



*Tema 5*

*Termoquímica*



# Química: Ciencia que estudia la materia y sus transformaciones

**Termoquímica:** La energía de las reacciones químicas





# CONTENIDO

1.- Calor de reacción

2.- Entalpía estándar de reacción

Entalpía estándar de formación

3.- Leyes Termoquímicas

Ley de Lavoassiare-Laplace

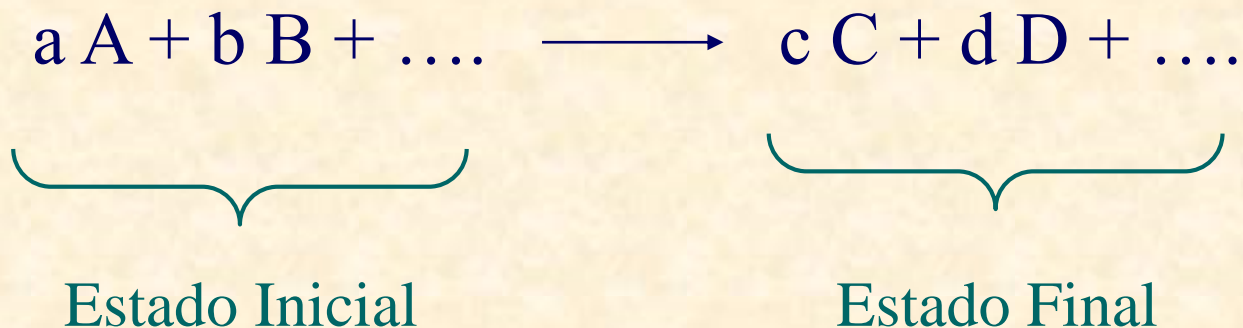
Ley de Hess

4.- Efecto de la temperatura en las entalpías de reacción

5.- Variación de entropía y de energía libre de reacción



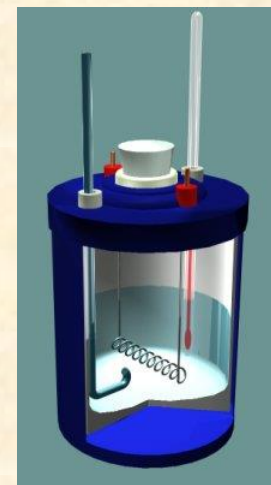
# 1. CALOR DE REACCIÓN.



Reacciones químicas {

- Exotérmicas ( $Q < 0$ )
- Endotérmicas ( $Q > 0$ )

El calor de reacción se mide en un calorímetro



Recipiente Adiabático {

- Exotérmicas ( $Q < 0$ )  $\Rightarrow \Delta T > 0$
- Endotérmicas ( $Q > 0$ )  $\Rightarrow \Delta T < 0$

Recipiente Diatérmico {

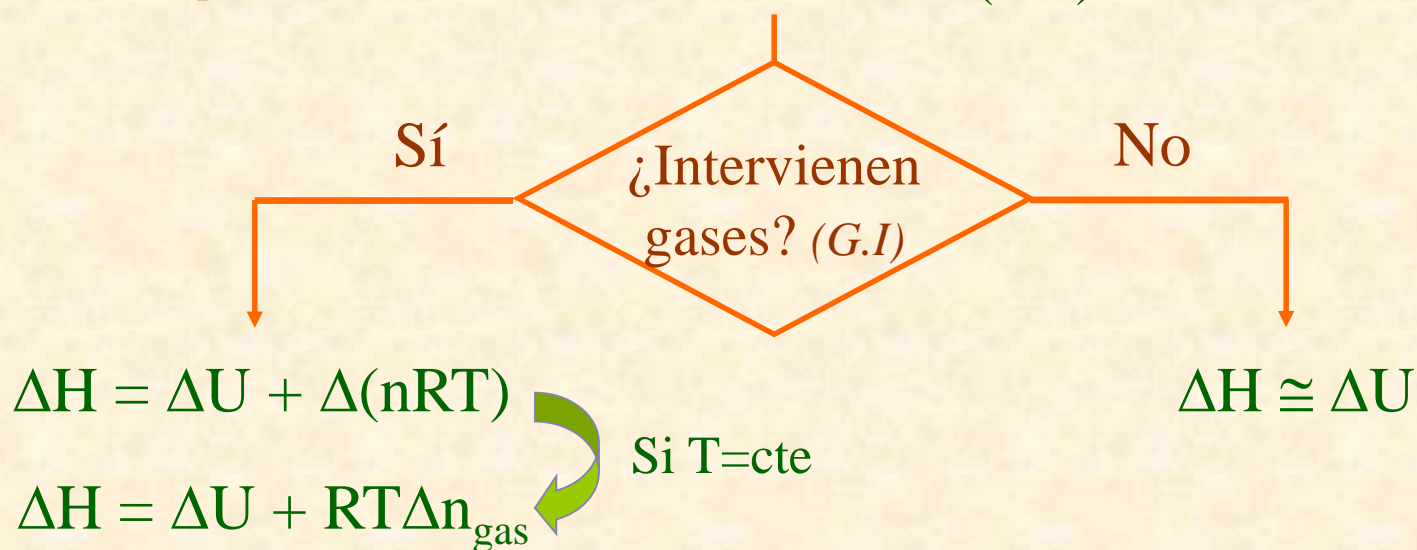
- Exotérmicas ( $Q < 0$ )
- Endotérmicas ( $Q > 0$ )

$\Rightarrow \Delta T = 0$

$$Q_v = \Delta U = U_{\text{prod}} - U_{\text{reac}}$$

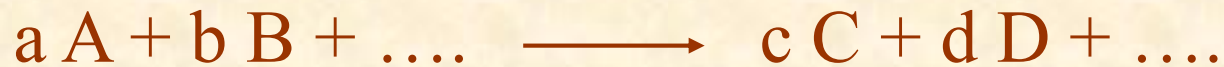
$$Q_p = \Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V$$



## 2. ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN.

**Entalpía estándar de reacción ( $\Delta H_T^0$ ):**  $\Delta H$  de la reacción a T, cuando los números estequiométricos de moles de los reactivos puros, separados y en sus **estados estándar** a T, se transforman en los números estequiométricos de moles de los productos puros, separados, en sus estados estándar a la temperatura T.



$$\Delta H_T^0 = H_{f,T}^0 - H_{i,T}^0 = (cH_{C,T}^0 + dH_{D,T}^0 + \dots) - (aH_{A,T}^0 + bH_{B,T}^0 + \dots)$$

$$\Delta H_T^0 = \sum v_i \bar{H}_{i,T}^0$$

Para hacer el balance energético se considera que las reacciones tienen lugar hasta el consumo total de los reactivos





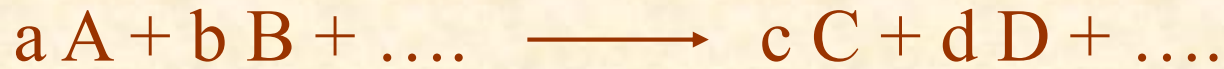
## Estado estándar de una sustancia a T :

- Sólido o Líquido : sustancia pura a T y 1 bar.
- Gas : gas ideal a T y 1 bar.
- Disoluciones Ideales (Sólidas o líquidas) : sólidos o líquidos puros a la T y P de la disolución.
- Disoluciones Diluidas Ideales :
  - Disolvente: sólido o líquido puro a T y P de la disolución.
  - Solutos: sustancia a la T y P de la disolución, cuyas propiedades son extrapoladas de las del soluto en disoluciones muy diluidas, pero en el límite de  $\chi_d=1$
- Disoluciones Reales :
  - Convenio de las Disoluciones Ideales.
  - Convenio de las Disoluciones Diluidas Ideales

## Estado de referencia de una sustancia a T :

La forma más estable de un elemento a T y P=1bar





$$\Delta H_T^0 = \sum v_i \bar{H}_{i,T}^0$$

¿Cuánto vale  $\bar{H}_{i,T}^0$  ?

**Arbitrariamente:** La entalpía normal de formación de cualquier **elemento** en su forma de referencia a la temperatura T, es **cero**

Ej: Br<sub>2</sub> (líquido) a P=1bar y T < 331,5 K  $\Delta \bar{H}_{f,T}^0 = 0$

Br<sub>2</sub> (gas) a P=1bar y T > 331,5 K  $\Delta \bar{H}_{f,T}^0 = 0$

$\bar{H}_{f,400K}^0(\text{Br}_{2(\text{liq})}) = ?$  Br<sub>2</sub> (gas)  $\longrightarrow$  Br<sub>2</sub> (liq)  $\bar{H}_{f,400K}^0(\text{Br}_{2(\text{liq})}) = \Delta \bar{H}_{\text{condensacion},400K}^0$

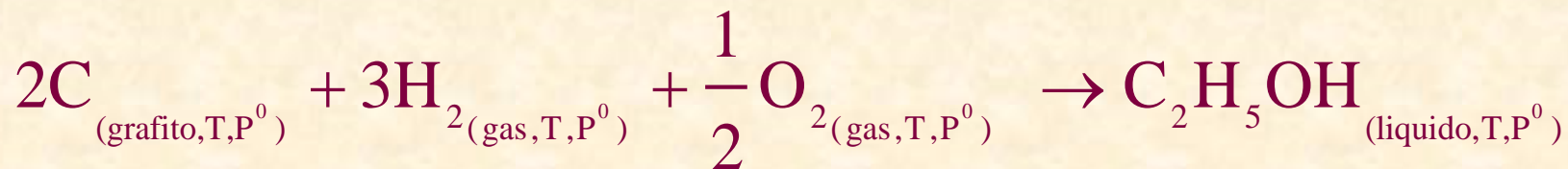
**Entalpía normal de formación a T:** El cambio de H en la reacción de formación de 1mol de sustancia en su estado normal a T, a partir de los elementos que la constituyen en su forma de referencia a T

C (grafito, 307K, P<sup>0</sup>)  $\Delta \bar{H}_{f,T}^0 = 0$

C (grafito, 307K, P<sup>0</sup>)  $\longrightarrow$  C (diamante, 307K, P<sup>0</sup>)  $\Delta \bar{H}_{f,307K}^0 C_{(\text{diamante})} = 1,9\text{KJ} / \text{mol}$



Entalpía normal de formación a T:  $\Delta \bar{H}_{f,T}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) = ?$



$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f,T}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) - 2\Delta H_{f,T}^0 (\text{C}_{(\text{graf})}) - 3\Delta H_{f,T}^0 (\text{H}_{2(\text{g})}) - \frac{1}{2}\Delta H_{f,T}^0 (\text{O}_{2(\text{g})})$$

↑  
(medida experimental)

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_2, \text{gas}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

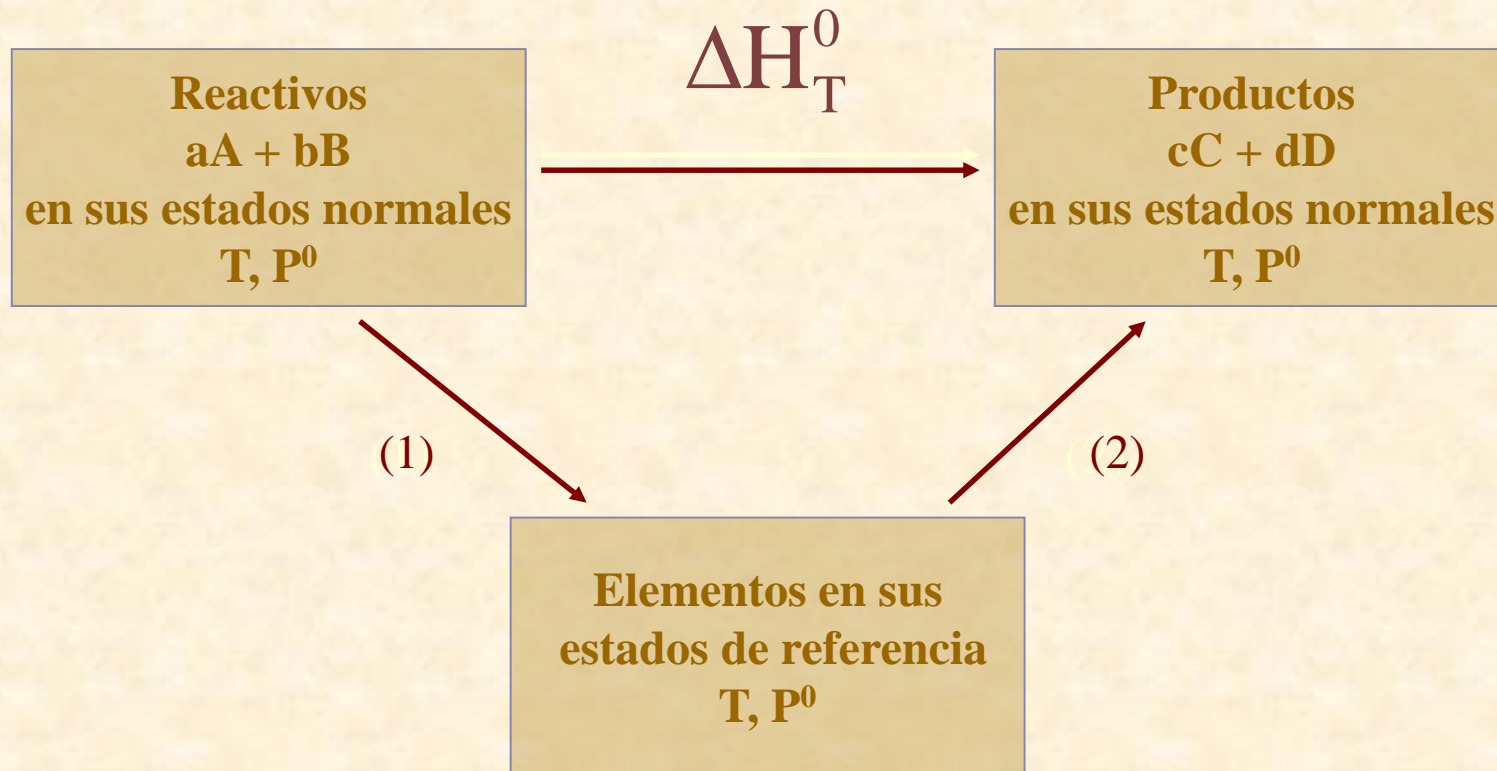
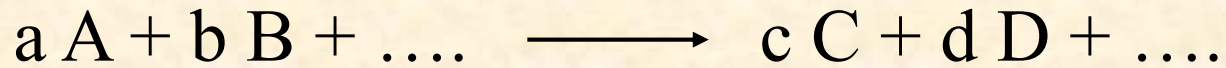
$$\Delta H_f^0 (\text{C}, \text{sol}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2, \text{gas}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$H_{25^\circ\text{C}}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{liq}) = -277.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Se miden algunas  $\Delta H_{f,T}^0$ , y se tabulan, lo que permite calcular las entalpías normales de reacción  $\Delta H_T^0$ :

$$\Delta H_T^0 = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \Delta H_{f,T}^0 (\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \Delta H_{f,T}^0 (\text{reac})$$



$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1 &= -a\Delta\bar{H}_{f,T}^0(A) - b\Delta\bar{H}_{f,T}^0(B) \\ \Delta H_2 &= c\Delta\bar{H}_{f,T}^0(C) + d\Delta\bar{H}_{f,T}^0(D) \end{aligned} \right\} \Delta H_T^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \sum v_i \Delta\bar{H}_{f,T}^0$$

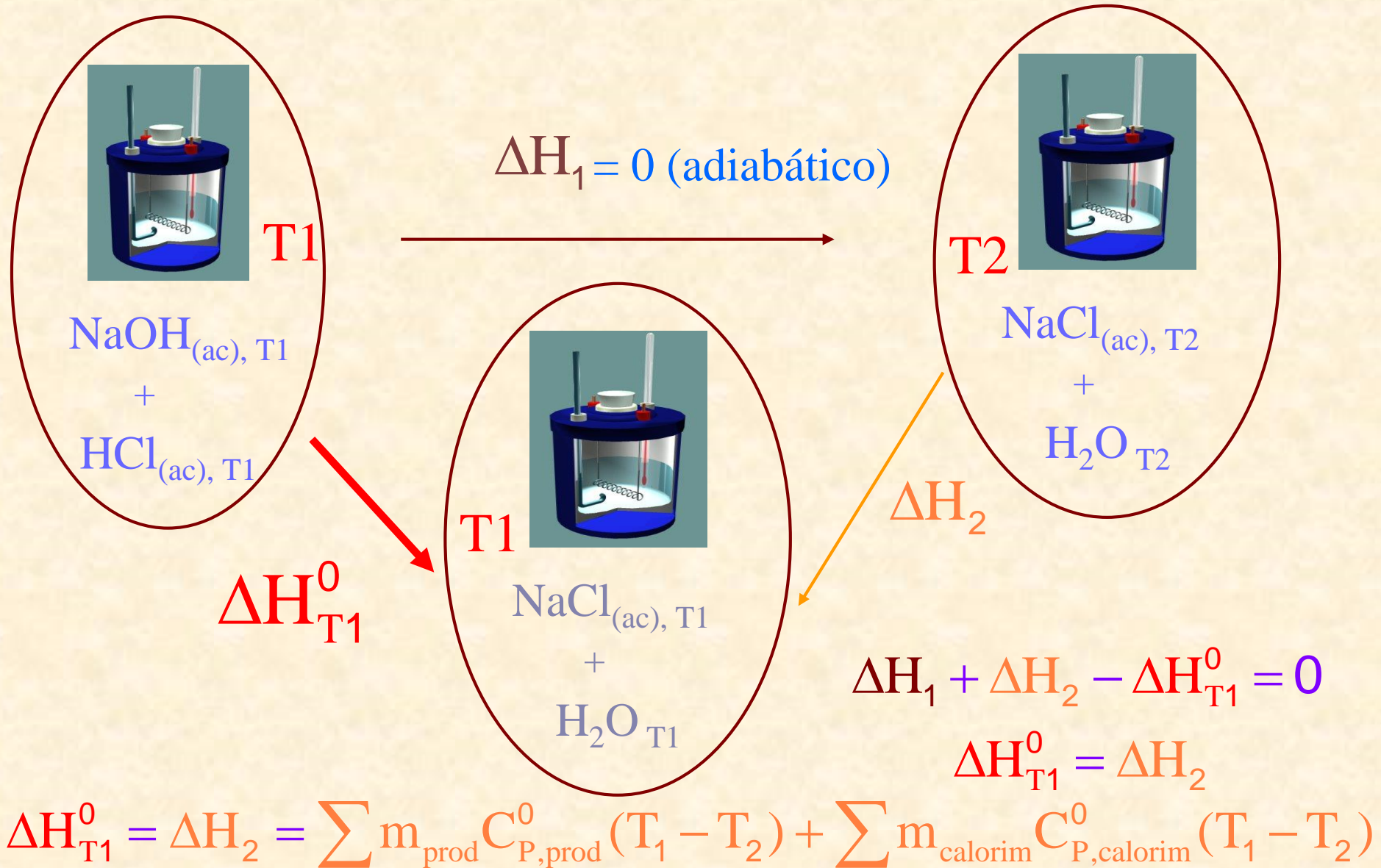
## PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL ESTADO ESTANDAR A 25 °C y 1 BAR<sup>a</sup>

Sustancia	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{m,298}^{\circ}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{P,m,298}^{\circ}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Ag <sup>+</sup> (aq)	105,56	77,09	72,8	
Br(g)	111,884	82,396	175,022	20,786
Br <sup>-</sup> (aq)	-121,55	-103,97	82,4	-141,8
Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152,231	75,689
Br <sub>2</sub> (g)	30,907	3,110	245,463	36,02
C(grafito)	0	0	5,740	8,527
C(diamante)	1,897	2,900	2,377	6,115
C(g)	716,682	671,257	158,096	20,838
CF <sub>4</sub> (g)	-925	-879	261,61	61,09
CH <sub>4</sub> (g)	-74,81	-50,72	186,264	35,309
CO(g)	-110,525	-137,168	197,674	29,116
CO <sub>2</sub> (g)	-393,509	-394,359	213,74	37,11
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-677,14	-527,81	-56,9	
COF <sub>2</sub> (g)	-634,7	-619,2	258,60	46,82
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,73	209,20	200,94	43,93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,26	68,15	219,56	43,56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,68	-32,82	229,60	52,63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,69	-174,78	160,7	111,46
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O(g)	-184,05	-112,59	266,38	64,39
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103,85	-23,37	270,02	73,51
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	82,93	129,7	269,31	81,67
Cyclohexene(g) (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> )	-5,36	107,0	310,86	105,02
α-D-Glucosa(c) (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	-1274,4	-910,1	212,1	218,8
Sucrosa(c) (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )	-2221,7	-1543,8	360,2	425,5
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH(c)	-890,8	-314,5	455,2	460,7
CaCO <sub>3</sub> (calcita)	-1206,92	-1128,79	92,9	81,88
CaCO <sub>3</sub> (aragonita)	-1207,13	-1127,75	88,7	81,25
CaO(c)	-635,09	-604,03	39,75	42,80
Cl(g)	121,679	105,680	165,198	21,840
Cl <sup>-</sup> (aq)	-167,159	-131,228	56,5	-136,4
Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	223,066	33,907

Sustancia	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{m,298}^{\circ}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{P,m,298}^{\circ}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Cu(c)	0	0	33,150	24,435
Cu <sup>2+</sup> (aq)	64,77	65,49	-99,6	
F <sub>2</sub> (g)	0	0	202,78	31,30
Fe(c)	0	0	27,28	25,10
Fe <sup>3+</sup> (aq)	-48,5	-4,7	-315,9	
H(g)	217,965	203,247	114,713	20,784
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0	0
H <sub>2</sub> (g)	0	0	130,684	28,824
HD(g)	0,138	-1,464	143,801	29,196
D <sub>2</sub> (g)	0	0	144,960	29,196
HBr(g)	-36,40	-53,45	198,695	29,142
HCl(g)	-92,307	-95,299	186,908	29,12
HF(g)	-271,1	-273,2	173,779	29,133
HN <sub>3</sub> (g)	294,1	328,1	238,97	43,68
H <sub>2</sub> O(l)	-285,830	-237,129	69,91	75,291
H <sub>2</sub> O(g)	-241,818	-228,572	188,825	33,577
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,78	-120,35	109,6	89,1
H <sub>2</sub> S(g)	-20,63	-33,56	205,79	34,23
K <sup>+</sup> (aq)	-252,38	-283,27	102,5	21,8
KCl(c)	-436,747	-409,14	82,59	51,30
Mg(c)	0	0	32,68	24,89
Mg(g)	147,70	113,10	148,650	20,786
MgO(c)	-601,70	-569,44	26,94	37,15
N(g)	472,704	455,563	153,298	20,786
N <sub>2</sub> (g)	0	0	191,61	29,125
NH <sub>3</sub> (g)	-46,11	-16,45	192,45	35,06
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH(c)	-528,10	-368,44	103,51	99,20
NO(g)	90,25	86,55	210,761	29,844
NO <sub>2</sub> (g)	33,18	51,31	240,06	37,20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-207,36	-111,25	146,4	-86,6
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,16	97,89	304,29	77,28
Na(g)	107,32	76,761	153,712	20,786
Na <sup>+</sup> (aq)	-240,12	-261,905	59,0	46,4
NaCl(c)	-411,153	-384,138	72,13	50,50
O(g)	249,170	231,731	161,055	21,912
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205,138	29,355
OH <sup>-</sup> (aq)	-229,994	-157,244	-10,75	-148,5
PCl <sub>3</sub> (g)	-287,0	-267,8	311,78	71,84
PCl <sub>5</sub> (g)	-374,9	-305,0	364,58	112,80
SO <sub>2</sub> (g)	-296,830	-300,194	248,22	39,87
Si(g)	455,6	411,3	167,97	22,251
SiC(β, cúbico)	-65,3	-62,8	16,61	26,86
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	-910,94	-856,64	41,84	44,43
Sn(gris)	-2,09	0,13	44,14	25,77
Sn(blanco)	0	0	51,55	26,99
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-909,27	-744,53	20,1	-293,

<sup>a</sup> Datos obtenidos principalmente por conversión a partir de valores de D. D. Wagman *et al.*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. *Natl. Bur. Stand. Tech. Notes* 270-3, 270-4, 270-5, 270-6, 270-7 y 270-8, Washington, 1968-1981. Se ha usado para los solutos los estados estándar en la escala de modalidades.

# Medida experimental de la entalpía de reacción

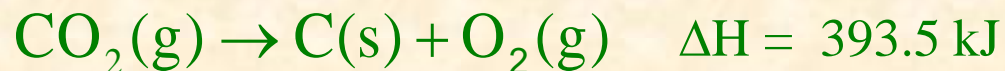
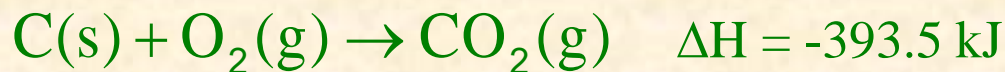


### 3. LEYES TERMOQUÍMICAS.

*Consecuencia del 1º Principio de la Termodinámica*

#### Ley de Lavoassiare-Laplace

*El cambio energético que acompaña a una reacción química es de magnitud igual, pero de signo opuesto al que va asociado a la reacción de sentido opuesto.*



H: función de estado

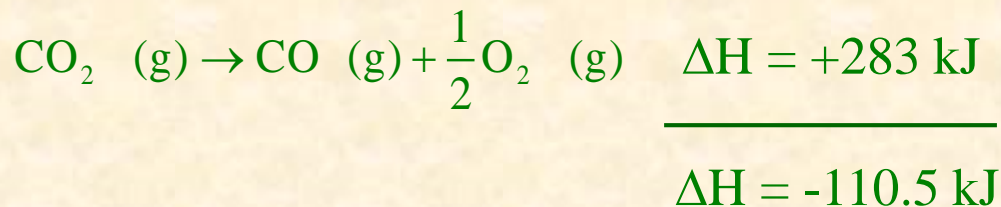
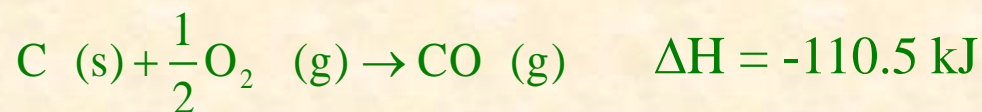


### 3. LEYES TERMOQUÍMICAS.

*Consecuencia del 1º Principio de la Termodinámica*

#### Ley de Hess

*La energía intercambiada en forma de calor en una reacción química es la misma tanto si la reacción ocurre en una etapa como si ocurre en varias.*



H: función de estado



# ENTALPÍA DE REACCIÓN

- Entalpía de Combustión  $\Delta H$  en la reacción de oxidación de una sustancia, para dar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  si la sustancia está constituida por C, H, y N

Ej: Combustión de la glucosa en la actividad celular



Fermentación anaeróbica



- Entalpía de Enlace  $\Delta H$  en la reacción de ruptura (formación) de un enlace químico (depende de la estructura del resto de la molécula)

$$\Delta H^0(\text{HO} - \text{H}) = 494\text{KJ/mol}$$

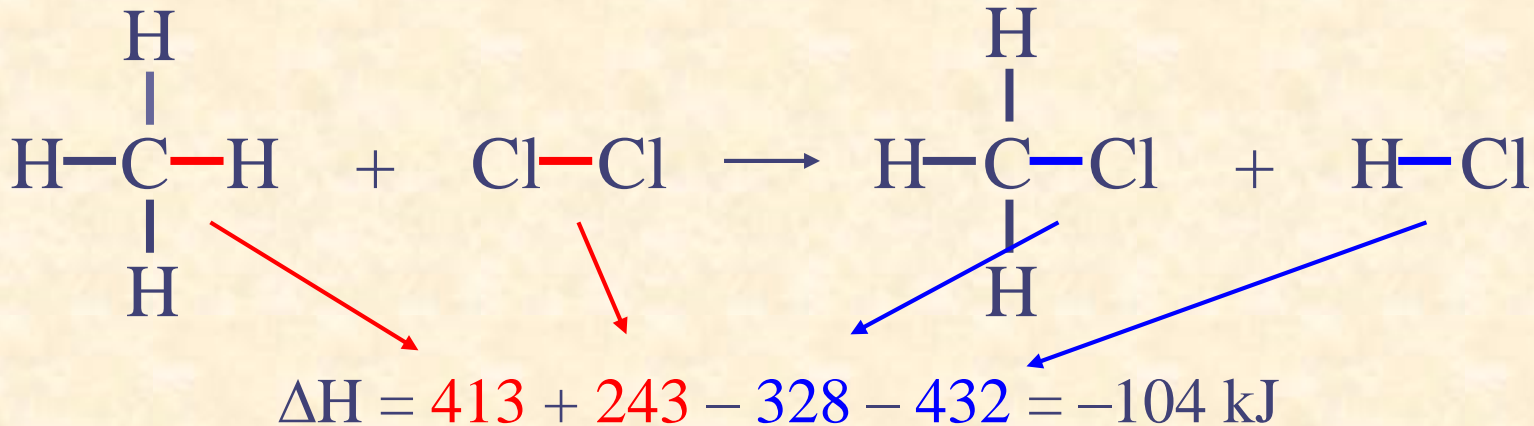
$$\Delta H^0(\text{O} - \text{H}) = 428\text{KJ/mol}$$

A partir de entalpías de enlace se puede estimar la entalpía de reacción

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

Puesto que la entalpía de enlace depende de la molécula se tabulan valores promedio

$$\Delta H \cong \sum EE(\text{rotos}) - \sum EE(\text{formados})$$



**¡Ojo!**

\* Método aproximado  $\Rightarrow$  ESTIMACIÓN

Fiabilidad:  $\pm 10 \text{ kJ}$  como máximo

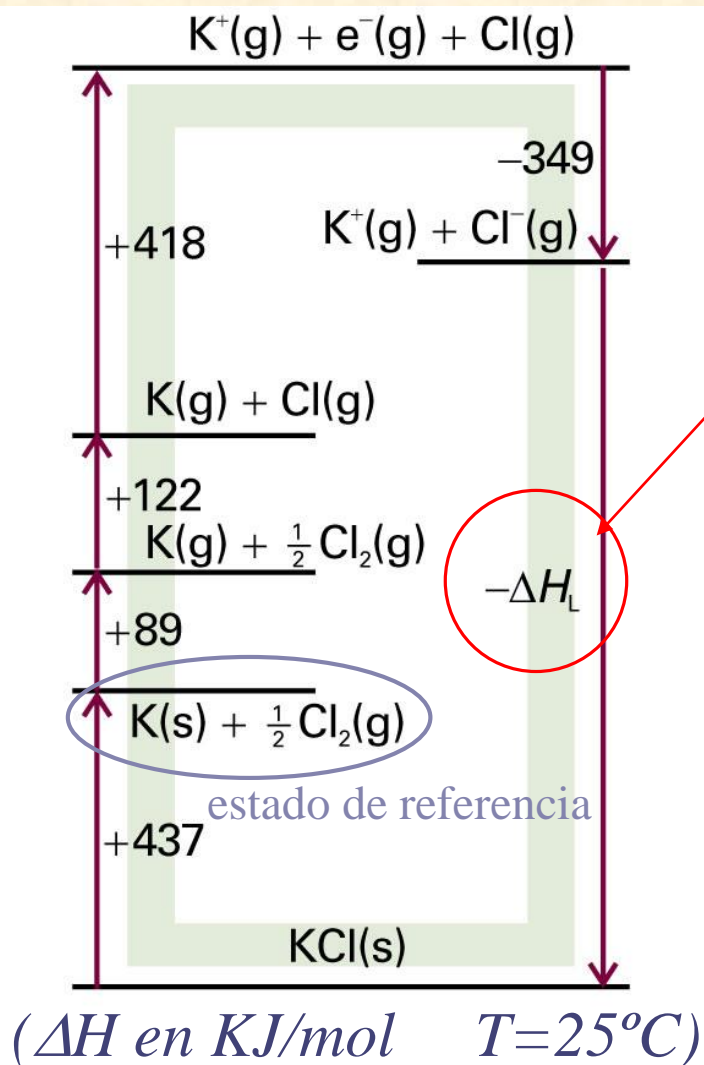
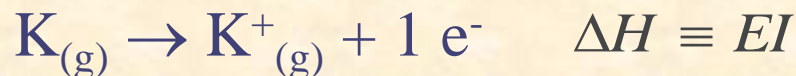
\* Sólo es aplicable a reacciones entre gases

# Ciclos de Born-Haber: Medida de Energía Reticular

(modelo iónico)

$$T=0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$


$$T \neq 0 \Rightarrow \text{pequeña diferencia}$$



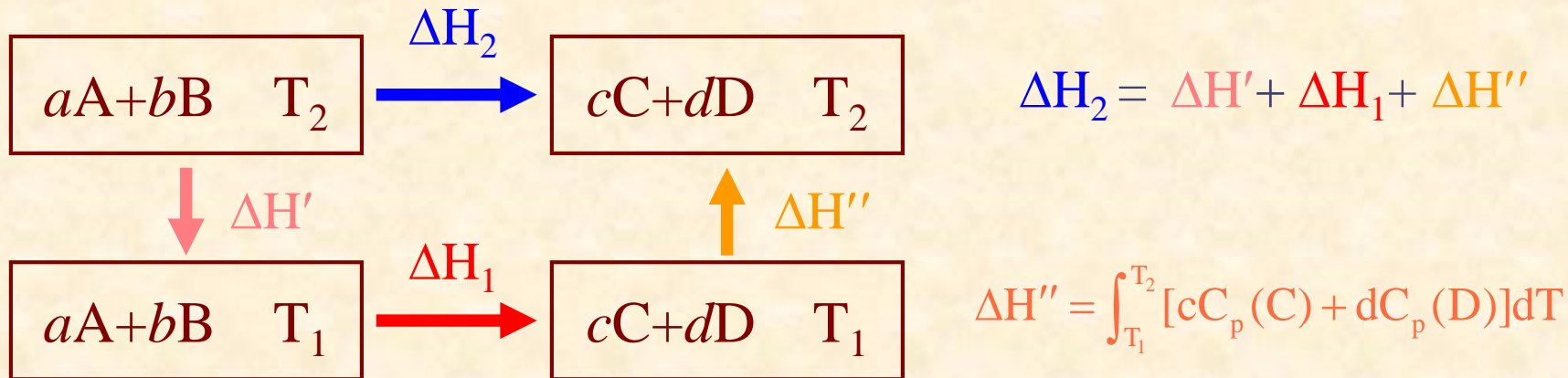


## Tiempo para su consumo (min)

<b>Ración</b>	<b>Calorías</b>	<b>sentado</b>	<b>andando</b>	<b>bici</b>	<b>corriendo</b>
Manzana	101	78	19	12	5
2 lonchas de beicon	96	74	18	12	5
Huevo cocido	77	59	15	9	4
Huevo frito	110	85	21	13	6
Filete de lenguado	205	158	39	25	11
Zumo de naranja	120	92	23	15	6
hamburguesa	350	269	67	43	18



# 4. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ENTALPÍA DE REACCIÓN



$$\Delta H' = \int_{T_2}^{T_1} [aC_p(A) + bC_p(B)]dT = -\int_{T_1}^{T_2} [aC_p(A) + bC_p(B)]dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} [cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)]dT}_{\Delta C_p}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

**Ecuación de Kirchhoff**

## 5. VARIACIÓN DE ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE REACCIÓN



Cálculo de entropía estándar de reacción ( $\Delta S_T^0$ )

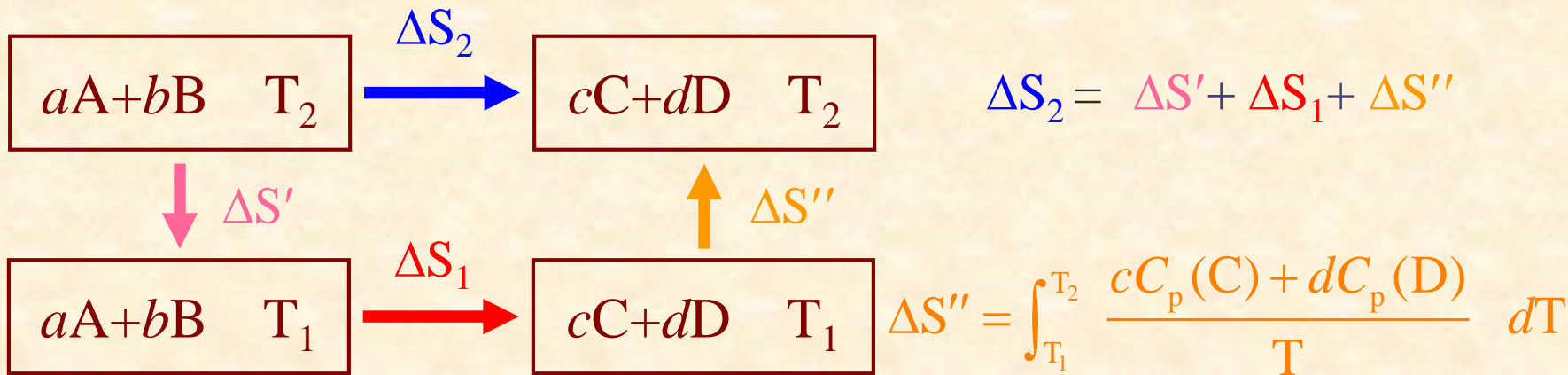
$$\Delta S_T^0 = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} S_T^0(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} S_T^0(\text{reac})$$

El Tercer Principio de la Termodinámica dice que la  $S_{0K}^0$  de una sustancia pura en su forma condensada estable es cero

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad (\text{sin cambio de fase})$$




# VARIACIÓN DE LA ENTROPÍA DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA.




$$\Delta S' = \int_{T_2}^{T_1} \frac{a C_p(A) + b C_p(B)}{T} dT = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{a C_p(A) + b C_p(B)}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c C_p(C) + d C_p(D) - a C_p(A) - b C_p(B)}{T} dT$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{\Delta C_p / T}$$


$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Si  $\Delta C_p = \text{cte}$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = \Delta S_1 + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$




**Energía libre estándar de formación ( $\Delta G_f^\circ$ )** de una sustancia:

Variación de energía libre estándar de reacción para la formación de un mol de la sustancia a partir de sus elementos en su estado estándar.

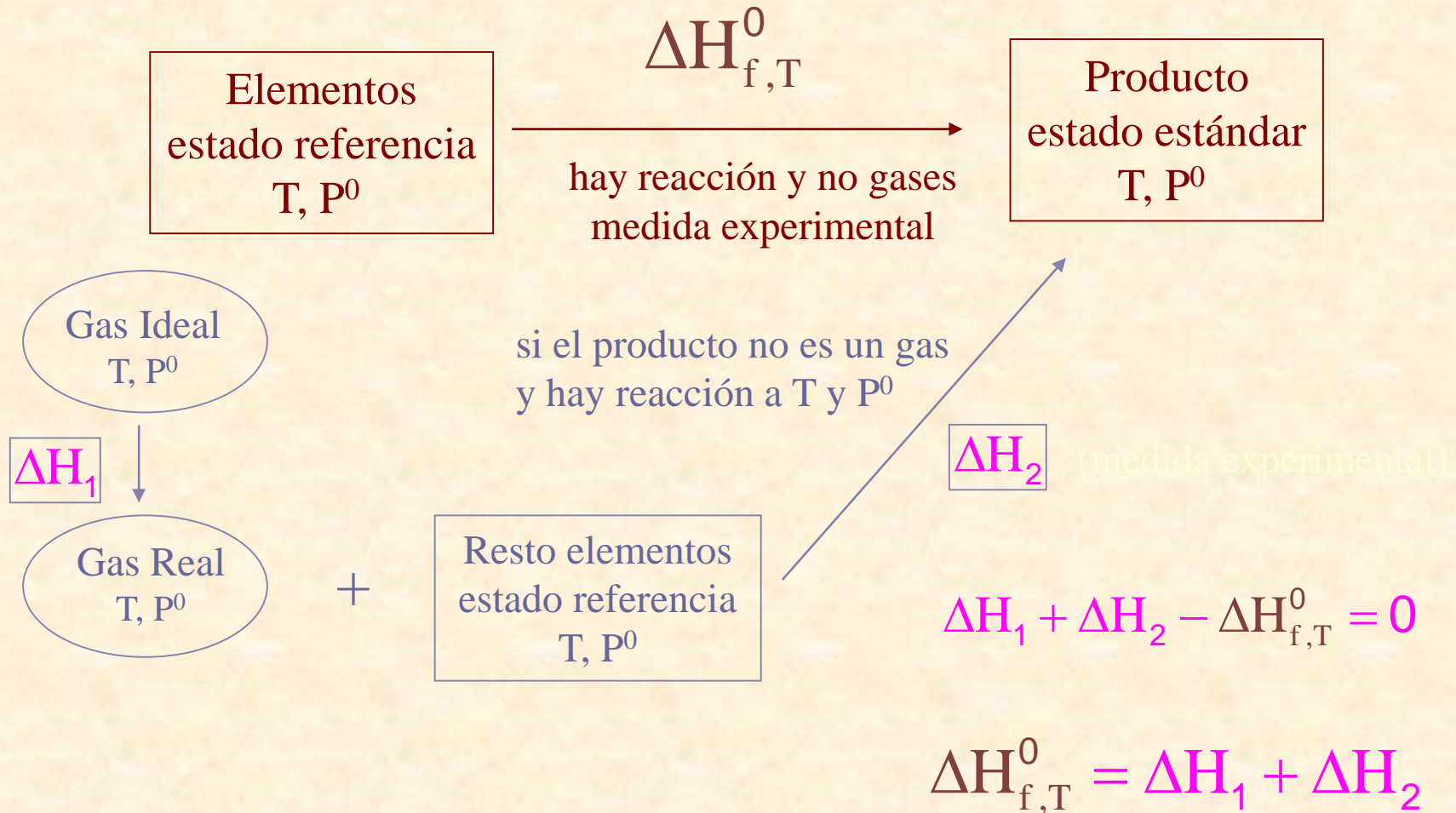
(Unid:  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \Delta G_f^\circ(\text{reac})$$

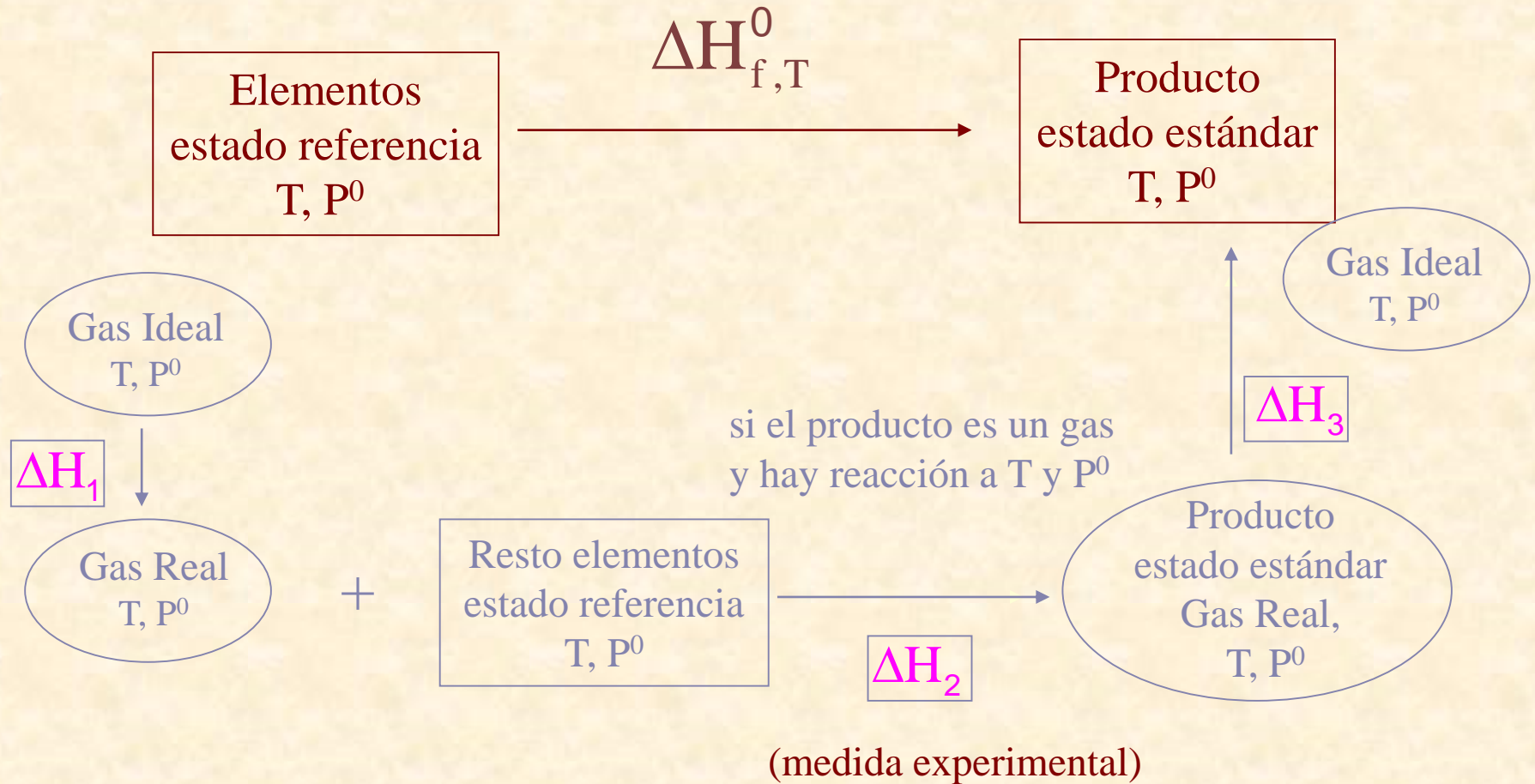
$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_f^\circ \longrightarrow \Delta H^\circ \\ S^\circ \longrightarrow \Delta S^\circ \end{array} \right\} \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



# Medida de la entalpía de formación de un compuesto



# Medida de la entalpía de formación de un compuesto



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_{f,T}^0 = 0$$

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

# Medida de la entalpía de formación de un compuesto



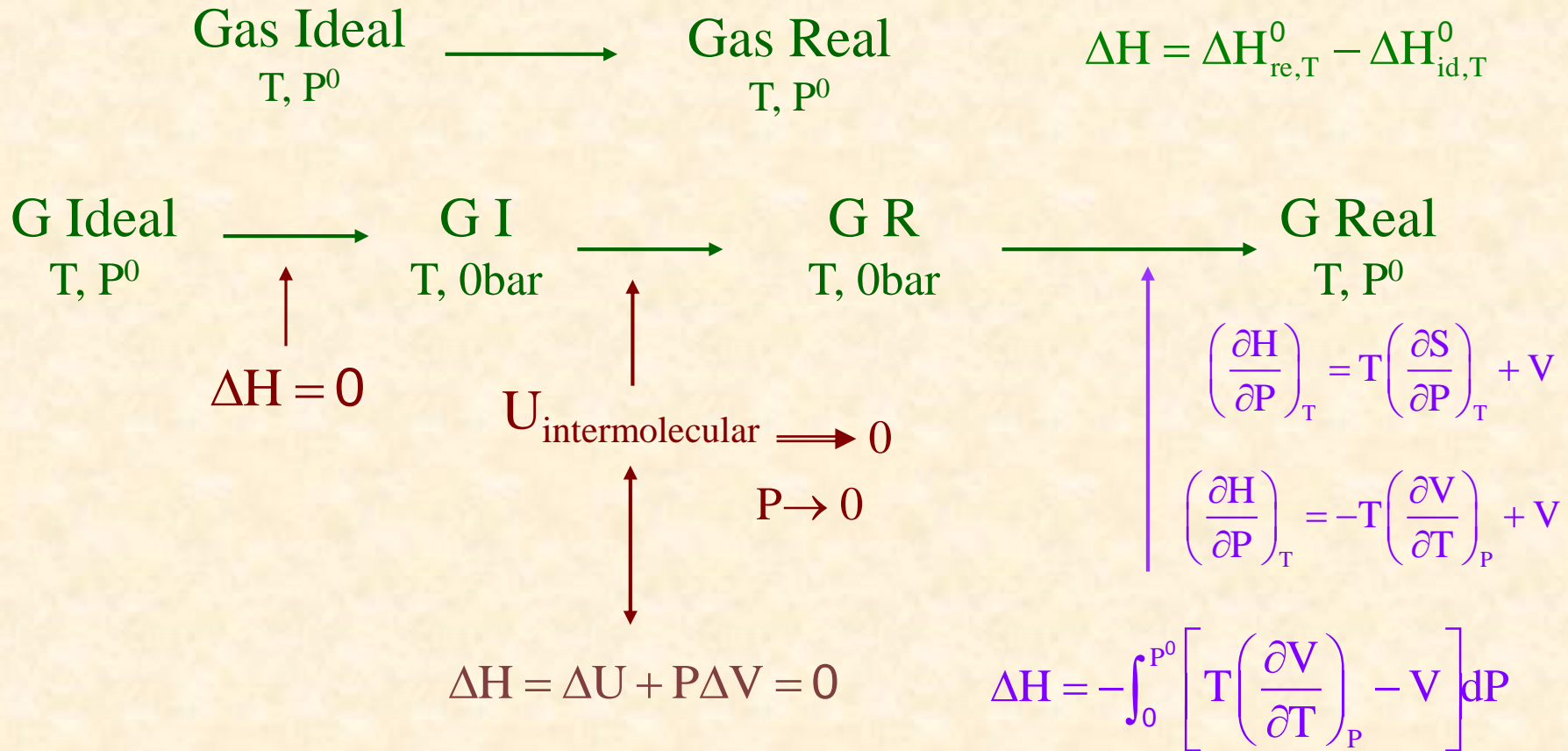
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_{f,T}^0 = 0$$

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$



# Medida de la entalpía de formación de un compuesto

1° Si alguno de los reactivos es Gas, como no existen los GI:  
*(realmente reaccionan Gases Reales)*



# Medida de la entalpía de formación de un compuesto

1° Si alguno de los reactivos es Gas, como no existen los GI,  
(*realmente reaccionan Gases Reales*)



$$\Delta H_1 = -\int_0^{P^0} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP$$

2° Se mide en un calorímetro  $\Delta H$  al mezclar los elementos puros a T y 1bar  $\Delta H_2$  (*entalpía de mezcla*)

3° Como las reacciones no necesariamente ocurren a P=1bar y a la T de interés, se calcula  $\Delta H$  para llevar los reactivos a las condiciones de trabajo  $\Delta H_3 = \int C_p dT + \int (V - TV\alpha) dP$

## Medida de la entalpía de formación de un compuesto

4° En el calorímetro se mide  $\Delta H$  de la reacción de formación del compuesto a partir de los elementos  $\Delta H_4$

5° Se calcula  $\Delta H$  para llevar los productos desde el estado en que se forman a las condiciones de T y  $P^0$

$$\Delta H_5 = \int C_p dT + \int (V - TV\alpha) dP$$

6° Si alguno de los productos es un gas, se calcula  $\Delta H$  para la transformación de Gas Real a Gas Ideal a T y  $P^0$

$$\Delta H_6 = -\int_0^{P^0} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP$$

La entalpía de formación del compuesto

$$\Delta H_{f,T}^0 = \sum \Delta H_i \quad (\text{la principal contribución es } \Delta H_4)$$