

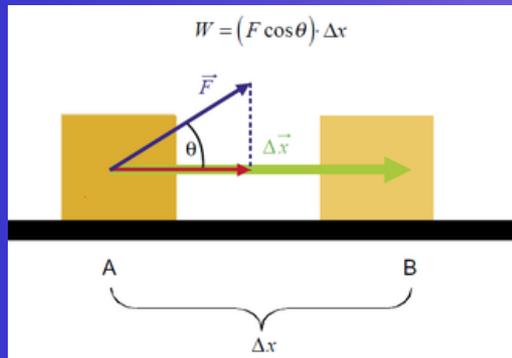
**QUIMICA GENERAL
(Geología)**

TEMA : 4

TERMODINAMICA

Estudio de la transformación de la energía

La ENERGIA es la capacidad de realizar trabajo



$$w = (F \cdot \cos \theta) \cdot \Delta x = F \cdot d$$

TERMOQUIMICA

El cambio ENERGIA que resulta de un proceso

Parte de la Química que estudia los procesos del intercambio energético de un sistema químico con el exterior.

ENERGIA en un SISTEMA QUIMICO

- Cinética
- Potencial
- Radiante
- Térmica
- Química

Unidades de energía más utilizadas



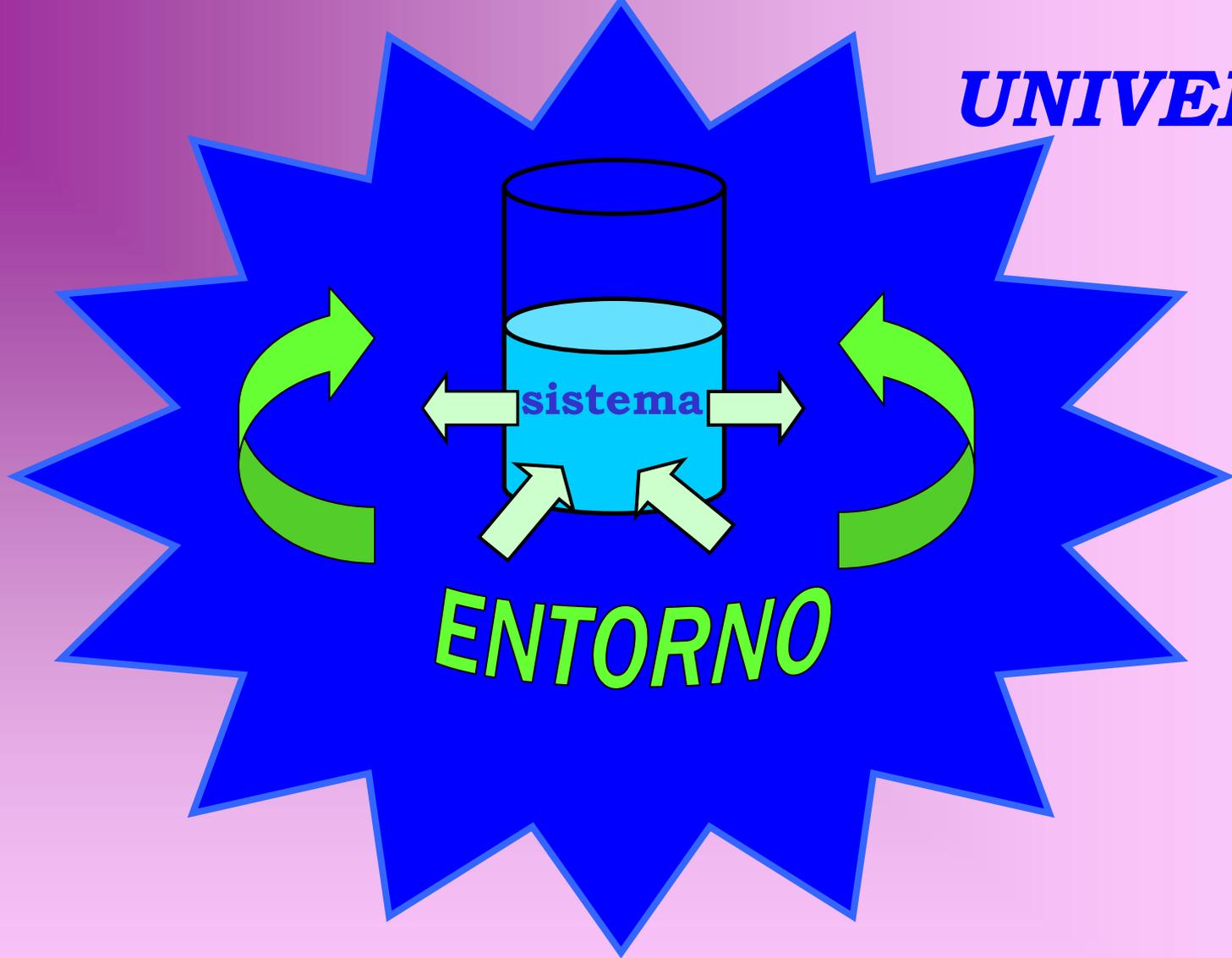
Joule [J] = 1Kg m²/s²



**Caloría [cal]
1 cal = 4,184 J**

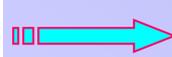
1 caloría [cal] es la energía que se requiere para elevar la temperatura de 1g de agua en 1°C (de 14,5 a 15,5°C)

UNIVERSO



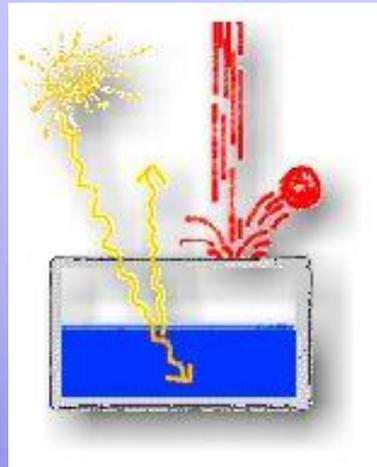
El sistema es la porción específica del universo que interesa estudiar.

TIPO de SISTEMAS



Sistema abierto

Intercambio de materia y energía



Sistema cerrado

Intercambio de energía

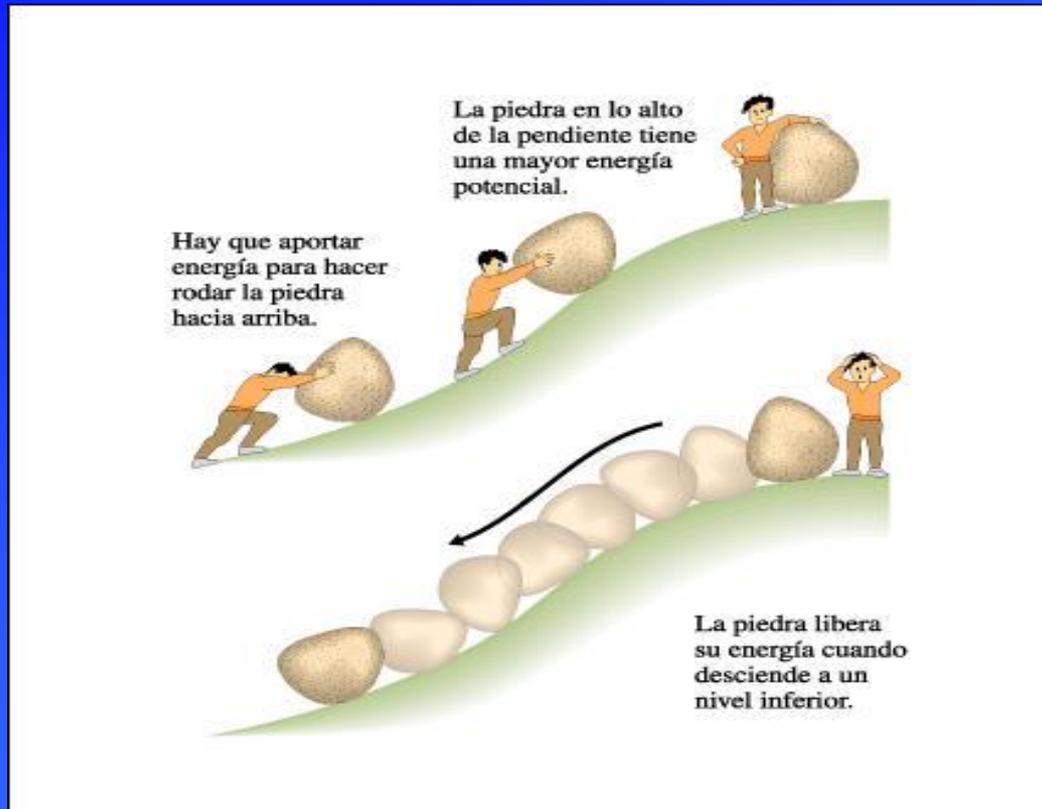


Sistema Aislado

No hay Intercambio

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

De conservación de la energía



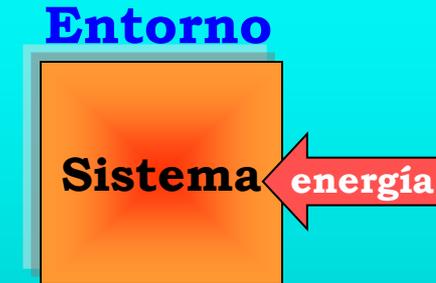
La energía se puede transformar, por ejemplo de cinética a potencial.

La energía se puede transferir de un lugar a otro en forma de calor (q) o de trabajo (w).

La energía se puede convertir de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir

Cambios de Energía Interna (ΔE)

La Energía Interna es la energía total del sistema



$$\Delta E > 0$$

$$E_f > E_i$$

Ganancia de E



$$\Delta E < 0$$

$$E_f < E_i$$

pérdida de E

cambio en la energía interna del sistema

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

Relación entre energía interna, calor y trabajo

$$\Delta E = q + w$$

q = intercambio de calor

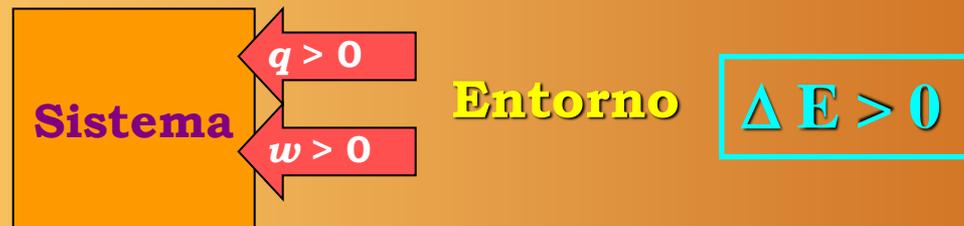
w = trabajo

$q > 0$ el sistema recibe calor
 $q < 0$ el sistema pierde calor

$w > 0$ trabajo realizado sobre el sistema
 $w < 0$ trabajo realizado por el sistema

$q > 0$  Proceso endo térmico

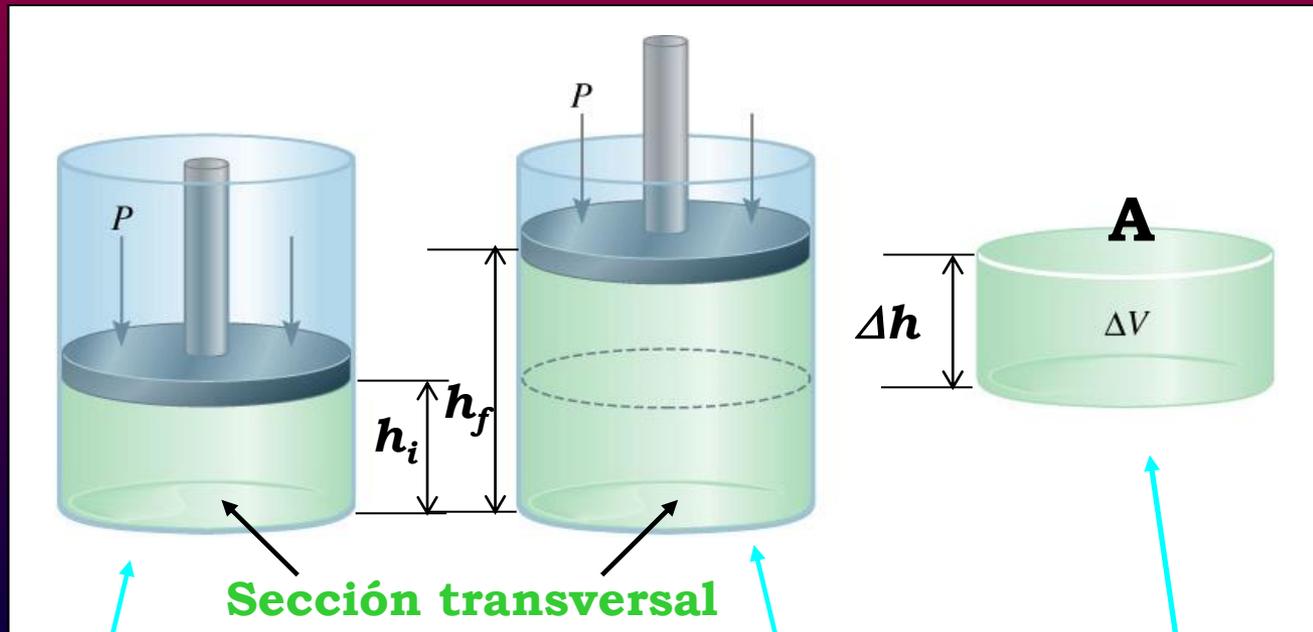
$q < 0$  Proceso exo térmico



TRABAJO P-V

Trabajo mecánico – gases en expansión

$$P = F/A$$



Estado
inicial

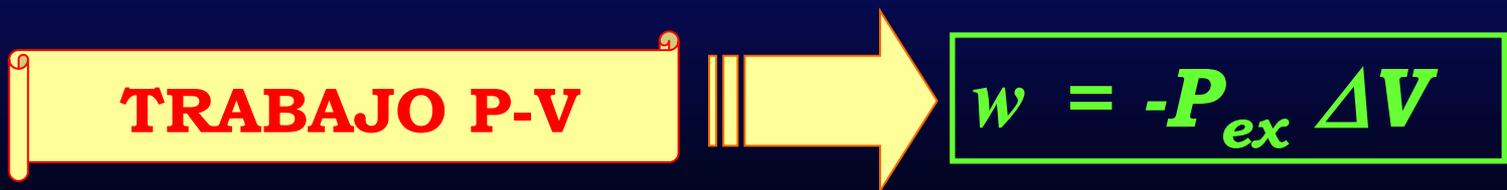
Estado
final

Cambio
de volumen

$$w = F \cdot d \quad \left\{ \begin{array}{l} F = P_{ex} A \\ d = \Delta h \\ \Delta V = A \cdot \Delta h \end{array} \right.$$

$$w = P_{ex} \cdot A \cdot \Delta h$$


$$\Delta V$$



$$\Delta E = q + w$$


$$\Delta E = q - P_{ex} \Delta V$$

Siendo P_{ex} Constante



Si V es constante
 $\Delta V = 0$

$$\Delta E = q = q_v$$



Si V Varía
 $\Delta V \neq 0$


$$q = \Delta E + P_{ex} \Delta V = q_p$$

$$q_p = \Delta H = H_f - H_i \quad \text{ENTALPIA}$$

Para los gases

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

Aplicando la ecuación de los gases

$$PV = nRT$$

Si P y T son constantes

$$P(V_f - V_i) = (n_f - n_i)RT$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

Para sólidos y líquidos

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

En reacciones de sólidos y líquidos prácticamente no se produce variación de volumen.

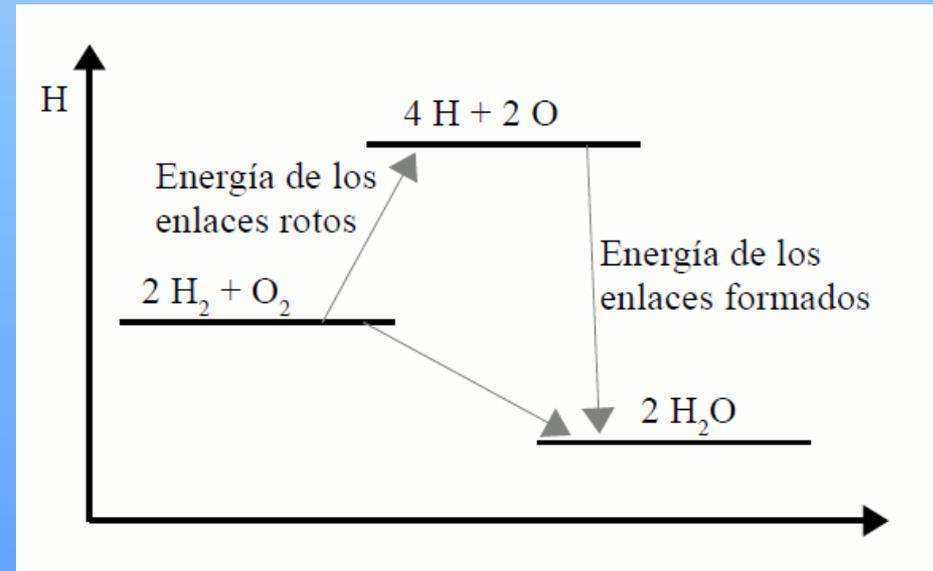
$$\Delta V \cong 0$$

$$q_p \cong q_v$$

$$\Delta H \cong \Delta E$$

FUNCIONES DE ESTADO

- Tienen un valor único para cada estado del sistema.
- Su variación solo depende de las condiciones del estado inicial y final, es independiente de cómo el sistema llega a este punto.



Energía interna, Presión, Volumen, Temperatura, Entalpía
..... SON FUNCIONES DE ESTADO

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

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

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

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

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

Calor (q) y Trabajo (w)

..... NO SON FUNCIONES DE ESTADO
porque son **manifestaciones** del proceso

$$\Delta H$$

Calor absorbido o perdido por el sistema a presión constante



En un sistema químico se denomina “entalpía de reacción” ó “calor de reacción”

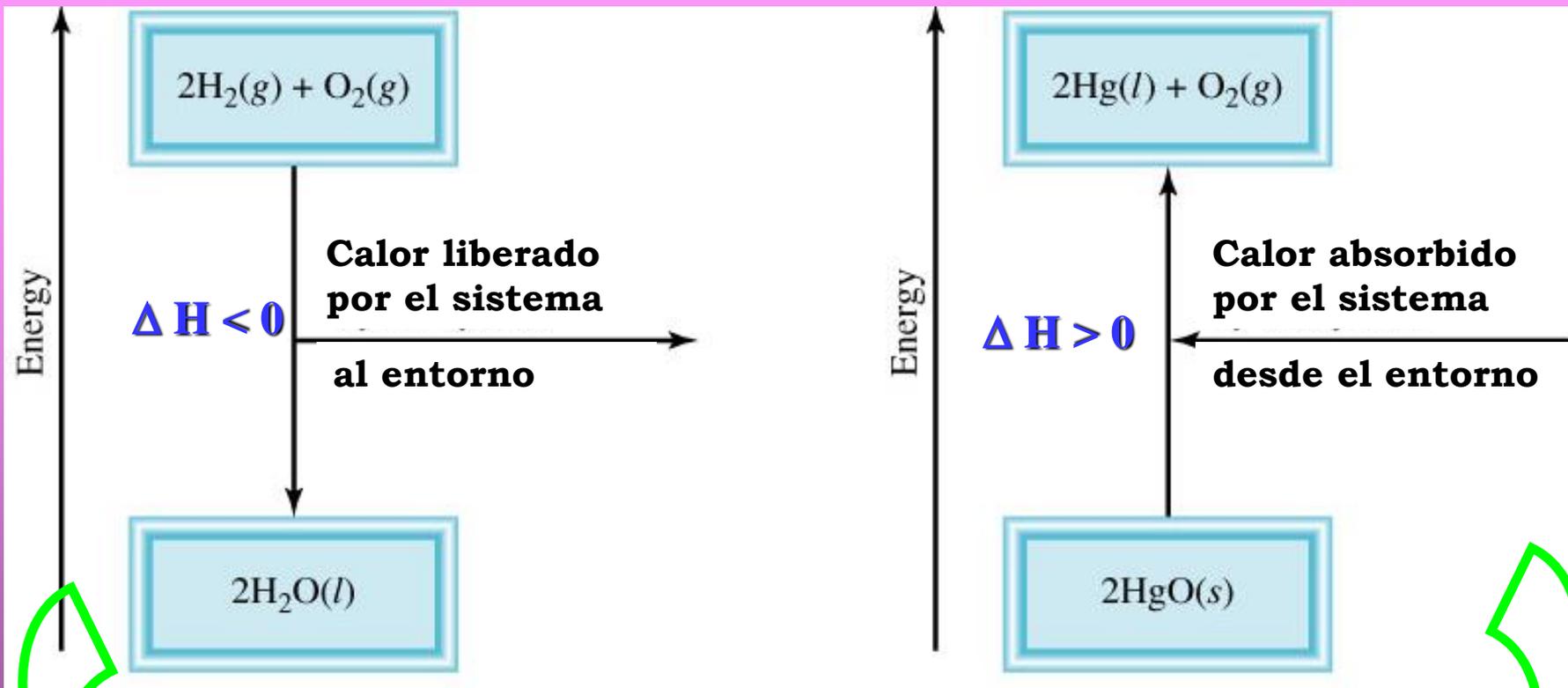


$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

$H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}}$ $\xrightarrow{\Delta H > 0}$ Reacción ENDOtérmica

$H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}}$ $\xrightarrow{\Delta H < 0}$ Reacción EXOtérmica

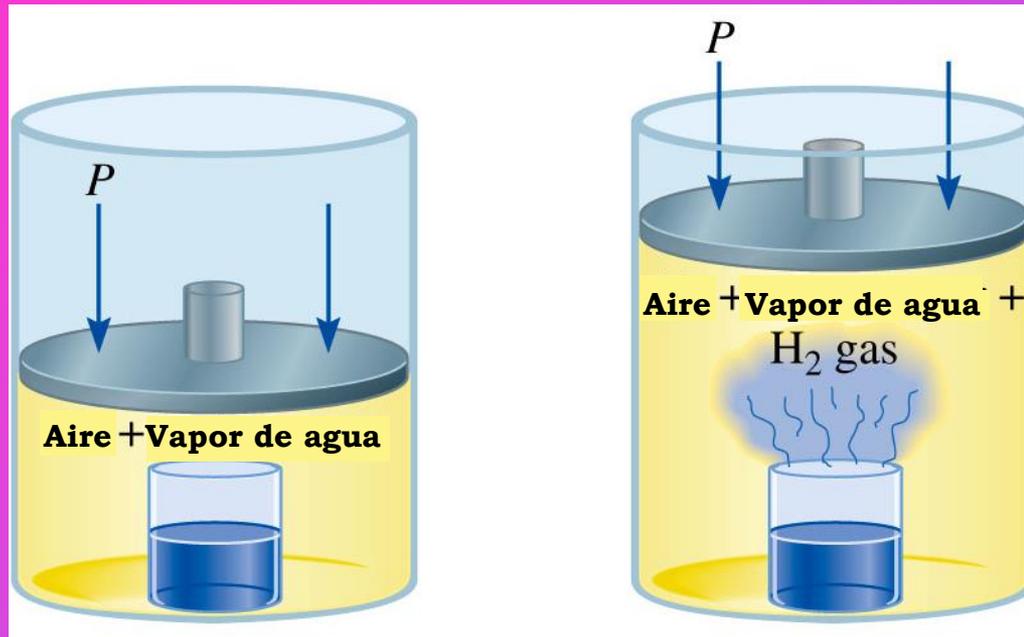
Ejemplos de reacciones termoquímicas



Reacción
EXOtémica

Reacción
ENDOtémica

DIFERENCIA ENTRE ΔE y ΔH



$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V \quad \text{a } T = 25^\circ\text{C} \text{ y } P = 1 \text{ atm, } 1 \text{ mol H}_2 = 24,5 \text{ L}$$

$$P\Delta V = 1 \text{ atm} \cdot 24,5 \text{ L} = 2,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta E = -367,5 \text{ kJ/mol} - 2,5 \text{ kJ/mol} = -370,0 \text{ kJ/mol}$$

DIFERENCIA ENTRE ΔE y ΔH



$$\Delta H = -367,5 \text{ kJ/mol}$$

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

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\text{Como } \Delta n = 12 - 12 = 0$$

$$\Delta E = \Delta H$$

CALORIMETRIA

Es la medición experimental del flujo de calor (variación de entalpía) durante una reacción.}

El dispositivo que se usa para medir el flujo de calor se llama calorímetro

Se necesita conocer la capacidad calorífica

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

La capacidad calorífica es la energía requerida para elevar la temperatura de una masa dada, en 1°C

$$C \longrightarrow J / ^\circ C$$

La capacidad calorífica es una propiedad extensiva

Capacidad calorífica
específica

$$C_s = \frac{C}{m}$$

$$C_s \longrightarrow J / ^\circ C \text{ g}$$

Capacidad calorífica
molar

$$C_m = \frac{C}{n}$$

$$C_m \longrightarrow J / ^\circ C \text{ mol}$$

Calor específico de algunas sustancias comunes

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

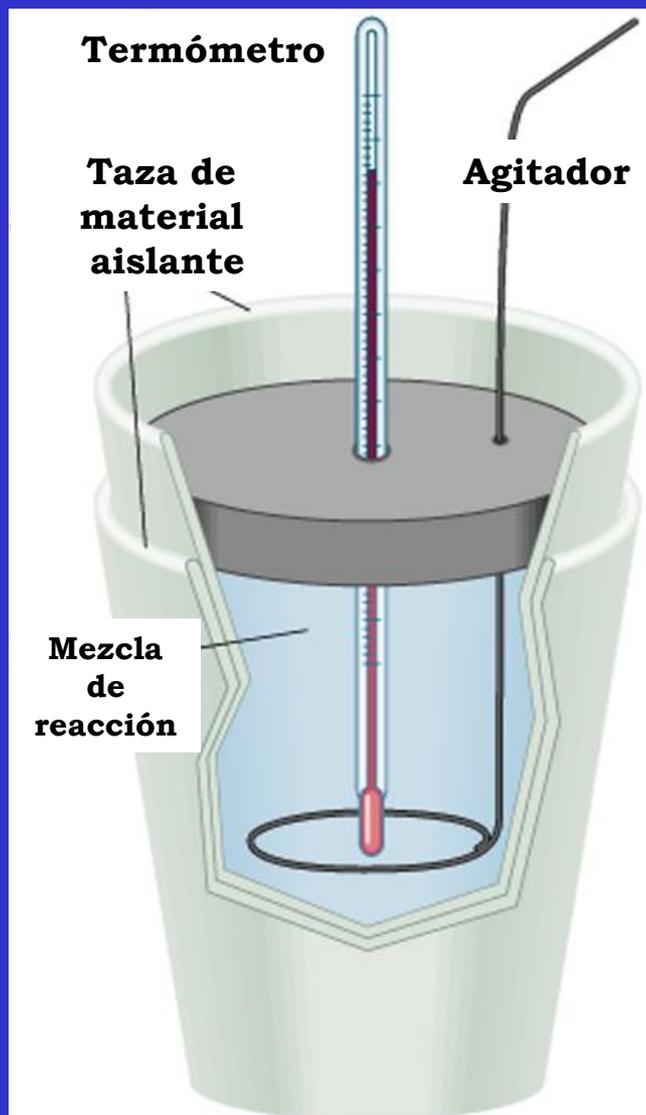
sustancia	Calor específico (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (graphite)	0.720
C (diamond)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H ₂ O	4.184
C ₂ H ₅ OH (ethanol)	2.46

$$q = C \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta T = T_f - T_i$$

$$C = m C_s$$

$$q = m C_s \Delta T$$

Calorímetro a presión constante



$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \cdot \Delta T \approx 0$$

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{solvente}} + q_{\text{reacción}}$$

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

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

$$q_{\text{solvente}} = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

$$q_{\text{reacción}} = - (q_{\text{solvente}})$$

Reacción a P constante

$$\Delta H = q_{\text{reacción}}$$

¡No sale ni entra calor!

Ejemplo

Si se mezclan 50 mL de AgNO_3 0,100 M y 50 mL de HCl 0,100 M en un calorímetro a presión constante, la temperatura de la mezcla aumenta de 22,30 a 23,11 °C. El aumento de temperatura se debe a la siguiente reacción:



Calcular ΔH de la reacción, considerando que la densidad del agua es de 1,00 g/cm³ y su calor específico de 4,18 J/g °C.

$$\Delta H = q_{\text{reacción}} \quad \longrightarrow \quad q_{\text{reacción}} = - q_{\text{agua}}$$
$$\left. \begin{array}{l} q_{\text{agua}} = m \cdot C_s \cdot \Delta T \\ q_{\text{cal}} \approx 0 \end{array} \right\} q_{\text{reacción}} = - (m C_s \Delta T)$$

$$q_{\text{reacción}} = - (m C_s \Delta T)$$

$$\delta = \frac{m}{V} \longrightarrow m = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} 100 \text{cm}^3 = 100 \text{g}$$

$$q_{\text{reacción}} = - [100 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C} \cdot (23,11 - 22,30)^\circ\text{C}]$$

$$q_{\text{reacción}} = - 338,58 \text{ J}$$

$$\Delta H = -338,58 \text{ J}$$

CARACTERÍSTICAS DE LA ENTALPIA DE REACCIÓN

- El cambio de entalpía (ΔH) es una propiedad *extensiva*



- El cambio de entalpía (ΔH) de una reacción es igual en magnitud pero de signo opuesto al ΔH de la reacción inversa



- El ΔH de una reacción depende del estado (líquido, sólido o gaseoso) de los reactivos y los productos.



ENTALPIA ESTANDAR DE FORMACION

Es el intercambio de calor (ΔH) que se produce cuando se forma **un mol** de un determinado compuesto a partir de los elementos que lo componen, en condiciones estándar ($P = 1\text{atm}$ y $T=25^\circ\text{C}$).

También se conoce como
CALOR ESTANDAR DE FORMACION



El calor estándar de formación de los **elementos** en su ***forma más estable*** , es igual a CERO (0)

Entalpía estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a 25°C

Sustancia	ΔH (kJ/mol)	Sustancia	ΔH (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O ₄ (g)	9.66
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O(g)	81.56
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-271.6	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	ZnO(s)	-348.0
H ₂ O(l)	-285.8		

EJEMPLO



$$\Delta H_f^\circ \text{C}_{(\text{grafito})} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{(\text{reacción})} = - 393,5 \text{ kJ/mol} = \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g})$$

¿Cuál es el calor liberado en la combustión de un mol de propano?



$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = ??$$

Cómo es posible obtener este valor de ΔH ??

Experimentalmente

**Utilizando un
CALORIMETRO**

**Aplicando la ley
de HESS**

**Se calcula
utilizando
entalpías de
formación
estándar (ΔH_f^0)**

Ley de HESS

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



RECORDAR: La entalpía es una función de estado. No importa el camino tomado, solo los estados inicial y final.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

En general



$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{f}} (\text{productos}) - \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{f}} (\text{reactivos})$$



De tablas: $\Delta H_f^0 \text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})} = -103,9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = -285,8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^0 \text{CO}_{2(\text{g})} = -393,5 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum n \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum n \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = [3 \text{ mol} (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 4 \text{ mol} (-285,8 \text{ kJ/mol})]$$

$$- [1 \text{ mol} (-103,9 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol} (0 \text{ kJ/mol})] = -2219,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_{\text{combustión}} = -2219,8 \text{ kJ/mol}$$

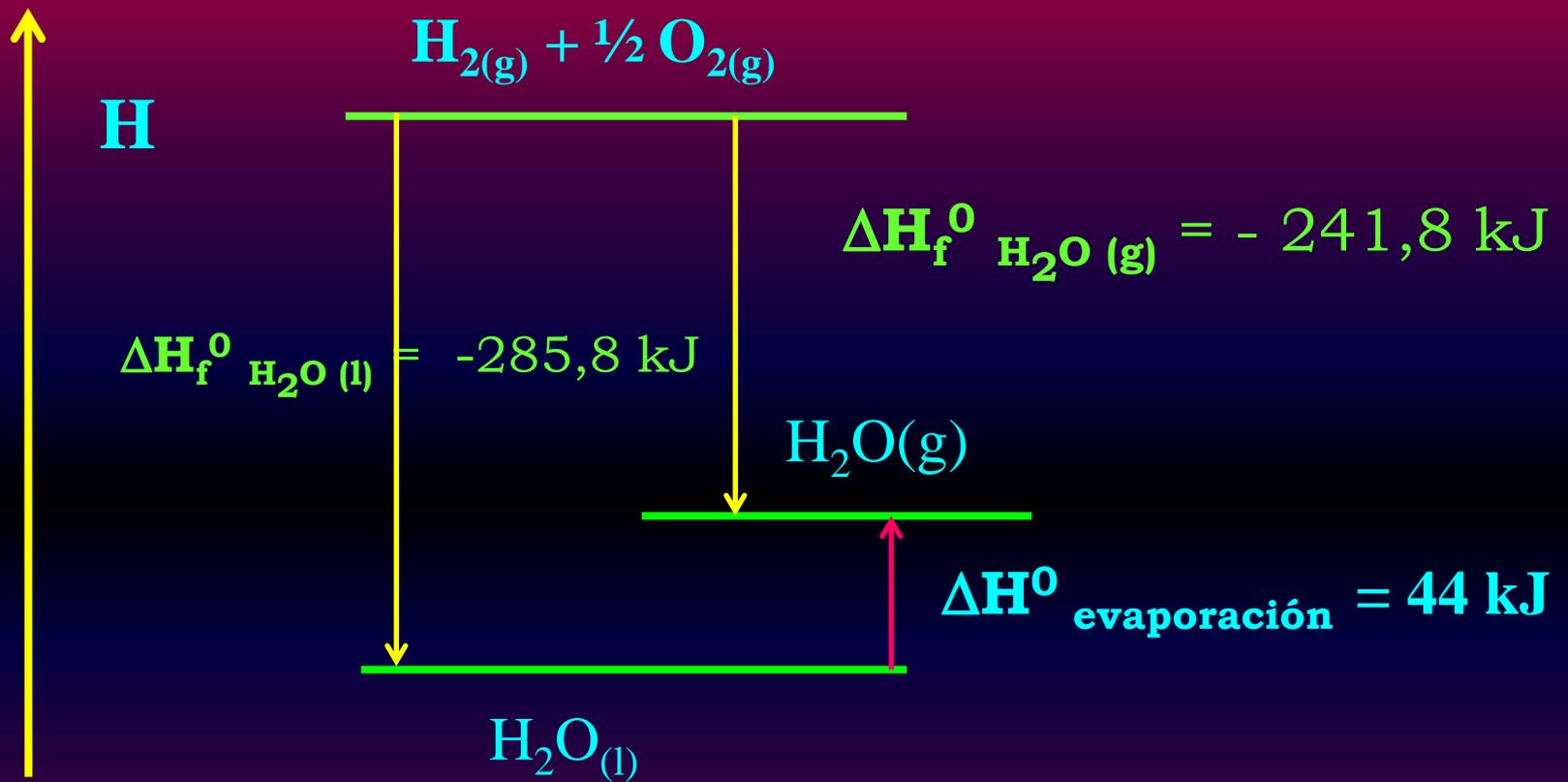
¿Cual es el calor de evaporación del agua?



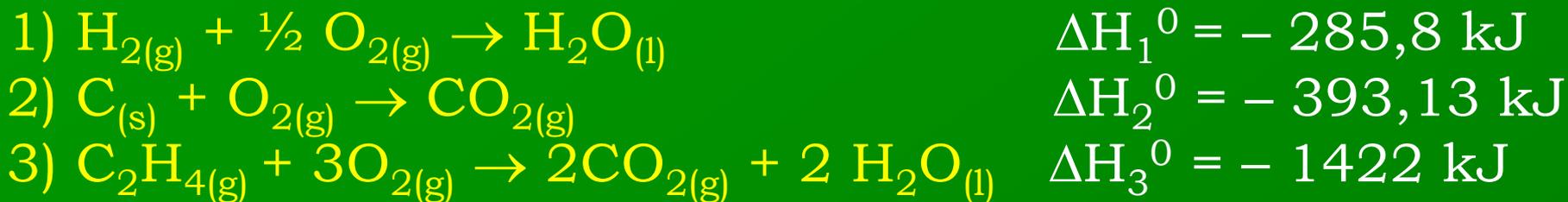
$$\begin{aligned}\Delta\text{H}^0_{\text{evaporación}} &= \Delta\text{H}_f^0 \text{H}_2\text{O}_{(g)} - \Delta\text{H}_f^0 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \\ &= -241,8 \text{ kJ} - (-285,8 \text{ kJ}) = \mathbf{44 \text{ kJ}}\end{aligned}$$



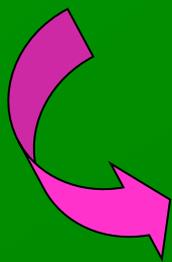
Según la ley de Hess:



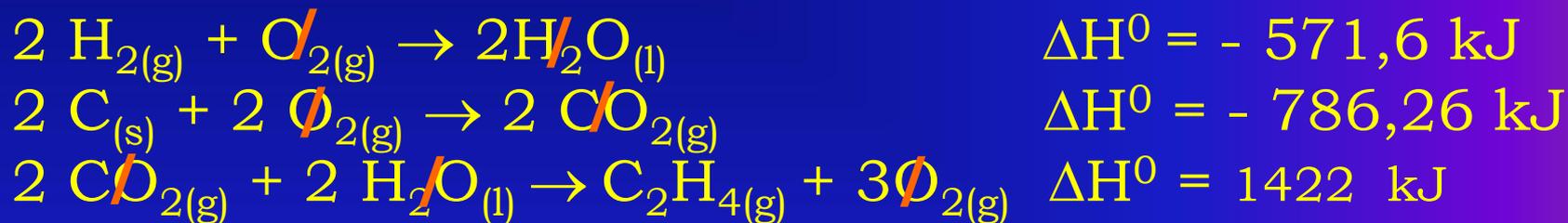
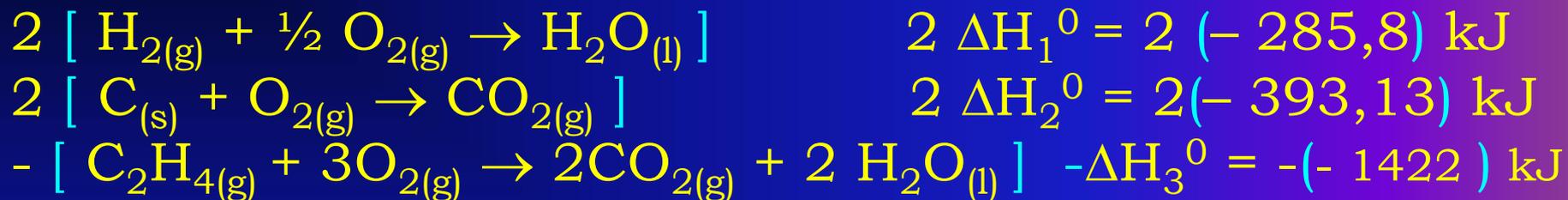
Ejemplo Determinar ΔH_f^0 del eteno (C_2H_4) a partir de los calores de reacción de las siguientes reacciones químicas:



Reacción de formación



$\Delta H_f^0 \text{ C}_2\text{H}_4 = \text{se puede expresar como } 2 \cdot (2) + 2 \cdot (1) - (3)$



$$\Delta H_f^0 \text{ C}_2\text{H}_4 = (-571,6) \text{ kJ} + (-786,26) \text{ kJ} + 1422 \text{ kJ} = 64,14 \text{ KJ}$$

Reacción ENDOTérmica