $\Delta H_r$  en la reacción de formación del eteno ( $C_2H_4$ ):

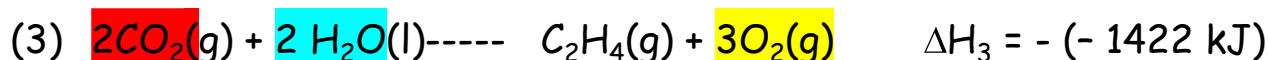
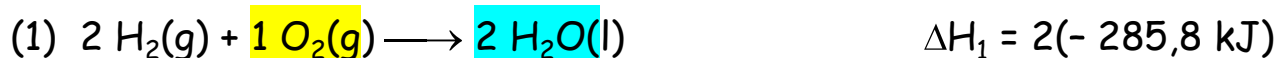
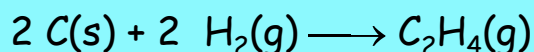


partir de los calores de reacción de las siguientes reacciones:



Ej. 2: Determinar el  $\Delta H_r$   $4C(s) + 4H_2(g) \longrightarrow 2C_2H_4(g)$

Determinar el  $\Delta H_r$  en la reacción de formación del eteno ( $C_2H_4$ ):



$$= 2 \cdot (2) + 2 \cdot (1) - (3)$$

$$\text{luego } \Delta H_{\text{reacción}} = 2 \cdot \Delta H_2 + 2 \cdot \Delta H_1 - \Delta H_3 =$$

$$= 2 \cdot (-393,13 \text{ kJ}) + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-1422 \text{ kJ}) = 64,14 \text{ kJ}$$

Se trata de una reacción endotérmica.

## MÉTODOS PARA DETERMINARLA

Método 1

Medir  $q_p$  con un calorímetro

Método 2

Medir  $q_v$  con una bomba calorimétrica

Método 3

Ley de Hess

Método 4

A partir de  $\Delta H_f^\circ$

Método 5

A partir de entalpías de enlace

## Método 4

## $\Delta H_f =$ ENTALPIAS DE FORMACIÓN

Cambio de entalpía en la formación de un compuesto a partir de sus elementos

$\Delta H^\circ =$  Entalpía estandar: cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos están en estado estandar

$\Delta H^\circ_f =$  entalpía estandar de formación de un compuesto

cambio de entalpía de la reacción que forma **un mol** de compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en estado elemental (kJ/mol)

• Sustancia	$\Delta H^\circ_f$ , kJ/mol
• $\text{CaCO}_3$ (s)	-1206.92
• $\text{CaO}$ (s)	-635.09
• $\text{CH}_4$ (g)	-74.85
• $\text{C}_2\text{H}_6$ (g)	-84.67
• $\text{CH}_3\text{OH}$ (l)	-238.64
• $\text{CH}_3\text{OH}$ (g)	-201.2
• $\text{CO}$ (g)	-110.52
• $\text{CO}_2$ (g)	-393.51
• $\text{HCl}$ (g)	-92.31
• $\text{H}_2\text{O}$ (l)	-285.83
• $\text{H}_2\text{O}$ (g)	-238.92
• $\text{NaCl}$ (s)	-411.12
• $\text{SO}_2$ (g)	-296.83

Al ser la entalpía una función de estado:

$$\Delta H^{\circ}_{rn} = \sum \nu \Delta H^{\circ}_f \text{ (productos)} - \sum \nu \Delta H^{\circ}_f \text{ (reactivos)}$$

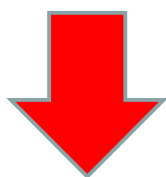
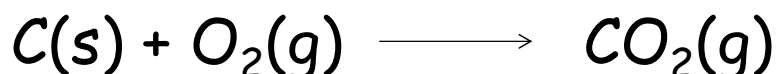


$$\Delta H^{\circ} = 5 \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 4 \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2, \text{g}) \\ - \Delta H^{\circ}_f(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) - 6\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_f(\text{O}_2, \text{g})$$

$$= [ 5(-285.83) + 4(-393.5)$$

$$- (-124.73) - 6\frac{1}{2}(0) ] \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ} = -2878.4 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ}_{rn} = \Delta H^{\circ}_f$$

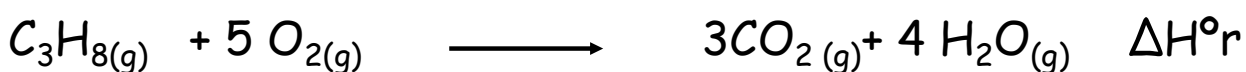
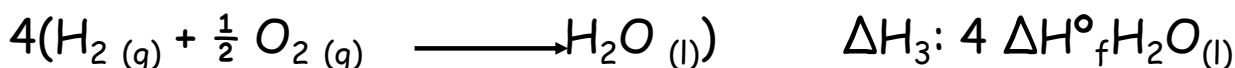
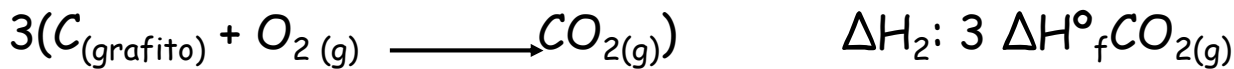
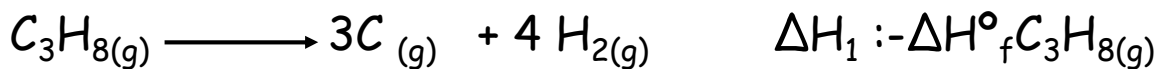
Un  $\Delta H^{\circ}_{rn}$  puede coincidir con un  $\Delta H^{\circ}_f$

Un  $\Delta H^{\circ}_f$  es un caso especial de  $\Delta H^{\circ}_{rn}$

Calcular el  $\Delta H^\circ_r$  de la reacción:



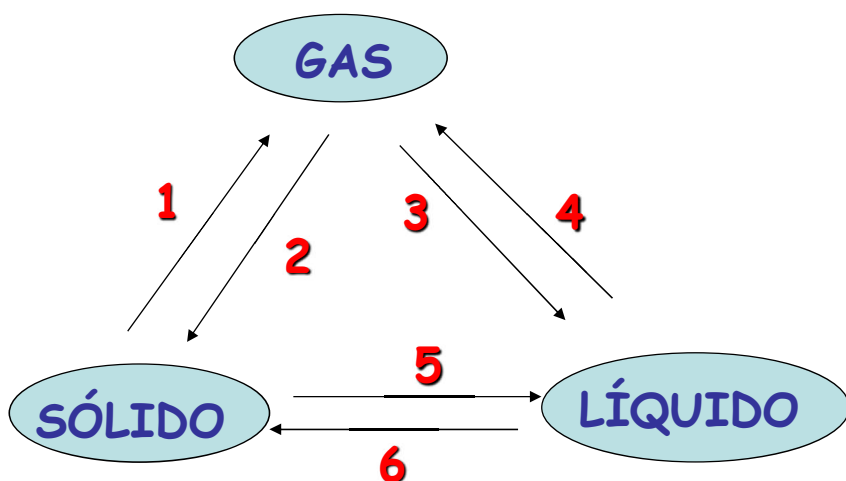
Podemos plantear una ley de Hess, considerando los  $\Delta H^\circ_f$  de cada compuesto:



$$\Delta H^\circ_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H^\circ_r : \sum n \Delta H^\circ_f (\text{productos}) - \sum m \Delta H^\circ_f (\text{reactivos})$$

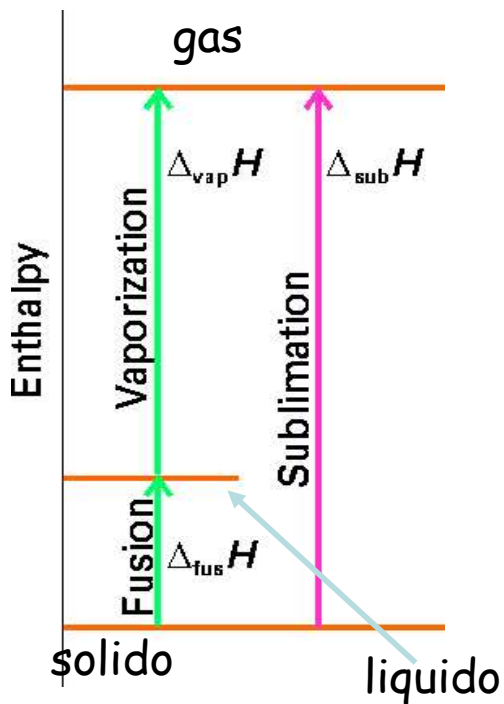
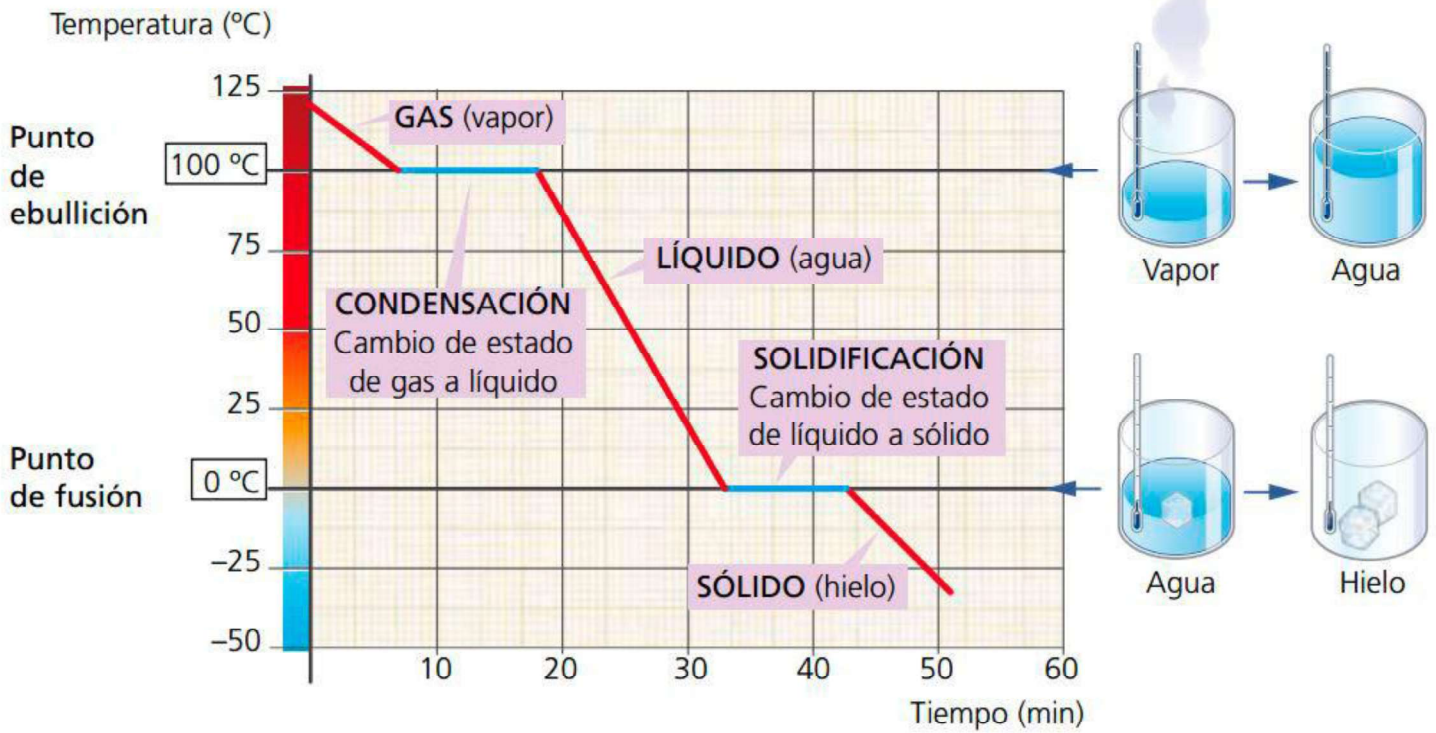
$\Delta H^\circ$  de cambio de estado



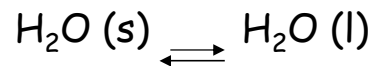
- 1 SUBLIMACIÓN
- 2 DEPOSICIÓN
- 3 CONDENSACIÓN
- 4 VAPORIZACIÓN
- 5 FUSIÓN
- 6 SOLIDIFICACIÓN

Para calcular el calor involucrado en el equilibrio entre dos estados (a una temperatura dada):  $\Delta H^\circ$  de cambio de estado

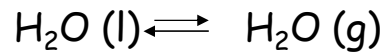
Por Ej: para calcular el calor liberado al aumentar la temperatura del sistema:  $q = C_e g_{\text{sustancia}} \Delta t$



**Fusión**  
 $\Delta H^{\circ} \text{fus}$

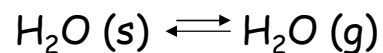


**Vaporización**  
 $\Delta H^{\circ} \text{vap}$

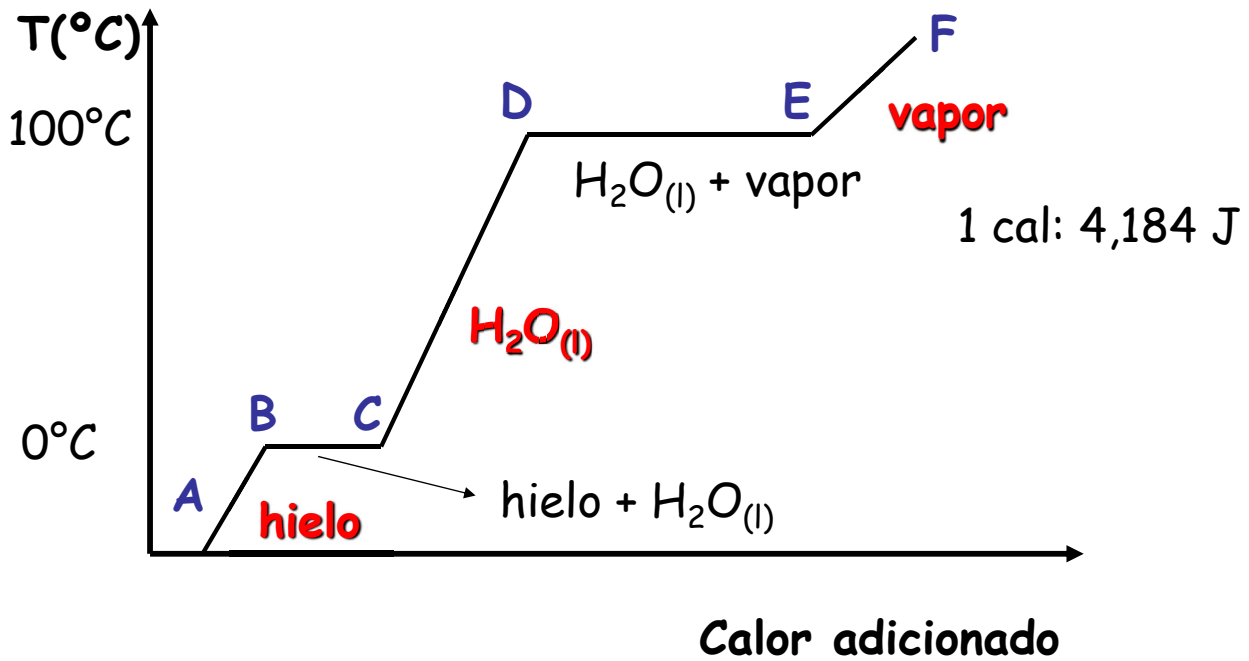


**GLOBAL**

**Sublimación**  
 $\Delta H^{\circ} \text{sub}$



$$\Delta H^{\circ} \text{sub} = \Delta H^{\circ} \text{fus} + \Delta H^{\circ} \text{vap}$$



Ejercicio: Calcular el calor necesario para calentar 500 g de agua desde  $-50^{\circ}\text{C}$  hasta  $20^{\circ}\text{C}$

Datos:  $C_{e_{\text{hielo}}}$ : 0,463 cal/gK                       $C_{e_{\text{agua}}}$ : 4,184 J/gK

$\Delta H_{\text{fusión}}$ : 6,01 kJ/mol                              **1 cal: 4,184 J**

13) Calcule la cantidad de calor involucrado en cada paso de las siguientes transiciones:  
 Masa de agua: 500,0 g. Rango de Temperatura:  $-50,0^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ .

a) Agua(s) de  $-50^{\circ}\text{C}$  a Agua(s)  $0^{\circ}\text{C}$ .  $C_{e_{\text{hielo}}} = 0,463 \text{ cal/gK}$ .

$q = m_{\text{agua}} \cdot C_{e_{\text{hielo}}} \cdot \Delta T_{\text{agua}}$   
 $q = 500 \text{ g} \cdot 0,463 \text{ cal/gK} \cdot (273 - 223) \text{ K} = 11575 \text{ cal} = 48430 \text{ J} = 48,43 \text{ kJ}$   
 1 cal ----- 4,184 J

b) Agua(s) a Agua(l) (proceso de fusión) a  $0^{\circ}\text{C}$ .  $\Delta H^{\circ}f(\text{agua}) = 6,01 \text{ kJ/mol}$ .

1 mol agua-----18 g -----6,01 kJ  
 500 g -----x= 167 kJ

c) Agua(l) de  $0^{\circ}\text{C}$  a Agua(l)  $100^{\circ}\text{C}$   $C_{e_{\text{agua líquida}}} = 4,184 \text{ J/gK}$ .

$q = m_{\text{agua}} \cdot C_{e_{\text{agua}}} \cdot \Delta T_{\text{agua}}$   
 $q = 500 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/gK} \cdot (373 - 273) \text{ K} = 209000 \text{ J} = 209 \text{ kJ}$



## MÉTODOS PARA DETERMINARLA

Método 1

Medir  $q_p$  con un calorímetro

Método 2

Medir  $q_v$  con una bomba calorimétrica

Método 3

Ley de Hess

Método 4

A partir de  $\Delta H_f^\circ$

Método 5

A partir de entalpías de enlace

## ENTALPÍAS DE ENLACE.

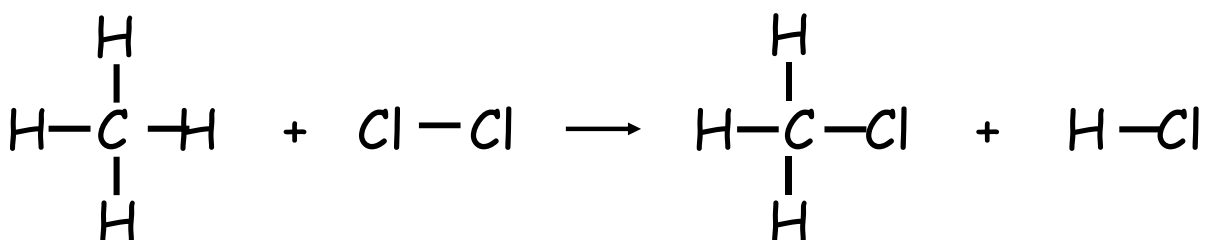
Método 5

A partir de entalpías de enlace

¡Ojo! Método aproximado ESTIMACIÓN

Reacción química: Proceso en el que se rompen unos enlaces y se forman otros nuevos.

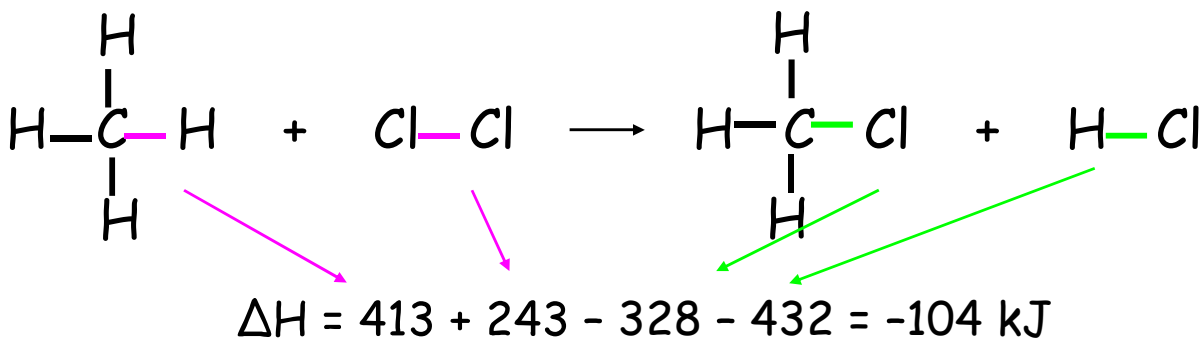
La ruptura/formación de un enlace conlleva intercambio energético.



Entalpía de disociación de un enlace dado en una molécula determinada: Energía requerida para romper ese enlace en un mol de dichas moléculas en estado gaseoso a P cte.

Entalpía de enlace: Valor promedio de la energía requerida para romper enlaces similares en un gran número de moléculas diferentes. (Un mol; estado gaseoso; P cte)

$$\Delta H_R^0 = \sum EE(\text{rotos}) - \sum EE(\text{formados})$$



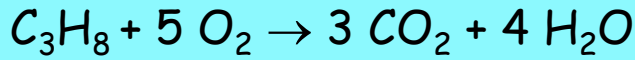
¡Ojo!

\* Sólo es aplicable a reacciones entre gases.

## Energía de enlace.

- "Es la energía necesaria para romper un enlace de un mol de sustancia en estado gaseoso"
- En el caso de moléculas diatómicas es igual que la energía de disociación:
- $A-B(g) \longrightarrow A(g) + B(g) \quad \Delta H_{\text{dis}} = E_{\text{enlace}} = E_e$
- Ejemplo:  $H_2(g) \longrightarrow 2 H(g) \quad \Delta H = 436 \text{ kJ}$
- Es positiva (es necesario aportar energía al sistema)
- Es difícil de medir.
- Se suele calcular aplicando la ley de Hess.

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



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

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

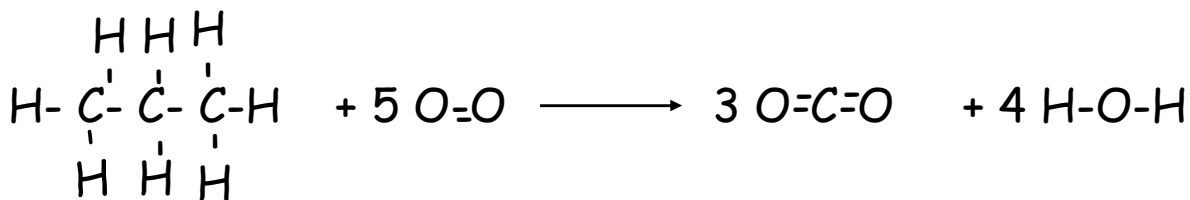
$$\Delta H^0 = \sum E_e(\text{e. rotos}) - \sum E_e(\text{e. form.})$$

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

$$\Delta H^0 = 8 \times 413 \text{ kJ} + 2 \times 347 \text{ kJ} + 5 \times 499 \text{ kJ} - (6 \times 745 \text{ kJ} + 8 \times 460 \text{ kJ}) = -1657 \text{ kJ}; \Delta H^0_{\text{comb}}(\text{C}_3\text{H}_8) = -1657 \text{ kJ}$$

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

¿se trata de un  $\Delta H^0_r$  o de  $\Delta H^0_f$  ?

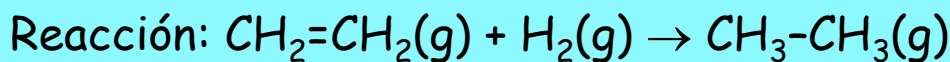


Enlaces rotos:  
8 C-H, 2 C-C y 5 O=O

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

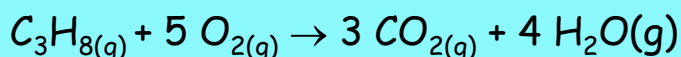
$$\Delta H^0 = \sum E_e(\text{e. rotos}) - \sum E_e(\text{e. form.})$$

Sabiendo que las energía de los siguientes enlaces en kJ/mol es:  
 $C=C$  : 611;  $C-C$  : 347;  $C-H$  : 413 y  $H-H$  : 436, calcular el valor de  $\Delta H^0$  de la reacción de hidrogenación del eteno.



- En el proceso se rompe un enlace  $C=C$  y otro  $H-H$  y se forman 2 enlaces  $C-H$  nuevos (el etano tiene 6 mientras que el eteno tenía sólo 4) y un enlace  $C-C$ .
- $\Delta H^0 = \sum E_e(\text{enl. rotos}) - \sum E_e(\text{enl. formados}) =$
- $\Delta H^0 = 1E_e(C=C) + 1 E_e(H-H) - 1E_e(C-C) - 2 E_e(C-H)$
- $\Delta H^0 = 1 \text{ mol} \cdot 611 \text{ kJ/mol} + 1\text{mol} \cdot 436 \text{ kJ/mol}$   
 $- (1 \text{ mol} \cdot 347 \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \cdot 413 \text{ kJ/mol}) = -126 \text{ kJ}$

Calcula el calor de combustión de propano a partir de los datos de energía de enlace y de  $\Delta H^0_f$  de la tabla.



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

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

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

$$\Delta H^0_{\text{comb}}(C_3H_8) = -1657 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_r: \sum n \Delta H^0_f(\text{productos}) - \sum m \Delta H^0_f(\text{reactivos})$$

$$\Delta H^0_r: 4 \Delta H^0_f H_2O_{(g)} + 3 \Delta H^0_f CO_{2(g)} - \Delta H^0_f C_3H_{8(g)}$$

$$\Delta H^0_r: 4 (-241,8) + 3 (-393,5) - (-103,8) \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_r: -2044 \text{ kJ}$$

# Entropía (S)

- Es una medida del desorden del sistema que sí puede medirse y tabularse.

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

- Existen tablas de  $S^0$  (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.
- En una reacción química:

$$\Delta S^0 = \sum n_p \cdot S^0_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S^0_{\text{reactivos}}$$

- La entropía es una función de estado.

La entropía de un sistema (reactivos y productos) aumenta ( $\Delta S$  es positivo) para los siguientes procesos:

Transiciones de fase que convierten un sólido en líquido o un líquido en gas y sólido a gas

Reacciones que aumentan el número de moléculas gaseosas;

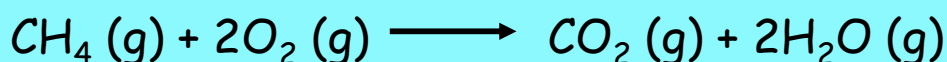
Disolución de sólidos moleculares y de ciertas sales en agua;

Elevación de la temperatura de una sustancia y

Expansión de un gas a temperatura constante.

• Ejemplo

Calcular  $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$  a 25 °C para la reacción



Sustancia	$S^\circ$ (J/K·mol)
$\text{CH}_4 (\text{g})$	186.2
$\text{O}_2 (\text{g})$	205.03
$\text{CO}_2 (\text{g})$	213.64
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	188.72

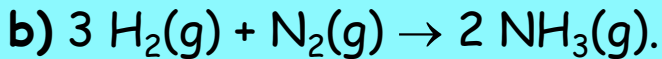
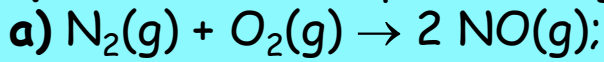
El  $\Delta S^\circ$  para un elemento en su forma mas estable es positivo, NO ES CERO!!!!

$$\begin{aligned} \Sigma S^\circ_{\text{prod}} &= 1 \text{ mol CO}_2 \left( \frac{213.64 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2} \right) + 2 \text{ mol H}_2\text{O} \left( \frac{188.72 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} \right) \\ &= 591.08 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma S^\circ_{\text{react}} &= 1 \text{ mol CH}_4 \left( \frac{186.2 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CH}_4} \right) + 2 \text{ mol O}_2 \left( \frac{205.03 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2} \right) \\ &= 596.3 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacción}} &= \Sigma n S^\circ_{\text{productos}} - \Sigma m S^\circ_{\text{reactivos}} \\ &= (591.08 - 596.3) \text{ J/K} \\ &= -5.2 \text{ J/K} \end{aligned}$$

**Ejemplo:** Calcula  $\Delta S^0$  para las siguientes reacciones químicas:



**Datos:**  $S^0$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ):

$\text{H}_2(\text{g}) = 130,6$ ;  $\text{O}_2(\text{g}) = 205$ ;  $\text{N}_2(\text{g}) = 191,5$ ;  $\text{NO}(\text{g}) = 210,7$ ;  $\text{NH}_3(\text{g}) = 192,3$

$$\Delta S^0 = \sum n_p \cdot S^0_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S^0_{\text{reactivos}}$$

a)  $\Delta S^0 = 2 \text{ mol} \cdot 210,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - (191,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

b)  $\Delta S^0 = 2 \cdot 192,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - (3 \text{ mol} \cdot 130,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 191,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -198,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

## Segundo principio de la Termodinámica.

- "En cualquier proceso espontáneo la entropía total del universo tiende a aumentar siempre".
- $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0$
- A veces el sistema pierde entropía (se ordena) espontáneamente. En dichos casos el entorno se desordena.

## Entropías Estandar a 25°C

Sustancia	$S^\circ$ (J/K·mol)	Sustancia	$S^\circ$ (J/K·mol)
• C (diamond)	2.37	HBr (g)	198.59
• C (graphite)	5.69	HCl (g)	186.80
• CaO (s)	39.75	HF (g)	193.67
• CaCO <sub>3</sub> (s)	92.9	HI (g)	206.33
• C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	200.82	H <sub>2</sub> O (l)	69.91
• C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219.4	H <sub>2</sub> O (g)	188.72
• C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229.5	NaCl (s)	72.12
• CH <sub>3</sub> OH (l)	127	O <sub>2</sub> (g)	205.03
• CH <sub>3</sub> OH (g)	238	SO <sub>2</sub> (g)	248.12
• CO (g)	197.91	SO <sub>3</sub> (g)	256.72

## Tercer principio de la Termodinámica

“La entropía de cualquier sustancia a 0 K es igual a 0” (máximo orden).

Equivale a decir que no se puede bajar de dicha temperatura.

**¡CUIDADO!** Las S de los elementos en condiciones estándar no son 0 sino que es positiva.

En procesos **reversibles** y a **temperatura constante** se puede calcular  $\Delta S$  de un sistema como:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

y si el proceso químico se produce a **presión constante**:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \quad \Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

$S^0$  (entropía molar estándar) se mide en J/mol K

$\Delta S_{\text{reacción}}$  se mide en J/K

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 0 \quad \text{equilibrio}$$

$$\Delta H^0 = T \cdot \Delta S^0 \quad \Delta S^0 = \Delta H^0 / T$$

## Energía libre de Gibbs (G)

- En procesos a T constante se define como:

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

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

- En condiciones estándar:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$
- Si  $\Delta G < 0$  la reacción ES espontánea
- Si  $\Delta G > 0$  la reacción NO es espontánea
- Si  $\Delta G = 0$  el sistema está en equilibrio

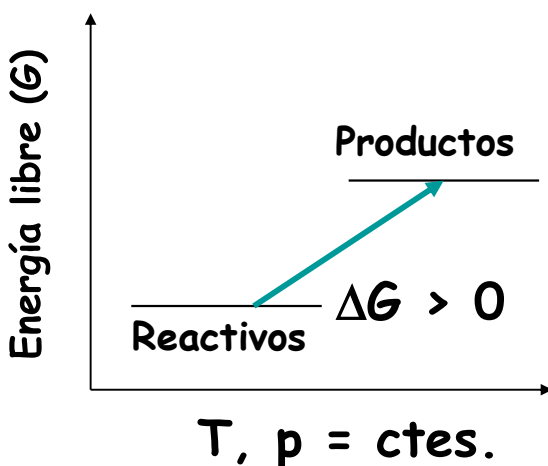
# Incremento de energía libre de una reacción ( $\Delta G$ )

- $G$  es una función de estado.
- Al igual que el incremento entálpico el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de  $\Delta G_f^0$  de reactivos y productos:

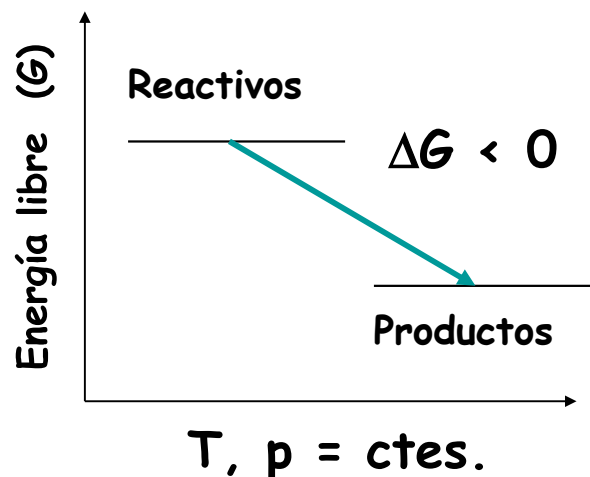
$$\Delta G^0 = \sum n_p \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^0 (\text{reactivos})$$

## Energía libre y Espontaneidad de las reacciones químicas

• **Reac. no espontánea**



**Reac. espontánea**



# Espontaneidad en las reacciones químicas.

- No siempre las reacciones exotérmicas son espontáneas.
- Hay reacciones endotérmicas espontáneas:
  - Evaporación de líquidos.
  - Disolución de sales...
- Ejemplos de reacciones endotérmicas espontáneas:
  - $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \quad \Delta H^0 = 14,7 \text{ kJ}$
  - $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) \quad \Delta H^0 = 44,0 \text{ kJ}$

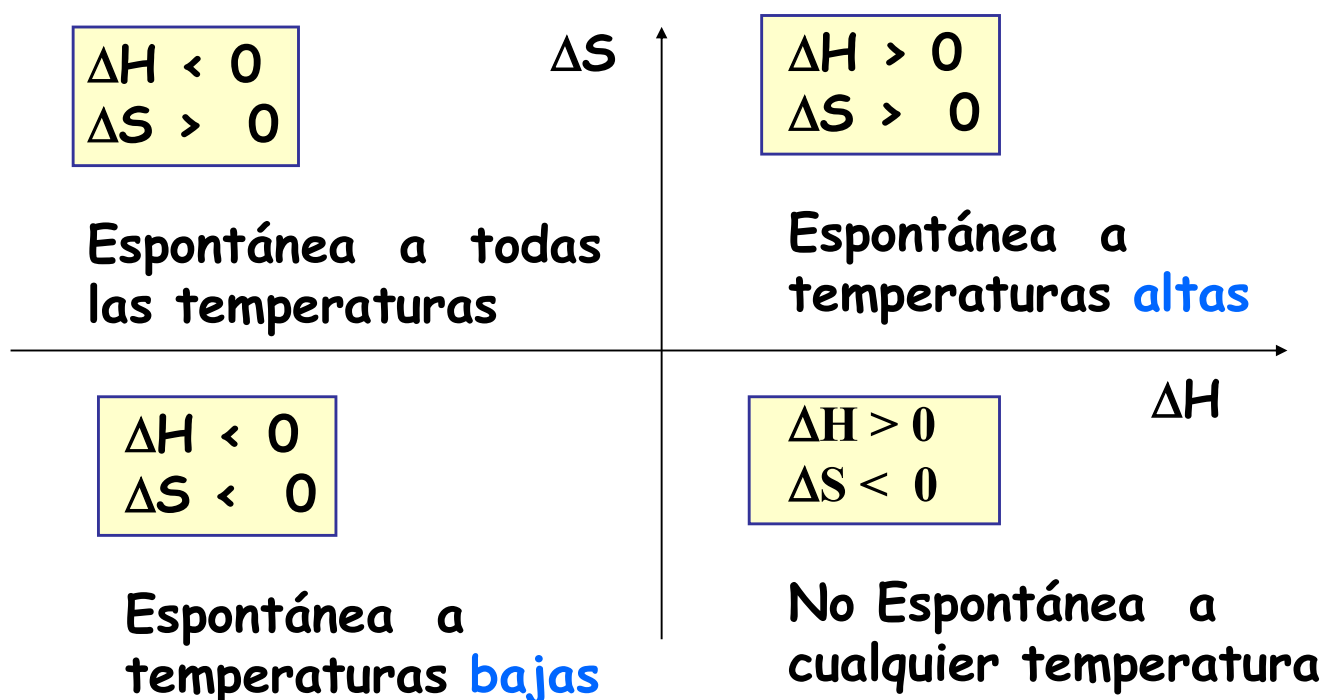
Una reacción es espontánea cuando

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{es negativo.}$$

- Según sean positivos o negativos los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  ( $T$  siempre es positiva) se cumplirá que:
  - $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  Espontánea
  - $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$  No espontánea
  - $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  a  $T$  bajas  
 $\Rightarrow \Delta G > 0$  a  $T$  altas
  - $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  a  $T$  altas  
 $\Rightarrow \Delta G > 0$  a  $T$  bajas

# Espontaneidad de las reacciones químicas

MUY IMPORTANTE



## Energía libre de formación estandar

Sustancia	$\Delta G_f^\circ$	Sustancia	$\Delta G_f^\circ$
C (diamante)	2.832	HBr (g)	-53.43
CaO (s)	-604.04	HF (g)	-273.22
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1128.84	HI (g)	1.30
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	209	H <sub>2</sub> O (l)	-237.18
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	86.12	H <sub>2</sub> O (g)	-228.59
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-32.89	NaCl (s)	-384.04
CH <sub>3</sub> OH (l)	-166.3	O (g)	231.75
CH <sub>3</sub> OH (g)	-161.9	SO <sub>2</sub> (g)	-300.19
CO (g)	-137.27	SO <sub>3</sub> (g)	-371.08

Unidades kJ/mol a 25 °C