

Química General e Inorgánica

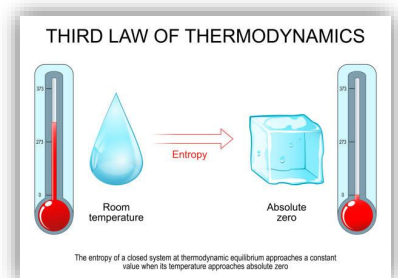
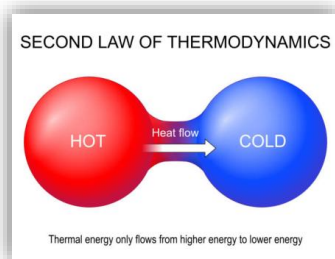
Termoquímica y Termodinámica

2026

Dra. Florencia Mangiameli

Bioquímica y Farmacia

Turno tarde – Comisiones 7, 8 y 9



1



¿Qué es la Termodinámica?



Rama de la física que estudia la energía y sus transformaciones.

¿Qué es la Termoquímica?



Parte de la termodinámica que estudia las relaciones entre reacciones químicas y cambios de energía, donde participa el calor. Se encarga del estudio del intercambio energético de un sistema químico con el exterior.

Energía:

Capacidad de los cuerpos de realizar un trabajo o transferir calor

Trabajo (w):

Energía que se utiliza para hacer que un objeto se mueva en sentido contrario a una fuerza, aplicada sobre ese objeto.

$$w = F d$$

F: fuerza d: distancia

Ej:

- ✓ levantar un objeto contra la gravedad
- ✓ juntar dos cargas del mismo signo

Calor (Q):

Energía que se utiliza para que la temperatura de un cuerpo aumente. Energía que se transfiere de un objeto mas caliente a otro mas frío

Energía

Existen distintos tipos de energía, que pueden interconvertirse:

- ✓ Térmica (calor)
- ✓ Radiante (luz)
- ✓ Química
- ✓ Mecánica (Ej Sonido)
- ✓ Nuclear
- ✓ Eléctrica

E_c : energía cinética

E_p : energía potencial (E Electrostática)

U o E_i : energía interna

Unidades

J: Joule

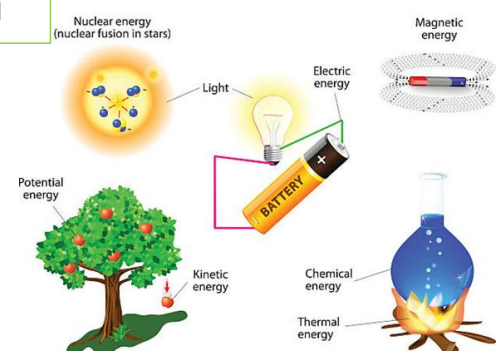
cal: caloría

Equivalencia

1 J = 1 kg m²/ s²

1 cal = 4,184 J

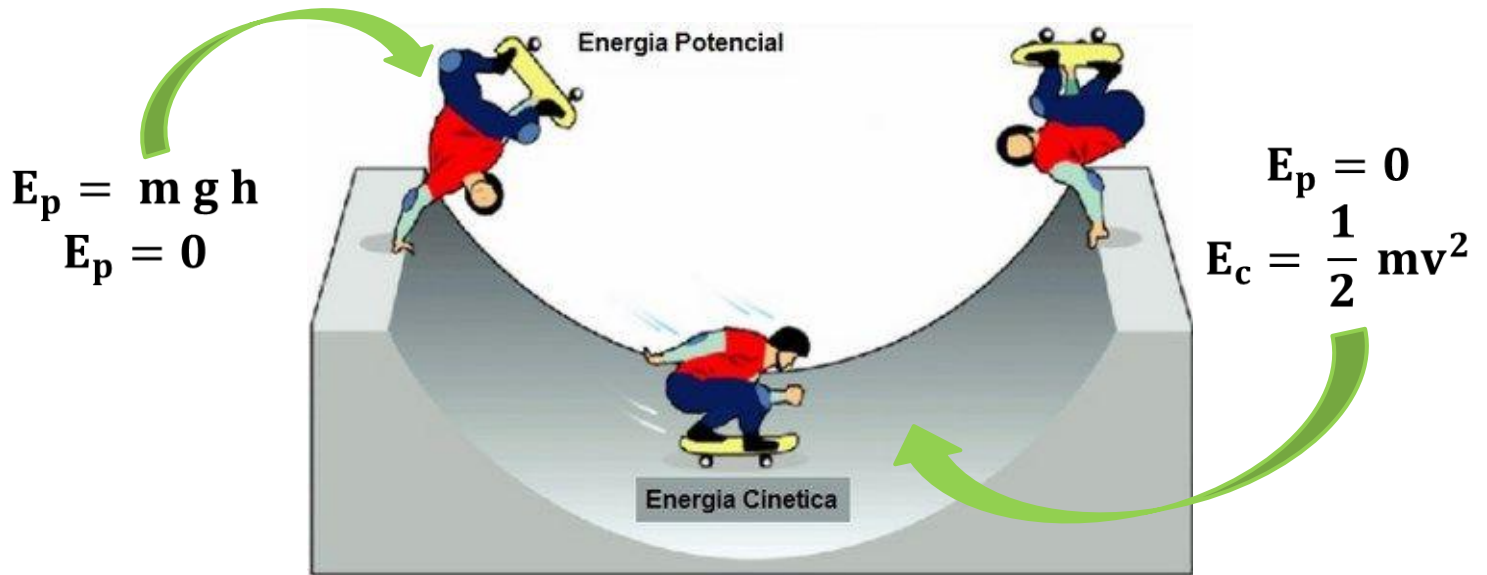
FORMS OF ENERGY



Energía cinética (E_c): Energía del movimiento.

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

m = masa; v = velocidad



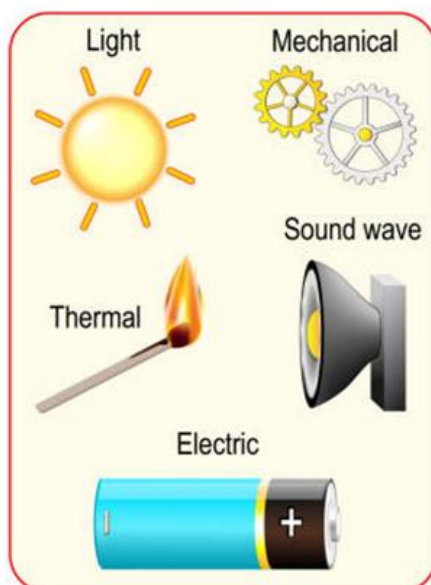
Energía Potencial (E_p): Energía almacenada, debida a su posición en un campo de fuerza.

$$E_p = m g h$$

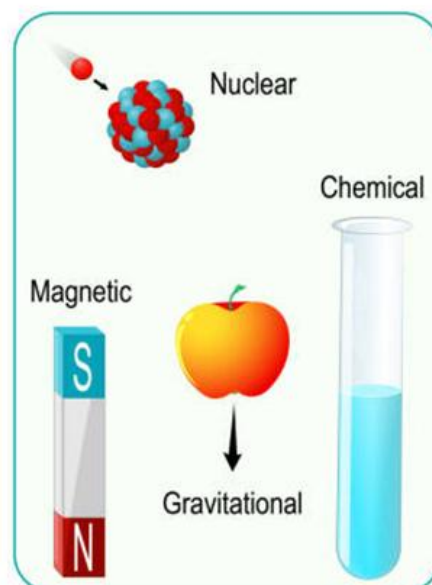
m: masa; g: gravedad; h: altura del objeto

Types of energy

KINETIC ENERGY



POTENTIAL ENERGY



Pero...para moléculas o átomos, la gravedad es insignificante.

Energía electrostática (E_{el}): forma de energía almacenada que resulta de la interacción entre cargas eléctricas.

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

$Q_{1,2}$ = cargas de las partículas que interactúan;
 d = distancia entre las partículas;

$$K = 8,99 \times 10^9 \frac{J \cdot m}{C^2}$$

Energía interna (U o E_i): En una molécula: movimiento en el espacio, rotación y vibraciones internas, etc.

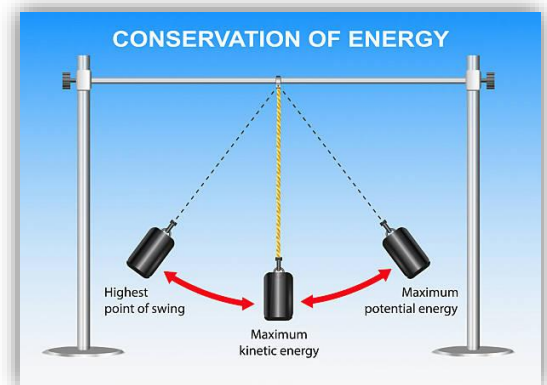
$$E_i = E_p + E_c$$

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

$$E = E_p + E_c$$

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 (ΔE) del sistema

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 del piso.

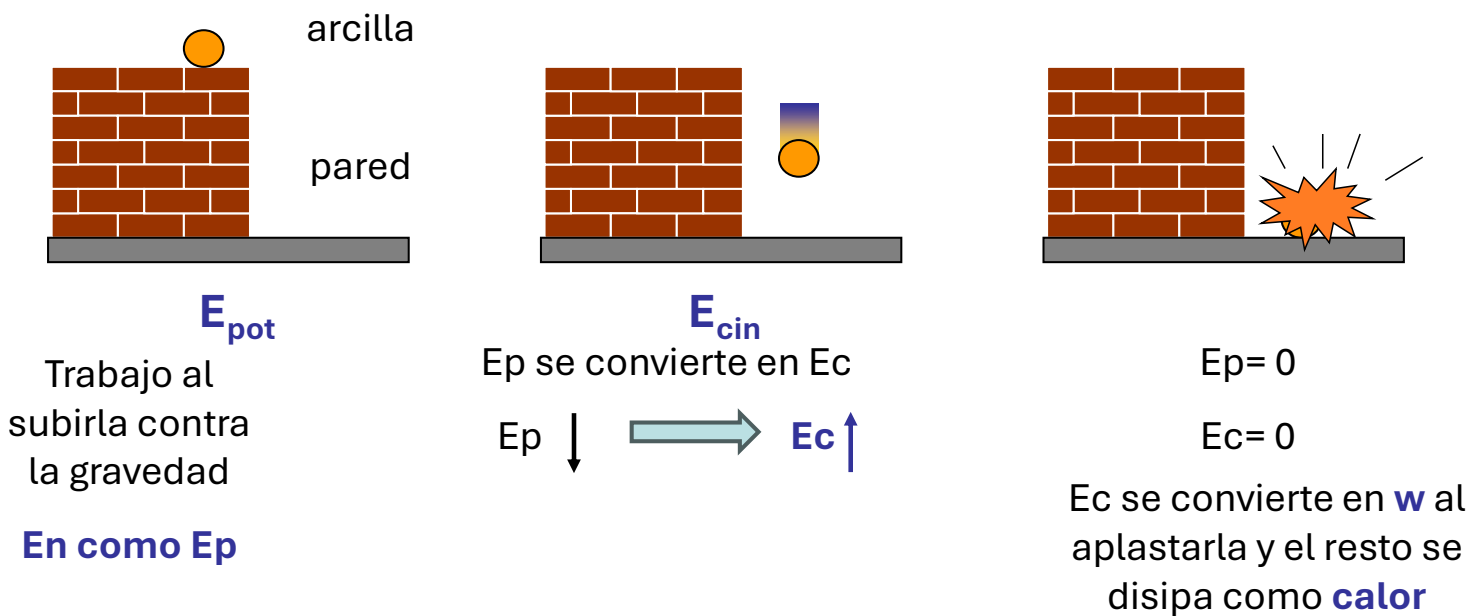
$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} 50 \text{ kg} (2 \text{ m/s})^2 = 100 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 = 100 \text{ J}$$

1 J = 1 kg m²/s²

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

$$E = E_p + E_c = 9800 \text{ J} + 100 \text{ J} = 9900 \text{ J} = 2366,16 \text{ cal}$$

1 cal = 4,184 J

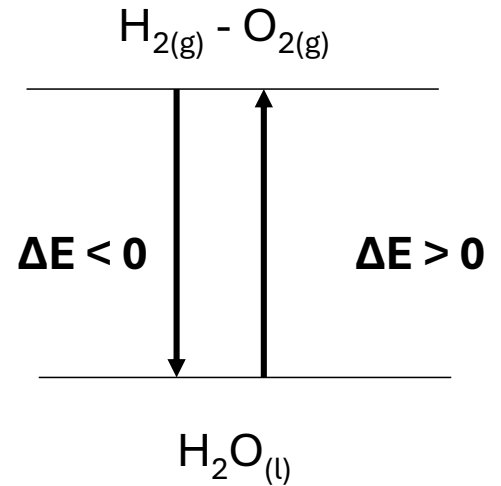
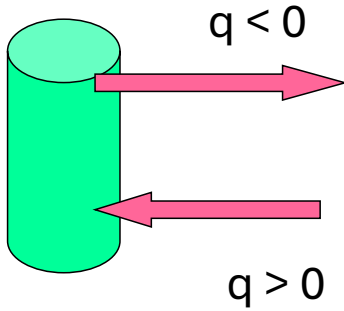
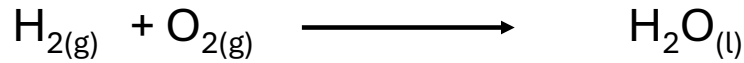


$$E_p = m g h \left\{ \begin{array}{l} m = \text{masa} \\ g = \text{gravedad} = 9,8 \text{ m/s}^2 \\ h = \text{altura} \end{array} \right.$$

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

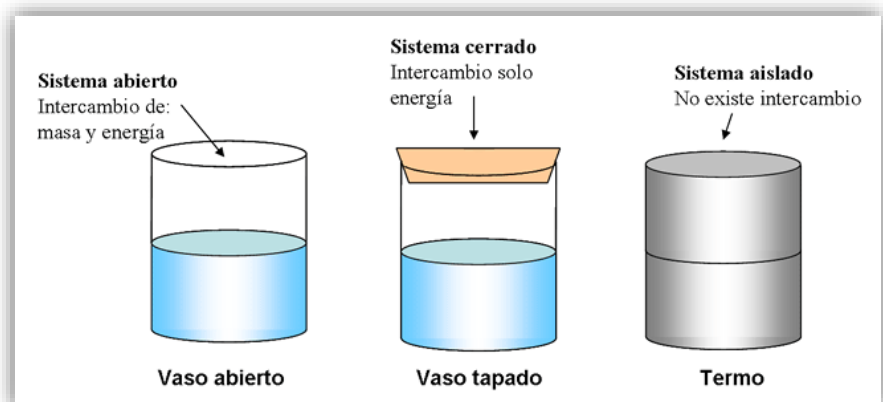
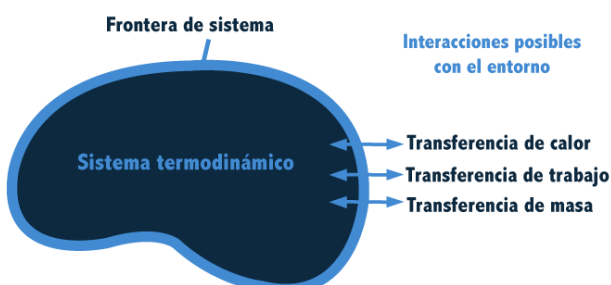
Transferencia de energía: Trabajo y calor

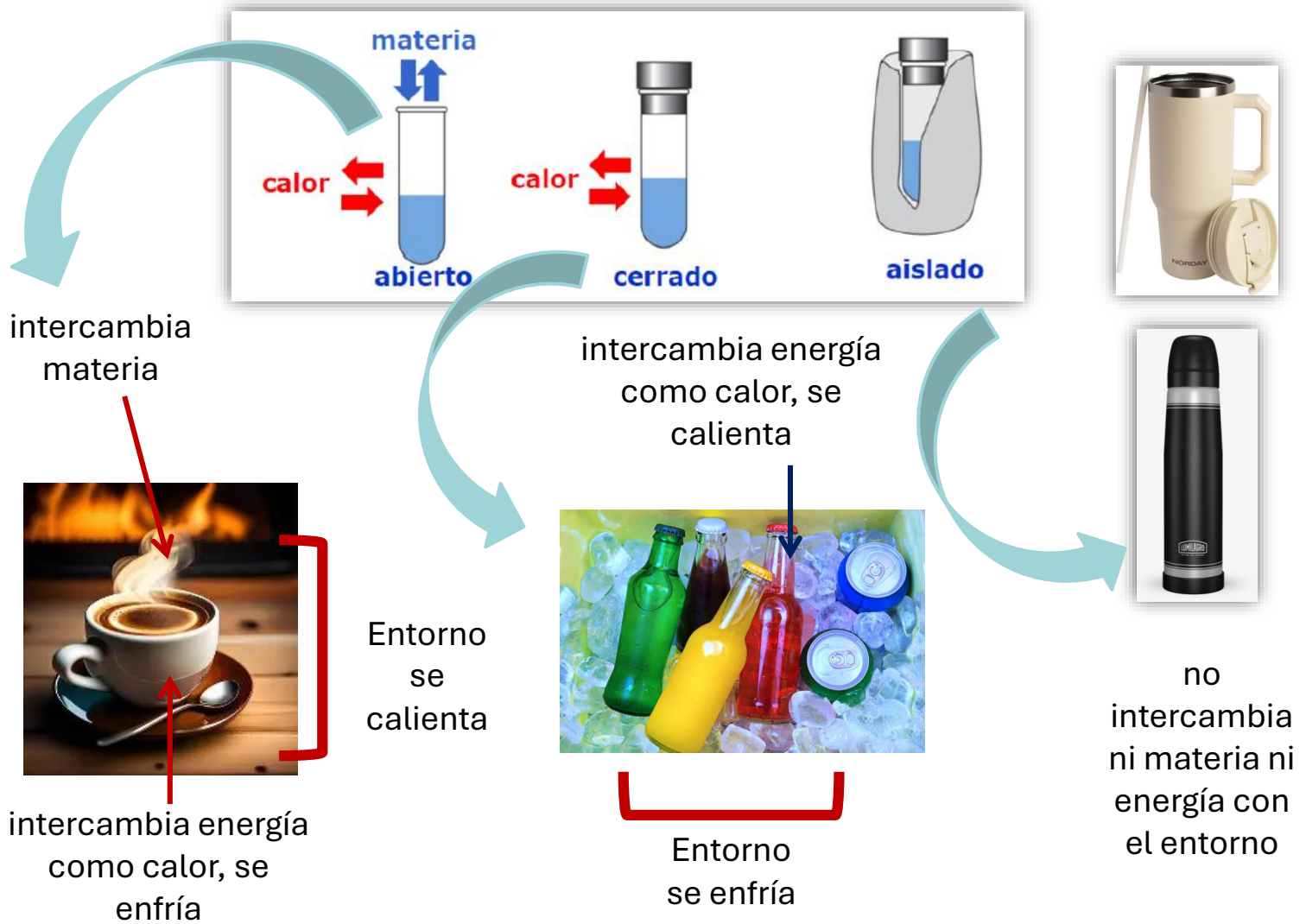
$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$



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



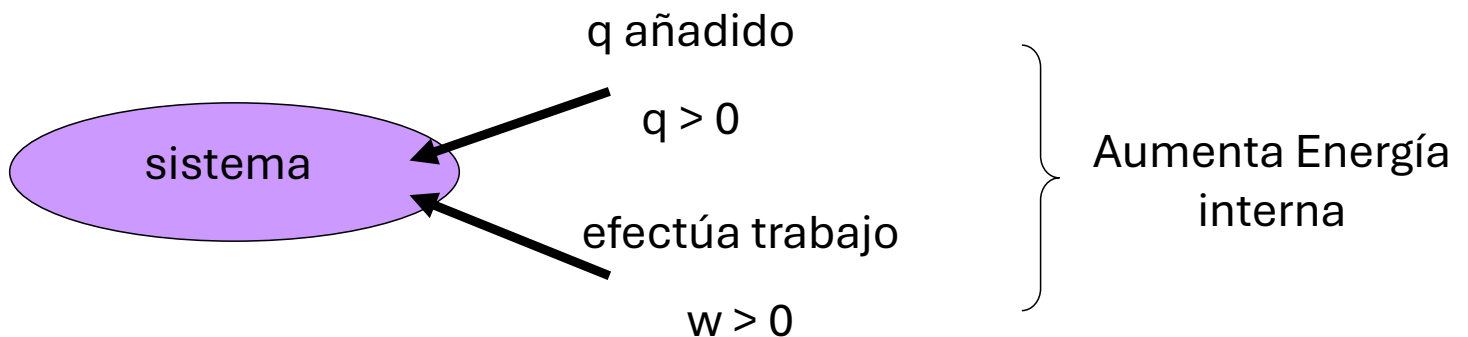


Relación entre ΔE , calor (q, \emptyset) y trabajo (w)

$$\Delta E = q + w$$

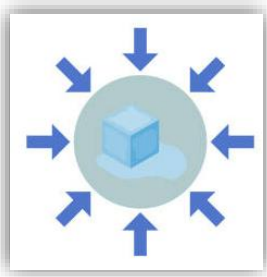
q : desprendido o agregado al sistema

w : realizado sobre el sistema o por él

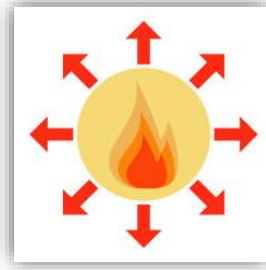


Energía interna (ΔE) es **función de estado**

➡ sólo importa el estado inicial y final)

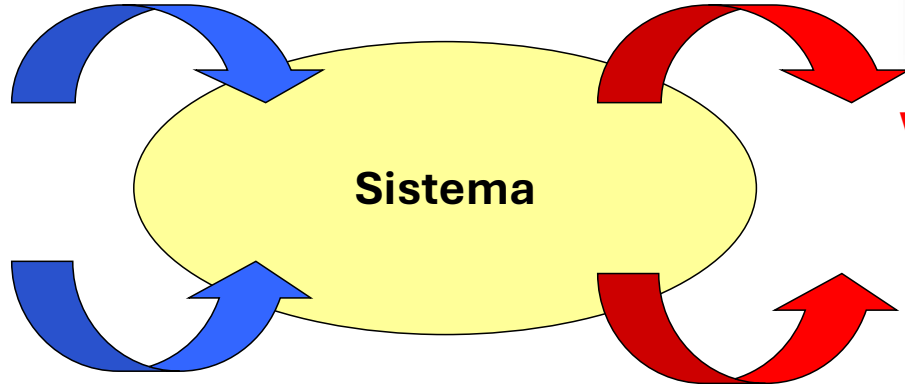


Criterio de signos



$w > 0$

$q > 0$



$w < 0$

$q < 0$

Añado calor

Calor del entorno al sistema

Endotérmico

$q > 0$

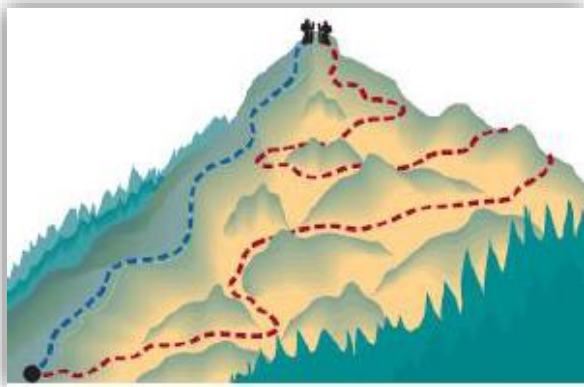
Libera calor

Calor del sistema al entorno

Exotérmico

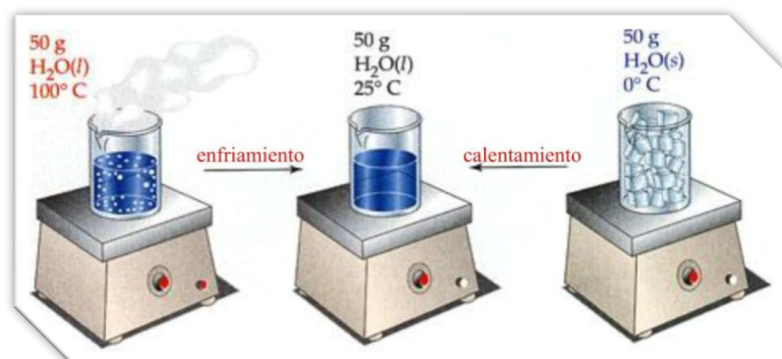
$q < 0$

Funciones de Estado



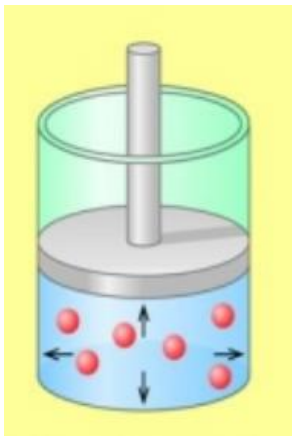
Es una magnitud física macroscópica que caracteriza el estado de un sistema en equilibrio, una propiedad del sistema que queda definida especificando las condiciones de temperatura, presión y posición.

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.



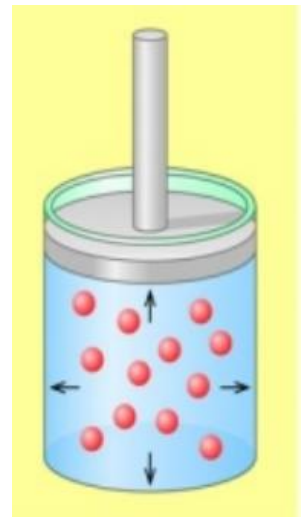
Variables que SI son función de estado	Variables que No son función de estado
Presión (P)	Calor (q)
Volumen (V)	Trabajo (w)
Energía (E)	
Entalpía (H)	
Entropía (S)	
Energía libre de Gibbs (G)	
Energía interna (U)	

Pensemos un experimento...



En el laboratorio se trabaja a presión constante.

Al formarse $\text{H}_{2(g)}$ el pistón sube y empuja 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 (P – V)

$$H = E + P V$$

E: energía interna

H es función de estado

También E, P y V son función de estado

Si trabajo a P constante, entonces:

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

$$w = - P \Delta V$$

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

(-)

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

$$\Delta E = q_p + w$$

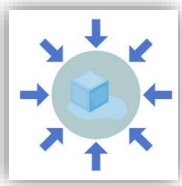
$$w = -P \Delta V$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E = q_p + w \\ w = -P \Delta V \end{array} \right\} \Delta H = q_p + w - w = q_p$$


$$\Delta H = q_p$$

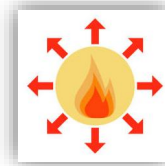
Calor a presión constante

Calor es función de estado si está a presión constante



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

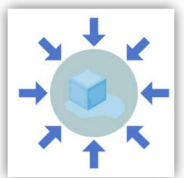
$\Delta H < 0$ libera calor al entorno **EXOTÉRMICO**



Ejercicio 1: Indique el signo de ΔH , en cada uno de los siguientes procesos, llevados a cabo a presión atmosférica. Indique si los mismos son exotérmicos o endotérmicos:

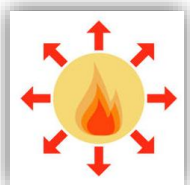
a) Un cubo de hielo se derrite

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



b) 1 g de butano se quema, hasta lograr combustión completa

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



c) Una masa de arcilla cae desde una distancia de 2 m hasta el suelo

Entalpía de reacción

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

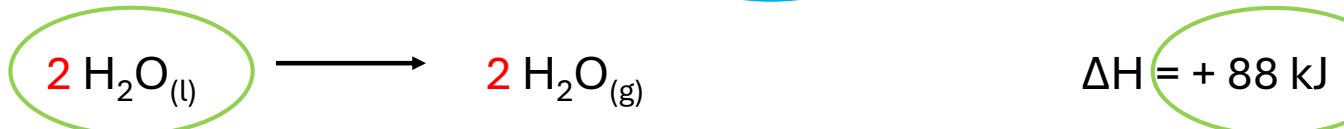
Variación de entalpía que tiene lugar durante la reacción.

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

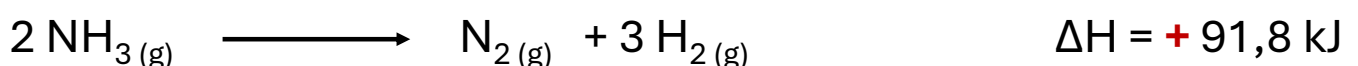
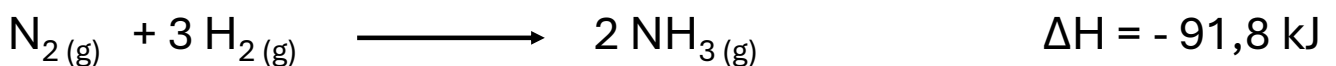
$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

ΔH_r : Entalpía de reacción: cambio de entalpía que acompaña a una reacción o calor de reacción.

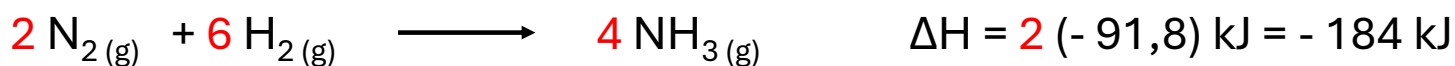
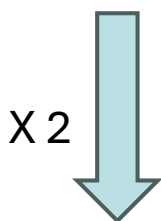
1.- El ΔH para una reacción depende del estado de agregación reactivos y productos



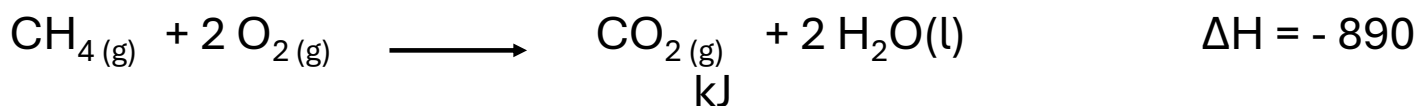
2.- Cuando una reacción química es invertida, el valor de ΔH se cambia de signo



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



Ejercicio 2: ¿Cuanto calor se libera cuando 4,5 g de metano gaseoso (CH_4) se quema a presión constante?



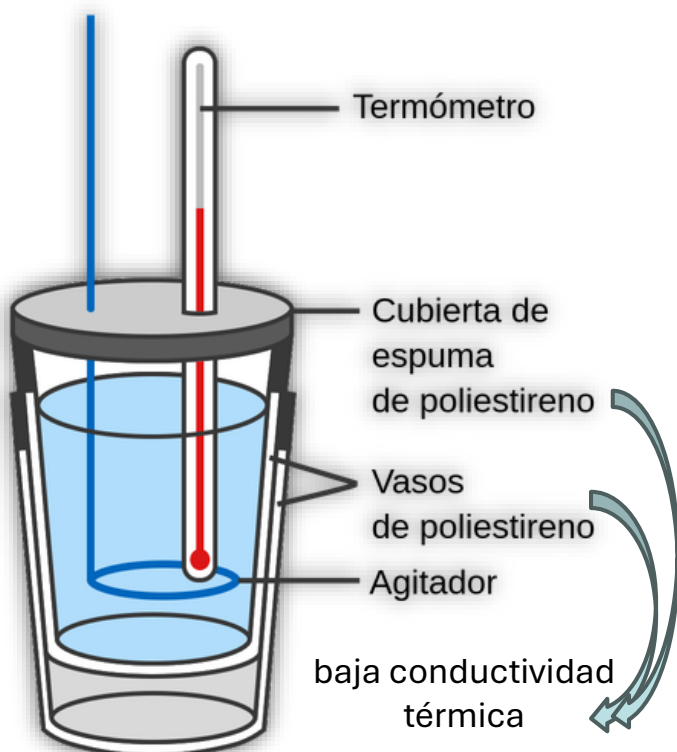
$$\begin{array}{l} 16 \text{ g CH}_4 \text{-----} (- 890 \text{ kJ}) \\ 4,5 \text{ g CH}_4 \text{-----} x = - 250 \text{ kJ} \end{array}$$

Métodos para determinar la Entalpía

Método 1	Calorimetría: 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 ΔH_f°
Método 5	A partir de entalpías de enlace

Método 1

Calorimetría: Medir q_p con un calorímetro



Calor medido a presión constante

¿Cómo determina el valor de ΔH experimentalmente?

Se mide el flujo de calor de una reacción a presión constante, como la variación de T.

$$\Delta H = q_p$$

Capacidad calorífica (C): cambio de temperatura que un objeto experimenta cuando absorbe energía. Cantidad de calor necesaria para elevar la T en 1 °K (o 1 °C).

Capacidad calorífica molar (C_m): capacidad calorífica por mol de sustancia.

Capacidad calorífica específica o calor específico (C_e): capacidad calorífica de un g de una sustancia.

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

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

Elementos

- Al_(s) 0,90
- Br_{2(l)} 0,47
- C_(diamante) 0,51
- C_(grafito) 0,71
- Fe_(s) 0,45
- N_{2(g)} 1,04
- O_{2(g)} 0,92

Compuestos

- H₂O_(s) 2,09
- H₂O_(l) 4,18
- H₂O_(g) 1,86
- CH_{4(g)} 2,20
- CO_{2(g)} 0,84
- CaCO_{3(s)} 0,82

Ejercicio 3: Calcular:

a) Cuánto calor se necesita para calentar 250 g de agua (aproximadamente una taza) desde 22 °C (aprox. T amb) hasta casi su punto de ebullición 98 °C? El $C_{e_{\text{agua}}} = 4,184 \text{ J/g K} = 1 \text{ cal/g K}$

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

$$q = 4,184 \left(\frac{\text{J}}{\text{g K}} \right) \times 250 \text{ g} \times (371 - 295) \text{ K} = 79500 \text{ J} = \mathbf{79,5 \text{ KJ}}$$

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

$$\begin{array}{l} 1 \text{ g agua} \text{-----} 4,184 \text{ J/K} \\ 18 \text{ g agua (1 mol H}_2\text{O)} \text{-----} x = 75,3 \text{ J/K} \end{array}$$

$$\mathbf{C_m (\text{H}_2\text{O}) = 75,3 \text{ J/K mol}}$$

Ejercicio 4:

a) 15,5 g de Cromo calentado a 100 °C se lo vuelca sobre 55,5 g de agua cuya temperatura es de 16,5 °C. Temperatura final del metal y del agua = 18,9 °C. ¿Cuál es el valor del Calor específico para el metal cromo?

$$q_{\text{amb}} = - (q_{\text{sistema}})$$



$$q_{\text{agua}} = - (q_{\text{metal}})$$

$$q_{\text{metal}} = C_{e_{\text{metal}}} g_{\text{metal}} \Delta t_{\text{metal}}$$

$$q_{\text{agua}} = C_{e_{\text{agua}}} g_{\text{agua}} \Delta t_{\text{agua}}$$



$$C_{e_{\text{agua}}} g_{\text{agua}} \Delta t_{\text{agua}} = - (C_{e_{\text{metal}}} g_{\text{metal}} \Delta t_{\text{metal}})$$

Variable	Cromo	Agua
Temperatura inicial (°C)	100	16,5
Temperatura final (°C)	18,9	18,9
Masa (g)	15,5	55,5
C_e (J/g K)	¿?	4,184

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273$$

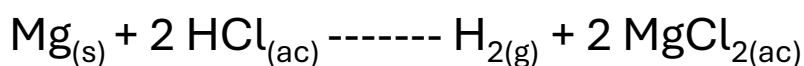


	ΔT (°C)	ΔT (K)
Cromo	18,9 - 100 = - 81,1	291,9 - 373 = - 81,1
Agua	18,9 - 16,5 = 2,4	291,9 - 289,5 = 2,4

$$4,184 \left(\frac{J}{g K} \right) \times 55,5 \text{ g} \times (2,4) \text{ K} = - \left(C_{e_{\text{metal}}} \times 15,5 \text{ g} \times (- 81,1) \text{ K} \right)$$

$$C_{e_{\text{metal}}} = - \frac{4,184 \left(\frac{J}{g K} \right) \times 55,5 \text{ g} \times (2,4) \text{ K}}{15,5 \text{ g} \times (- 81,1) \text{ K}} = 0,44 \frac{J}{g K}$$

b) Si coloca 0,05 g de lentejas de magnesio en un calorímetro y se adiciona 100,0 mL de HCl 1 M; la reacción que ocurre es:



la temperatura de la solución se incrementa de 22,21 °C a 24,46 °C. Calcular el cambio de entalpía de la reacción por mol de Mg. Asumir que $C_{e(\text{Solución})}$ es 4,20 J/g K y la densidad de la solución es 1 g/L.

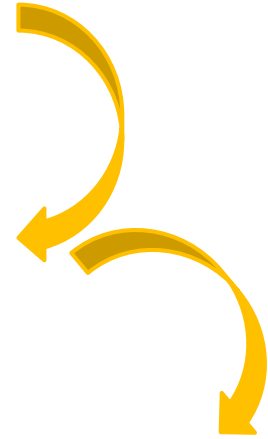
$$q_{\text{reacción}} = -q_{\text{sln}}$$

$$q_{\text{sln}} = C_{e_{\text{sln}}} g_{\text{sln}} \Delta t_{\text{sln}}$$



$$q_{\text{reacción}} = - \left(C_{e_{\text{sln}}} g_{\text{sln}} \Delta t_{\text{sln}} \right)$$

Variable	Solución
Temperatura inicial (°C)	22,1
Temperatura final (°C)	24,6
Densidad (g/L)	1
C _e (J/g K)	4,2
Masa Mg (g)	0,05
Volumen reacción = V solución (mL)	100



$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273$$



$$\begin{aligned} 1 \text{ L} &= 1000 \text{ mL} \text{ ----- } 1 \text{ g solución} \\ 100 \text{ mL} &\text{ ----- } x = 0,1 \text{ g solución} \end{aligned}$$

$\Delta T (^{\circ}C)$	$\Delta T (K)$
24,6 - 22,1 = 2,5	297,6 - 295,1 = 2,5

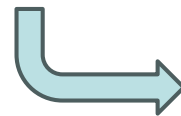
$$q_{\text{reacción}} = - (C_{\text{sln}} g_{\text{sln}} \Delta t_{\text{sln}})$$

$$q_{\text{reacción}} = - (4,2 \left(\frac{\text{J}}{\text{g K}}\right) \times 0,1 \text{ g} \times (2,5) \text{ K}) = 1,05 \text{ J}$$



Calor medido a presión constante

$$q_{\text{reacción}} = q_p$$



$$\Delta H = q_p$$

$$\begin{aligned} 0,05 \text{ g Mg (n moles Mg)} &\text{ ----- } 1,05 \text{ J} \\ 24,3 \text{ g Mg (1 mol Mg)} &\text{ ----- } x = 510,3 \text{ J} \end{aligned}$$

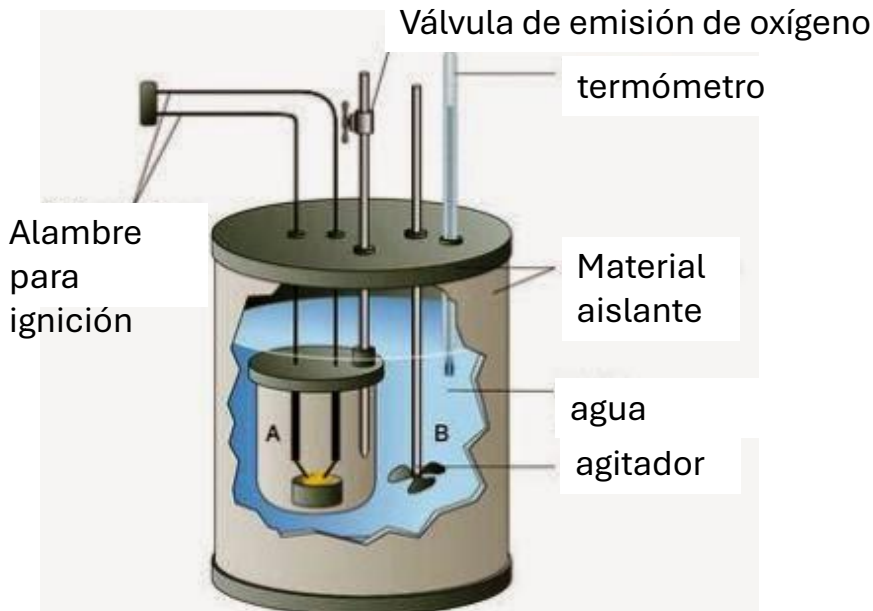
Cambio de entalpía de la reacción por mol de Mg

$$\Delta H = 510,3 \text{ J/mol}$$

Método 2

Medir q_v con una bomba calorimétrica

Calor medido a volumen constante



Es un recipiente aislado, que se cubre con una cantidad exactamente medida de agua. Se usa para medir la energía liberada en una reacción de combustión (reacción de un compuesto gaseoso con O_2 en exceso).

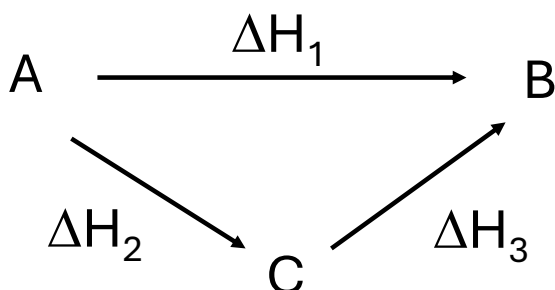
Método 3

Ley de Hess

Dado que ΔH es función de estado, si una reacción se efectúa en una serie de pasos, entonces ΔH para la reacción es la suma de los ΔH de los pasos individuales.

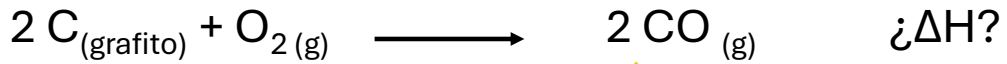


GH Hess (1802 - 1850)

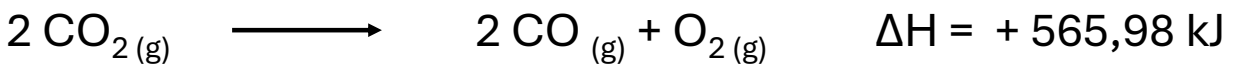
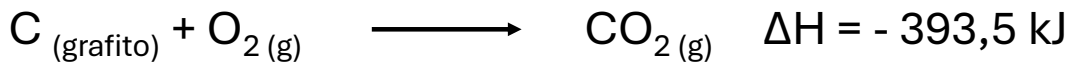
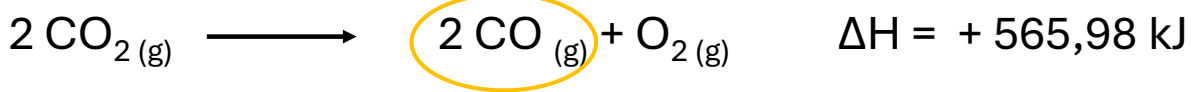
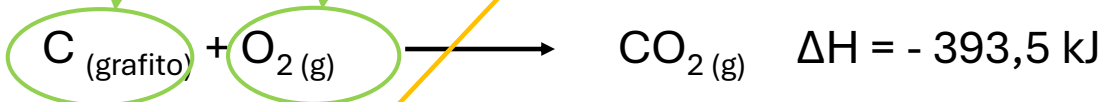


$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Ejercicio 5: calcular el valor de cambio de entalpía para la siguiente reacción



considerando que dispone de estas reacciones:

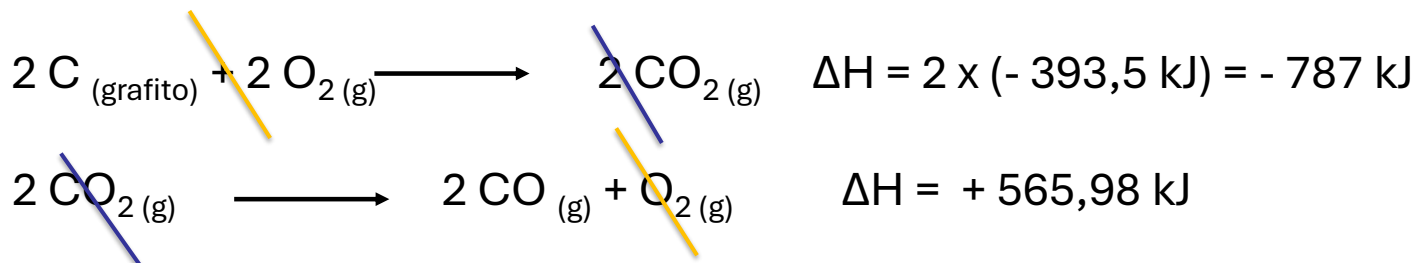


¡¡No coinciden los coeficientes estequiométricos!! No puedo sumar directamente.

Multiplico por un coeficiente tal, que me permita operar.

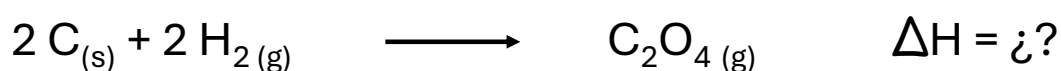
¡Atención! También multiplica el cambio de entalpía.



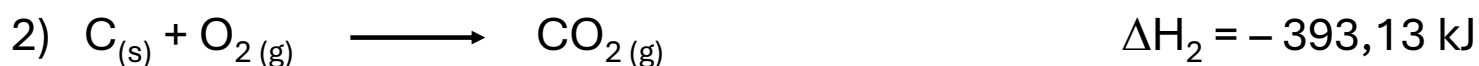


Ejercicio 6:

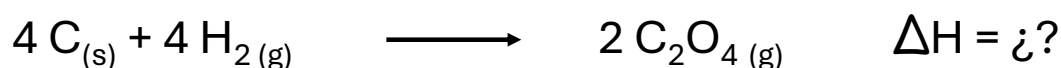
a) Determinar el ΔH_r en la reacción de formación del eteno (C_2H_4):

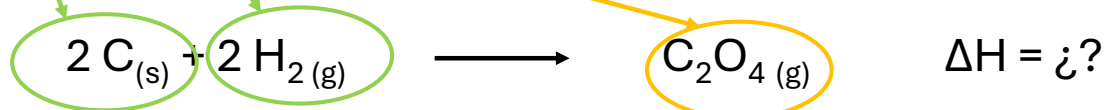
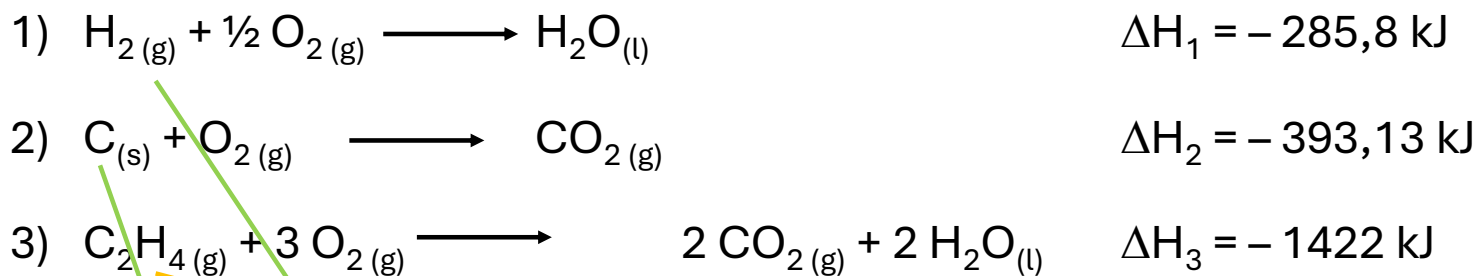


partir de los calores de reacción de las siguientes reacciones:



b) Determinar el ΔH_r



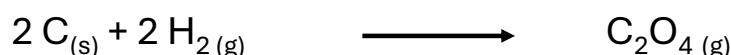
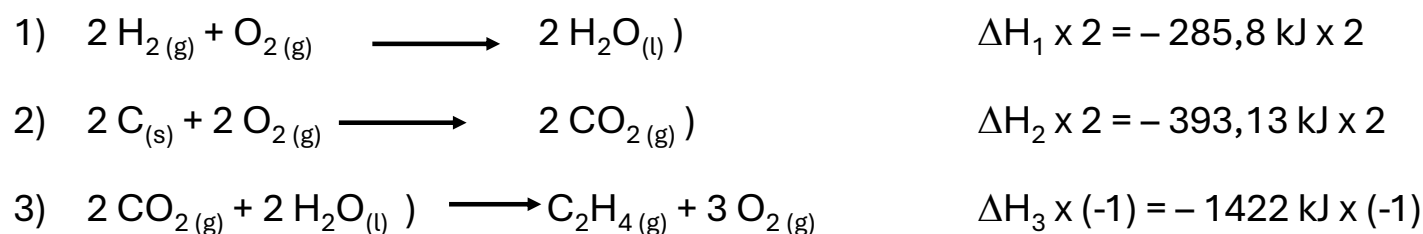
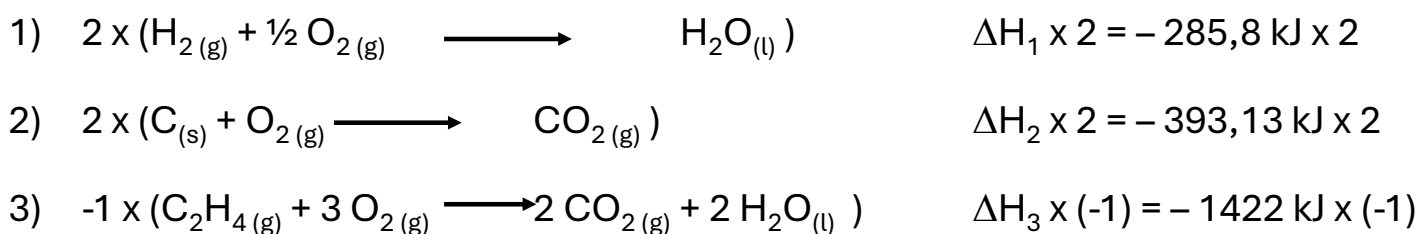


¡¡No coinciden los coeficientes estequiométricos!! No puedo sumar directamente.

Multiplico por un coeficiente tal, que me permita operar.

¡Atención! También multiplica el cambio de entalpía.

El producto lo da una reacción que está en sentido opuesto, debo invertirla. Se multiplica por (-1)



$$\Delta H = 2 \times \Delta H_2 + 2 \times \Delta H_1 - \Delta H_3 = 2 \times (-393,13 \text{ kJ}) + 2 \times (-285,8 \text{ kJ}) - (-1422 \text{ kJ}) = \mathbf{64,14 \text{ kJ}}$$

Se trata de una reacción endotérmica

Entalpías de formación (ΔH_f): Cambio de entalpía en la formación de un compuesto a partir de sus elementos.

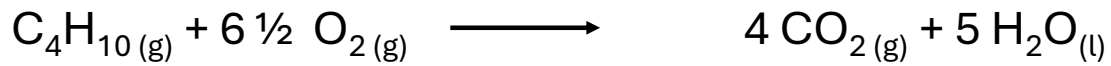
Entalpía estándar (ΔH°): cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos están en estado estándar.

Entalpía estándar de formación de un compuesto (ΔH_f°): 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	ΔH_f° , kJ/mol
• CaCO_3 (s)	-1206,92
• CaO (s)	-635,09
• CH_4 (g)	-74,85
• C_2H_6 (g)	-84,67
• CH_3OH (l)	-238,64
• CH_3OH (g)	-201,2
• CO (g)	-110,52
• CO_2 (g)	-393,51
• HCl (g)	-92,31
• H_2O (l)	-285,83
• H_2O (g)	-238,92
• NaCl (s)	-411,12
• SO_2 (g)	-296,83

Al ser la entalpía una función de estado:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$



$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

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

¿Dónde busco los datos?

8. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS ESTÁNDAR DE ALGUNAS SUSTANCIAS QUÍMICAS

Entalpía molar estándar (calor) de formación (ΔH_f° , kJ/mol); Energía libre de Gibbs molar estándar de formación (ΔG_f° , kJ/mol); Entropía molar estándar (S° , J/mol K) y Capacidad calórica molar a presión constante (C_p , J/mol K) a 298.15 K (25°C) y 1 atm. *Fuente:* Handbook of Chemistry and Physics. 87th Ed., D. R. Lide Editor in chief. CRC Press., 2006-2007).

NOTA: Las sustancias están tabuladas en orden alfabético de acuerdo al símbolo químico del elemento principal considerado; por ejemplo: Plata, **Ag**; Aluminio, **Al**; Arsénico, **As**; Oro, **Au**; etc.). Referencias: (s): sólido; (l): líquido; (g): gas.

Sustancia	ΔH_f° kJ/mol	ΔG_f° kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
Plata				
Ag (s)	0.0	0.0	42.6	25.4
Ag (g)	284.9	246.0	173.0	20.8
AgBr (s)	-100.4	-96.9	107.1	52.4

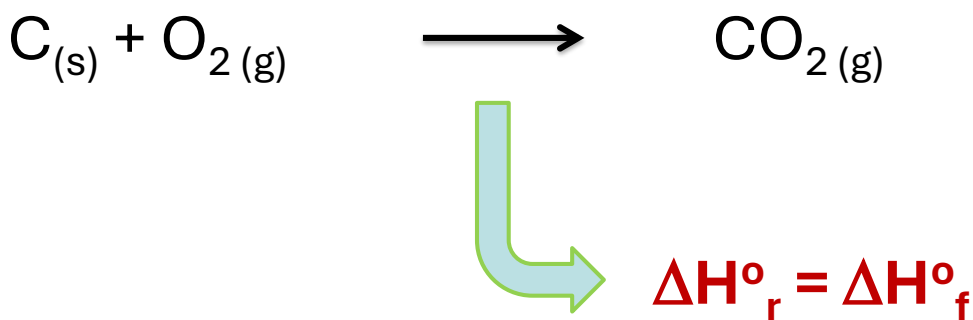
$$\Delta H_r^\circ$$

$$= \left[5 \text{ mol} \times \left(-285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 4 \text{ mol} \times \left(-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right]$$

$$- \left[1 \text{ mol} \times \left(-124,73 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 6 \frac{1}{2} \text{ mol} \times \left(0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right]$$

$$\Delta H_r^\circ = -2878,4 \text{ kJ}$$

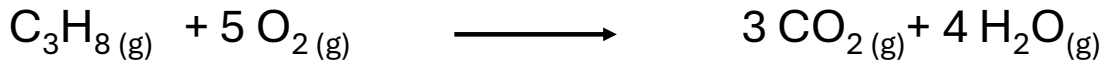
Atención



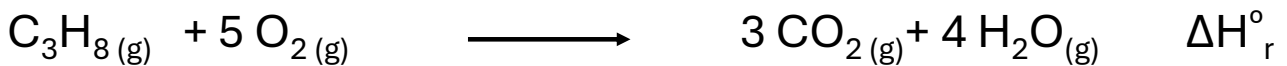
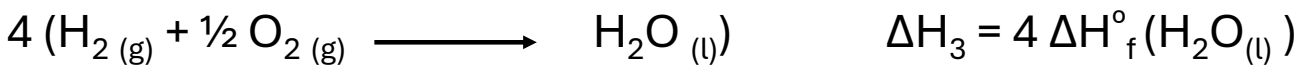
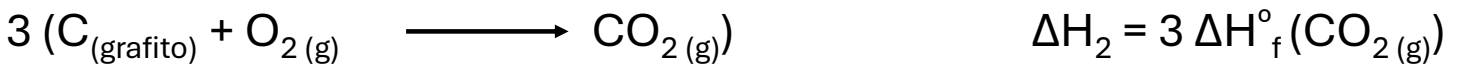
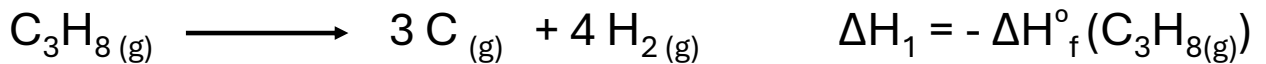
Un ΔH_r° puede coincidir con un ΔH_f°

Un ΔH_f° es un caso especial de ΔH_r°

Ejercicio 7: Calcular el ΔH_r° de la reacción:



Podemos plantear una ley de Hess, considerando los ΔH_f° de cada compuesto:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Para calcular el calor involucrado en el equilibrio entre dos estados (a una temperatura dada): ΔH° de cambio de estado



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

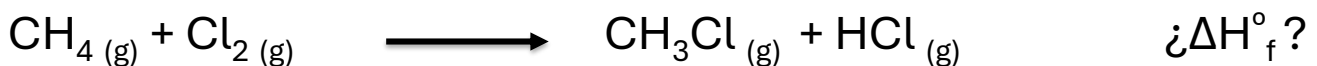
ΔH° de cambio de estado

Método 5

A partir de entalpías de enlace

¡Ojo! Método aproximado Estimación

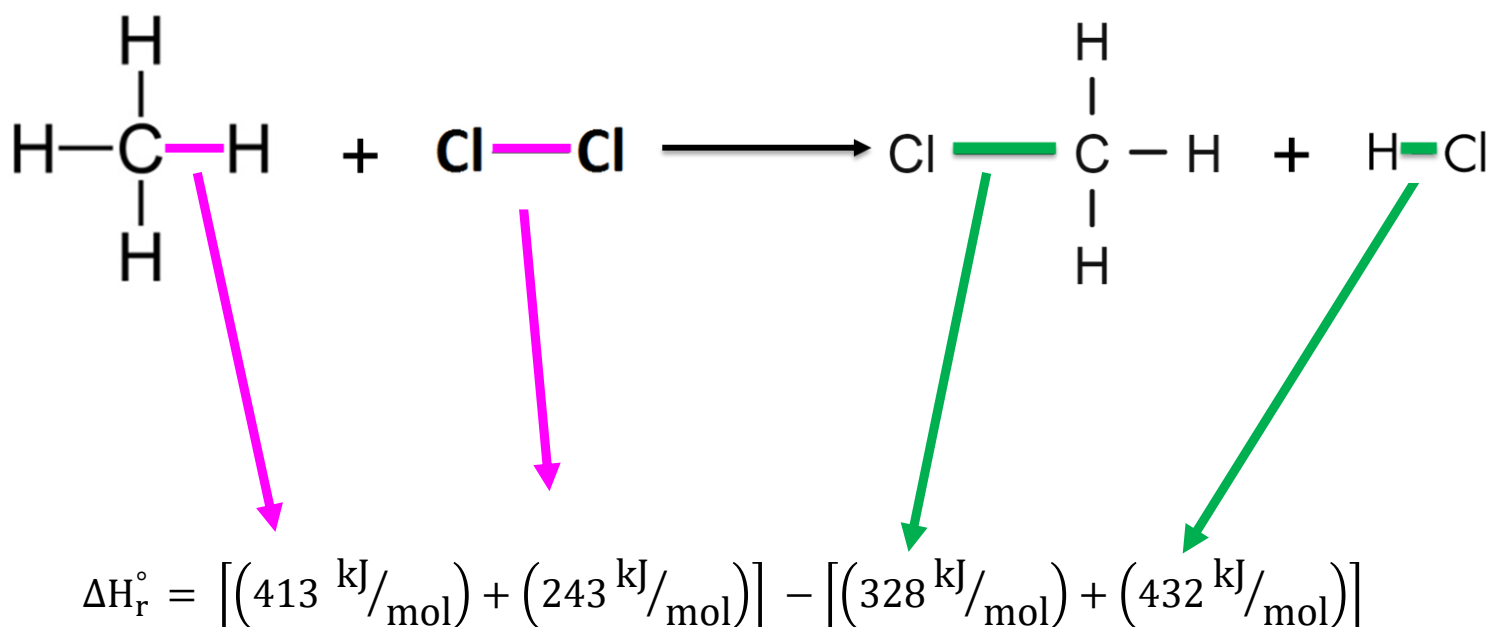
Reacción química: Proceso en el que se rompen unos enlaces y se forman otros nuevos. La ruptura/formación de un enlace conlleva intercambio energético.



$$\Delta H_f^\circ = \Sigma E_e(\text{rotos}) - \Sigma E_e(\text{formados})$$

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).



$$\Delta H_r^\circ = -104 \text{ kJ}$$

¡Ojo!

Sólo es aplicable a reacciones entre gases

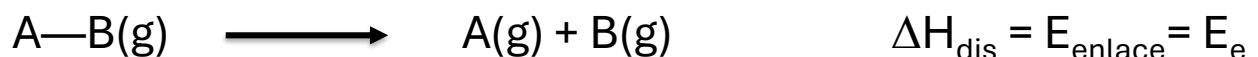
17. ENERGÍAS DE ENLACE PROMEDIO (kJ/mol)

Enlace	ΔH_{ent}	Enlace	$\Delta H_{\text{ent}}^{298}$	Enlace	ΔH_{ent}	Enlace	$\Delta H_{\text{ent}}^{298}$
Enlaces simples							
C-H	413	N-H	391	O-H	463	F-F	155
C-C	348	N-N	163	O-O	146	Cl-F	253
C-N	293	N-O	201	O-F	190	Cl-Cl	242
C-O	358	N-F	272	O-Cl	203		
C-F	485	N-Cl	200	O-I	234		
C-Cl	328	N-Br	243			Br-F	237
C-Br	276			S-H	339	Br-Cl	218
C-I	240	H-H	436	S-F	327	Br-Br	193
C-S	259	H-F	567	S-Cl	253		
		H-Cl	431	S-Br	218	I-Cl	208
Si-H	323	H-Br	366	S-S	266	I-Br	175
Si-Si	226	H-I	299			I-I	151
Si-C	301						
Si-O	368						
Si-Cl	464						
Enlaces múltiples							
C=C	614	N=N	418	O ₂	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	749						
C≡O	1075						

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:



✓ Ejemplo: $H_{2(g)} \longrightarrow 2 H_{(g)} \quad \Delta H = 436 \text{ kJ}$

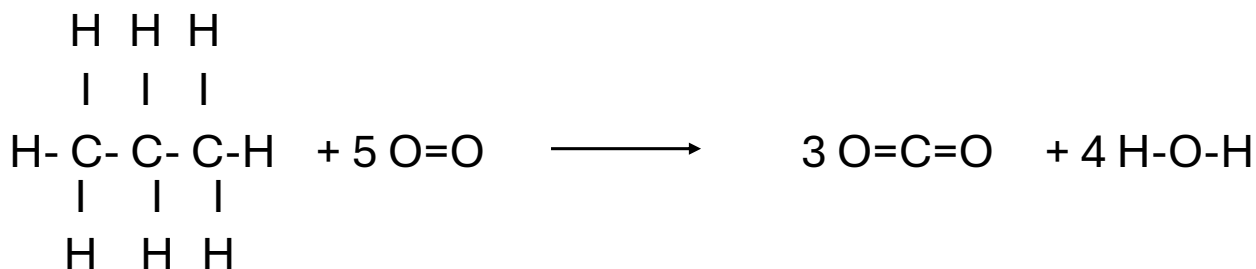
✓ Es positiva (es necesario aportar energía al sistema)

✓ Es difícil de medir. Se suele calcular aplicando la ley de Hess.

Ejercicio 8: Calcula el calor de combustión de propano a partir de los datos de energía de enlace de la tabla.



$$\Delta H_r^0 = \Sigma E_e(\text{rotos}) - \Sigma E_e(\text{formados})$$



Enlaces rotos:

8 C-H, 2 C-C y 5 O=O

Enlaces formados:

6 C=O y 8 O-H

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

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

$$\Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_8) = -1657 \text{ kJ}$$

¿se trata de un ΔH_r^0 o de ΔH_f^0 ?

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

Ejercicio 9: Sabiendo que las energías de los siguientes enlaces en kJ/mol son:

C=C: 611; C-C: 347; C-H: 413 y H-H: 436

calcular el valor de ΔH^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.

$$\Delta H_r^0 = \Sigma E_e (\text{rotos}) - \Sigma E_e (\text{formados})$$

$$\Delta H^0 = 1E_e(\text{C}=\text{C}) + 1E_e(\text{H}-\text{H}) - 1E_e(\text{C}-\text{C}) - 2E_e(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta H^0 = 1 \text{ mol} \times 611 \text{ kJ/mol} + 1 \text{ mol} \times 436 \text{ kJ/mol} - (1 \text{ mol} \times 347 \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \times 413 \text{ kJ/mol}) = -126 \text{ kJ}$$

Ejercicio 10: Calcula el calor de combustión de propano a partir de los datos de energía de enlace y de ΔH_f^0 de la tabla.



Energía de enlace

$$\Delta H_r^0 = \Sigma E_e (\text{rotos}) - \Sigma E_e (\text{formados})$$

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

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

$$\Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_8) = -1657 \text{ kJ}$$

ΔH_f° de la tabla

$$\Delta H_{rn}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_{rn}^\circ = [4 \times \Delta H_f^\circ(H_2O, g) + 3 \times \Delta H_f^\circ(CO_2, g)] - [\Delta H_f^\circ(C_3H_8, g)]$$

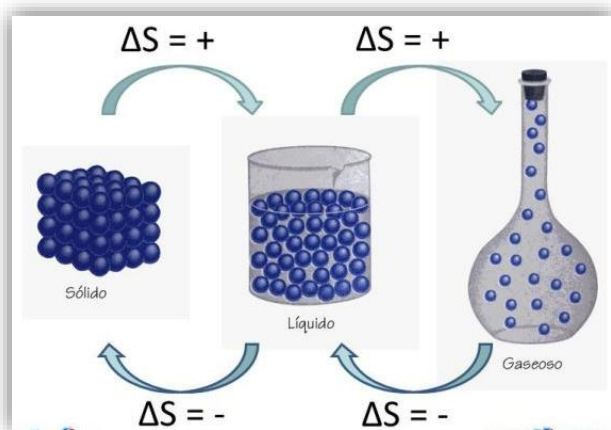
$$\Delta H_r^\circ = [4 \text{ mol} \times (-241,8 \text{ kJ/mol}) + 3 \times (-393,5 \text{ kJ/mol})] - [(-103,8 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H_r^\circ = -2044 \text{ kJ}$$

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° (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.
- ✓ La entropía es una función de estado.
- ✓ En una reacción química:

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

La entropía de un sistema (reactivos y productos) aumenta (ΔS 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.
- ✓ Expansión de un gas a temperatura constante.

Ejercicio 11: Calcular $\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}}$ a 25 °C para la reacción



Sustancia	S° (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 ΔS° para un elemento en su forma más estable es positivo,
NO ES CERO!!!!**

$$= \left[1 \text{ mol CO}_2 \left(213,64 \frac{\text{J}}{\text{K mol CO}_2} \right) + 2 \text{ mol H}_2\text{O} \left(188,72 \frac{\text{J}}{\text{K mol H}_2\text{O}} \right) \right]$$

$$= 591,08 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

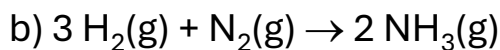
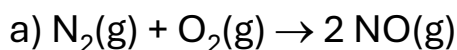
$$= \left[1 \text{ mol CH}_4 \left(186,2 \frac{\text{J}}{\text{K mol CH}_4} \right) + 2 \text{ mol O}_2 \left(205,03 \frac{\text{J}}{\text{K mol O}_2} \right) \right]$$

$$= 596,3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p S_{(\text{productos})}^\circ - \sum n_r S_{(\text{reactivos})}^\circ = (591,08 - 596,3) \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_r^\circ = -5,2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Ejercicio 12: Calcula ΔS^0 para las siguientes reacciones químicas:



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

$$\text{H}_{2(\text{g})} = 130,6; \text{O}_{2(\text{g})} = 205; \text{N}_{2(\text{g})} = 191,5; \text{NO}_{(\text{g})} = 210,7; \text{NH}_{3(\text{g})} = 192,3$$

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

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

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

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 Estandard a 25oC

Sustancia	S° (J/K mol)	Sustancia	S° (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 ₃ (s)	92,9	HI (g)	206,33
C ₂ H ₂ (g)	200,82	H ₂ O (l)	69,91
C ₂ H ₄ (g)	219,4	H ₂ O (g)	188,72
C ₂ H ₆ (g)	229,5	NaCl (s)	72,12
CH ₃ OH (l)	127	O ₂ (g)	205,03
CH ₃ OH (g)	238	SO ₂ (g)	248,12
CO (g)	197,91	SO ₃ (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!

La S de los elementos en condiciones estándar no es 0 sino que es positiva.

Incremento de energía libre de una reacción (ΔG)

Es una función de estado.

Al igual que el incremento entálpico, el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de ΔG^0_f de reactivos y productos:

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

Energía libre de Gibbs (G)

En procesos a *T constante* se define como:

$$G = H - TS \quad \longrightarrow \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

En condiciones estándar $\longrightarrow \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$

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

En *procesos reversibles y a temperatura constante* se puede calcular

ΔS de un sistema como:

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

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

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

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

$\Delta S_{reacción}$ se mide en J/K

En el equilibrio

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = 0$$



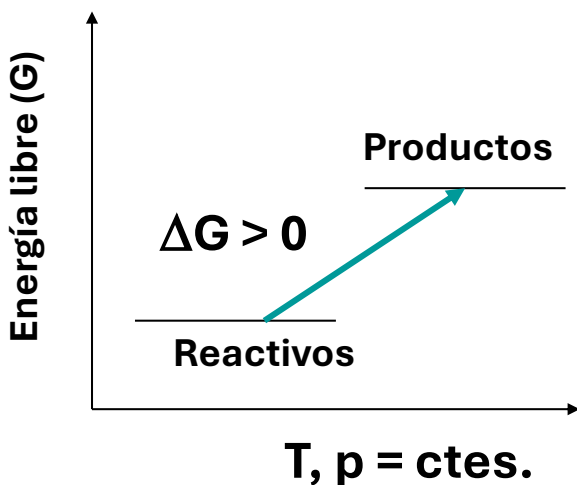
$$\Delta H^{\circ} = T \Delta S^{\circ}$$



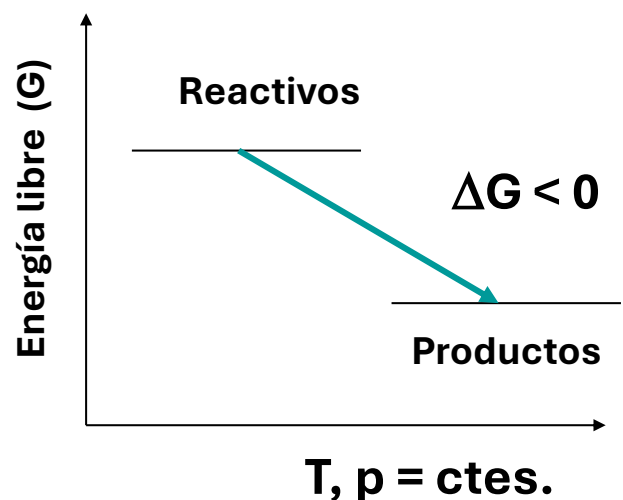
$$\Delta S^{\circ} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{T}$$

Energía libre y Espontaneidad de las reacciones químicas

Reac. no espontánea



Reac. espontánea



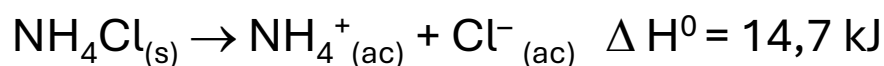
Espontaneidad en las reacciones químicas

No siempre las reacciones exotérmicas son espontáneas.

Hay reacciones endotérmicas espontáneas:

- ✓ Evaporación de líquidos.
- ✓ Disolución de sales...

Ejemplos de reacciones endotérmicas espontáneas:



Una reacción es espontánea cuando

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

Según sean positivos o negativos los valores de ΔH y ΔS (T siempre es positiva) se cumplirá que:

✓ $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ Espontánea

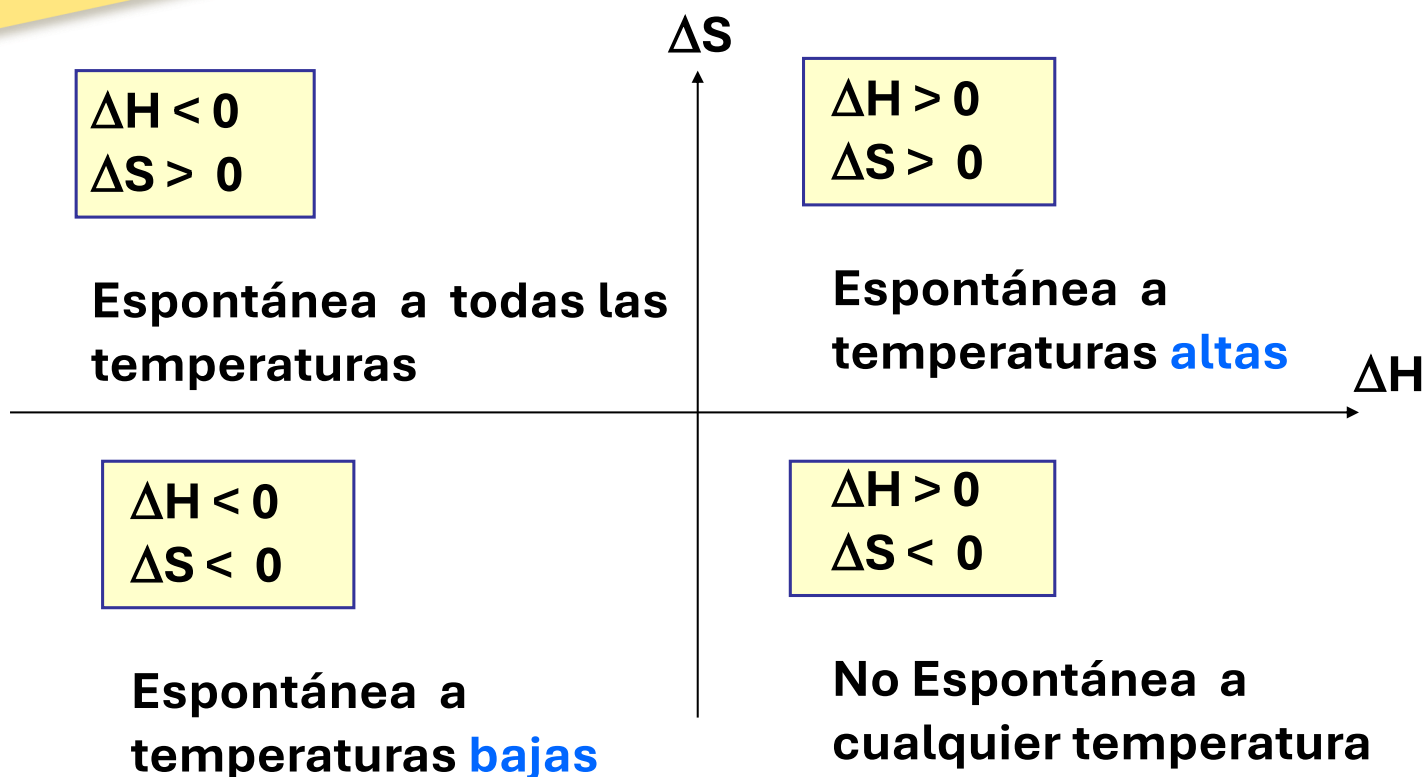
✓ $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$ No espontánea

✓ $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ a T bajas y $\Rightarrow \Delta G > 0$ a T altas

✓ $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ a T altas y $\Rightarrow \Delta G > 0$ a T bajas

Importante!

Espontaneidad de las reacciones químicas



Energía libre de formación estandar

Sustancia	ΔG_f°	Sustancia	ΔG_f°
C (diamante)	2,832	HBr (g)	-53,43
CaO (s)	-604,04	HF (g)	-273,22
CaCO ₃ (s)	-1128,84	HI (g)	1,30
C ₂ H ₂ (g)	209	H ₂ O (l)	-237,18
C ₂ H ₄ (g)	86,12	H ₂ O (g)	-228,59
C ₂ H ₆ (g)	-32,89	NaCl (s)	-384,04
CH ₃ OH (l)	-166,3	O (g)	231,75
CH ₃ OH (g)	-161,9	SO ₂ (g)	-300,19
CO (g)	-137,27	SO ₃ (g)	-371,08

Unidades kJ/mol a 25 °C