

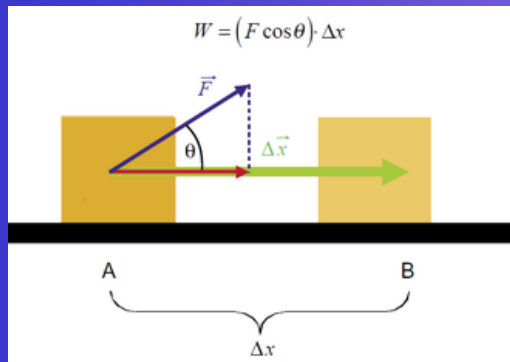
**QUIMICA GENERAL  
(Geología)**

**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



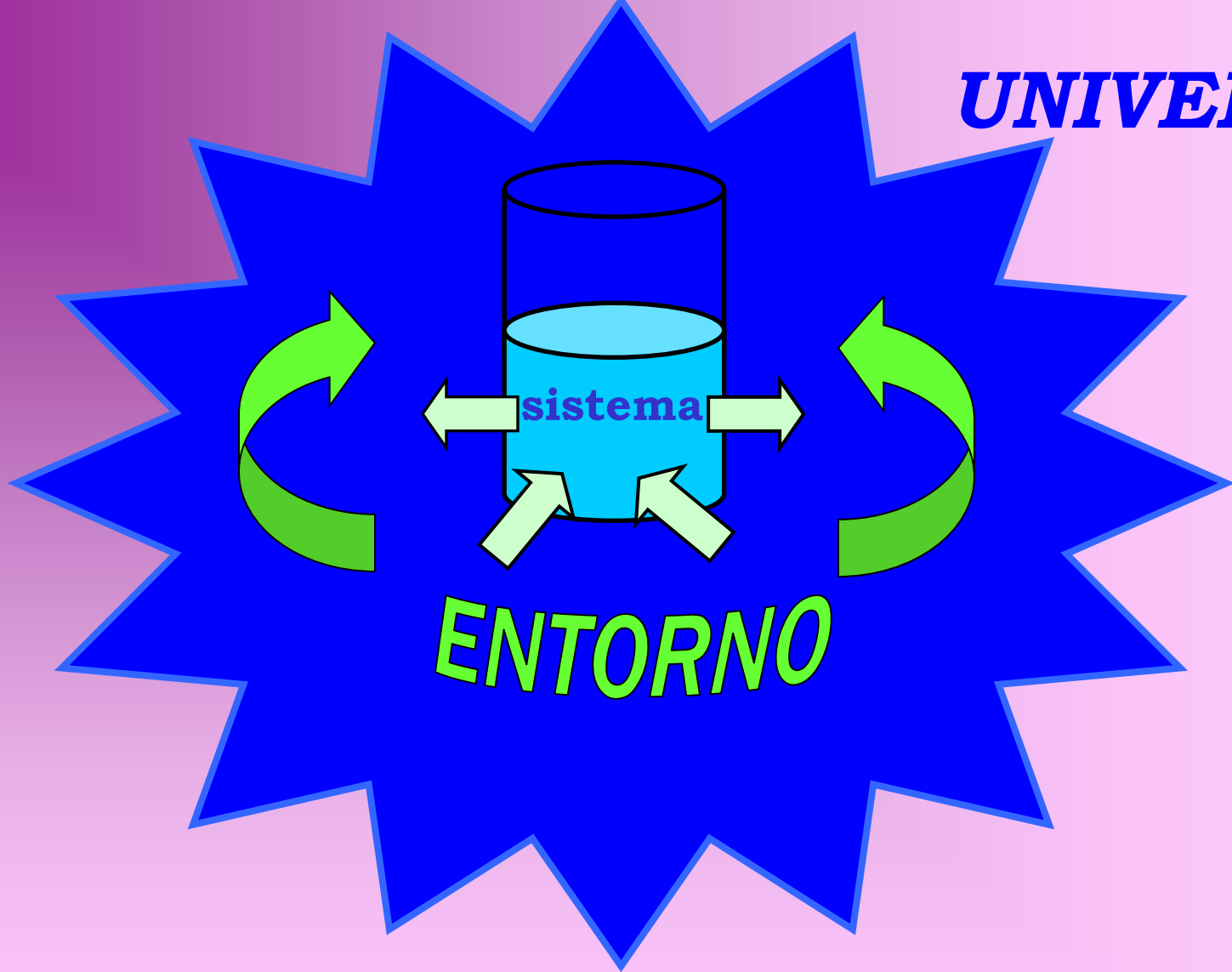
**Joule [J] = 1Kg m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>**



**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**



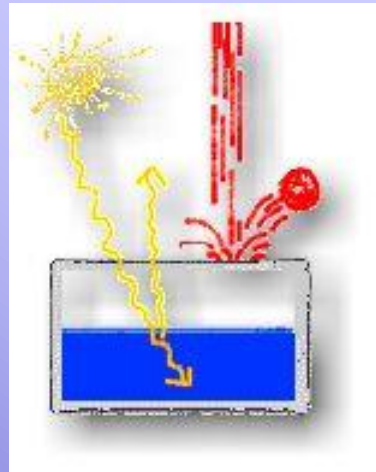
*El sistema es la porción específica del universo que interesa estudiar.*

# TIPO de SISTEMAS



**Sistema abierto**

Intercambio de materia y energía



**Sistema cerrado**

Intercambio de energía

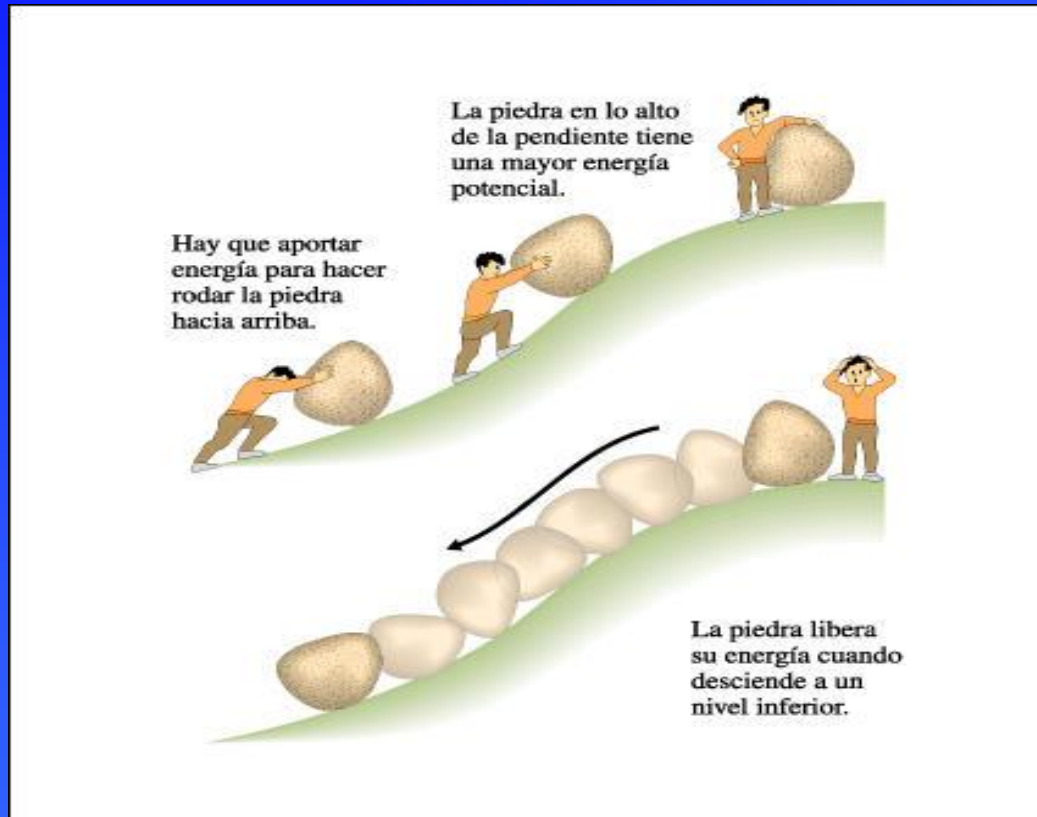


**Sistema Aislado**

No hay Intercambio

# PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

## De conservación de la energía



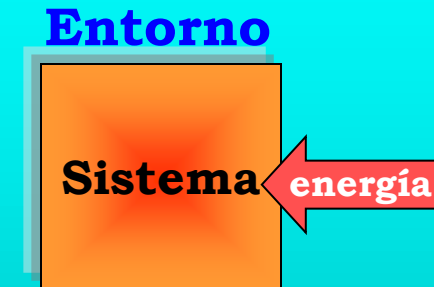
*La energía se puede transformar, por ejemplo de cinética a potencial.*

*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 ( $\Delta E$ )

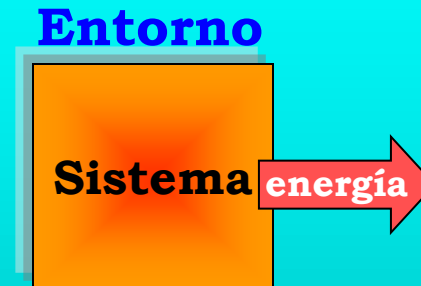
La Energía Interna es la energía total del sistema



$$\Delta E > 0$$

$$E_f > E_i$$

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

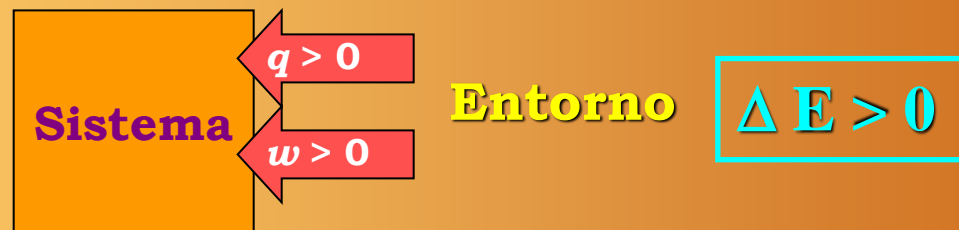
$w$  = trabajo

$q > 0$  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

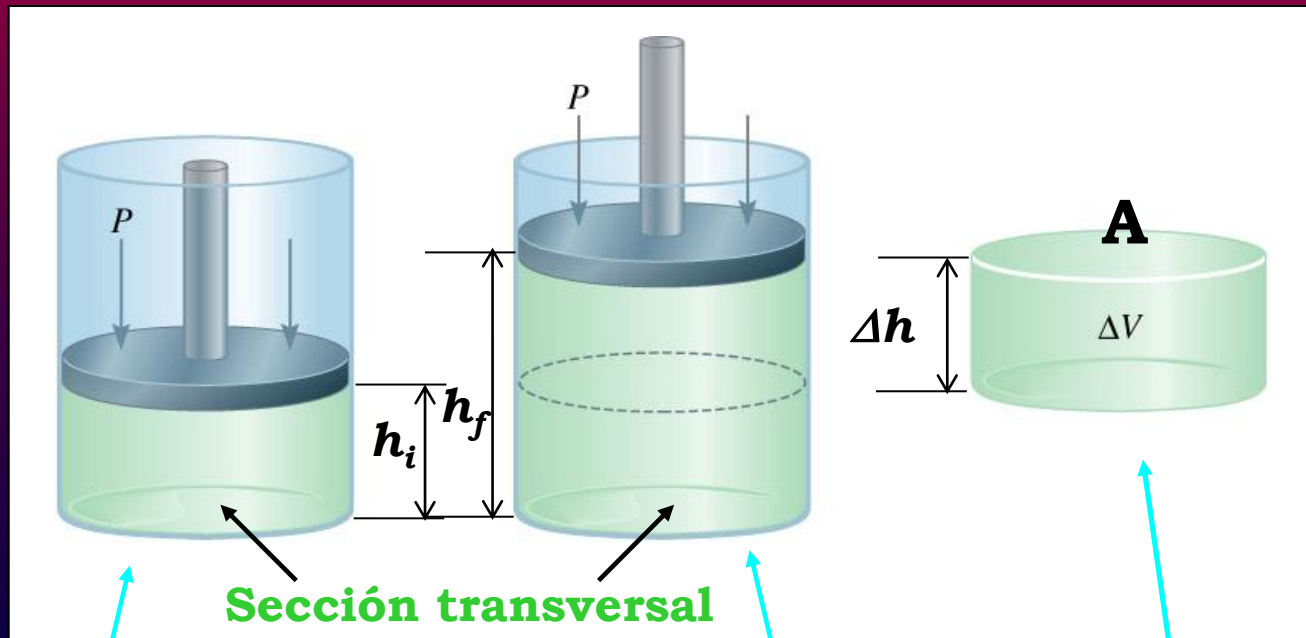




# TRABAJO P-V

## Trabajo mecánico – gases en expansión

$$P = F/A$$



Sección transversal

Cambio de volumen

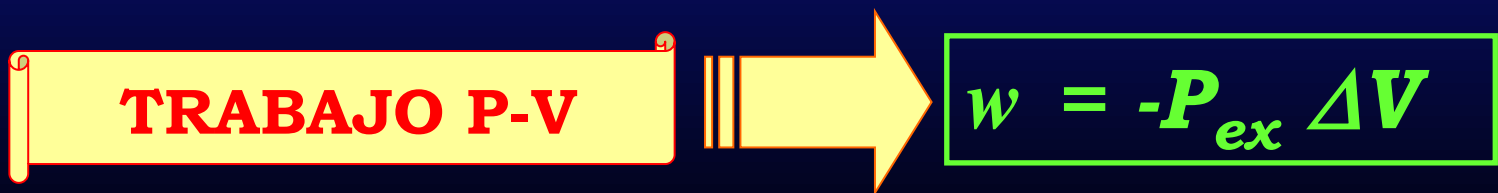
Estado inicial

Estado final

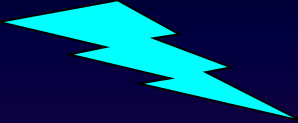
$$w = F \cdot d \quad \left\{ \begin{array}{l} F = P_{ex} A \\ d = \Delta h \\ \Delta V = A \cdot \Delta h \end{array} \right.$$

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

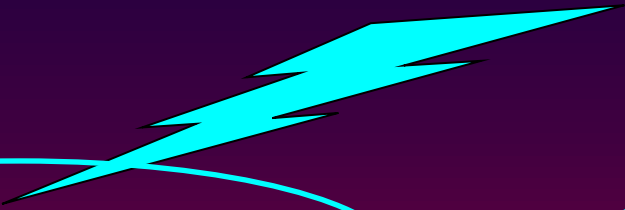

$$\Delta V$$



$$\Delta E = q + w$$



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

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**

$$P (V_f - V_i) = (n_f - n_i) R T$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n R T$$

# Para sólidos y líquidos

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

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

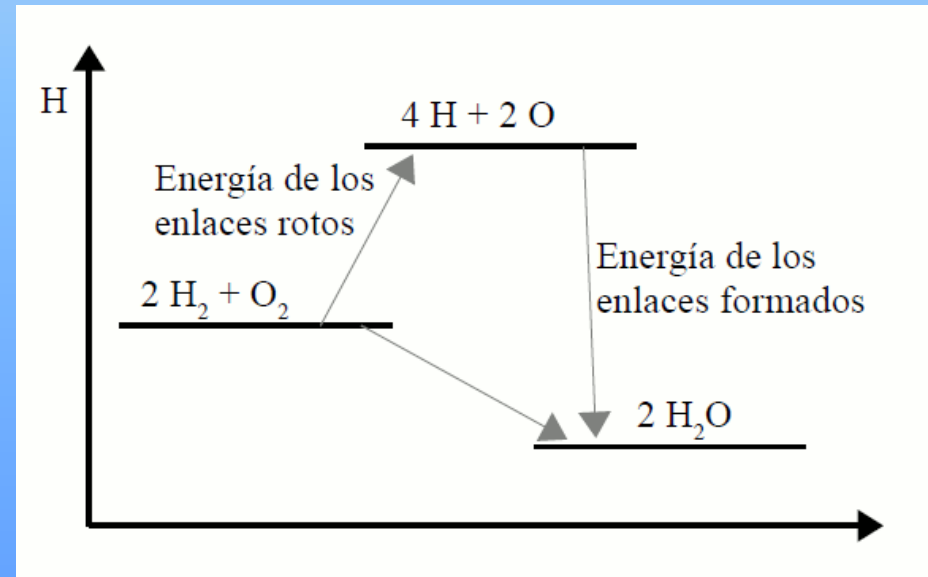
$$\Delta V \cong 0$$

$$q_p \cong q_v$$

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

# 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”



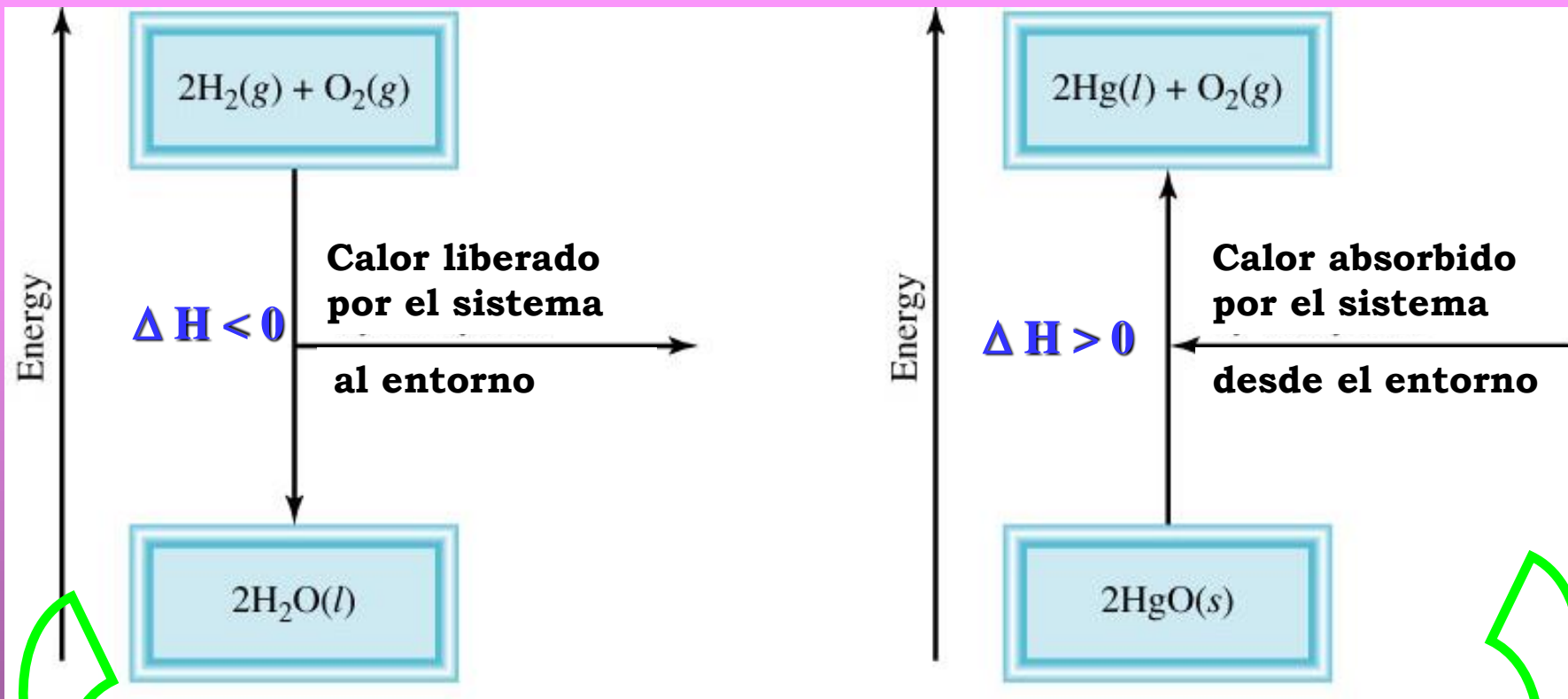
$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

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

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



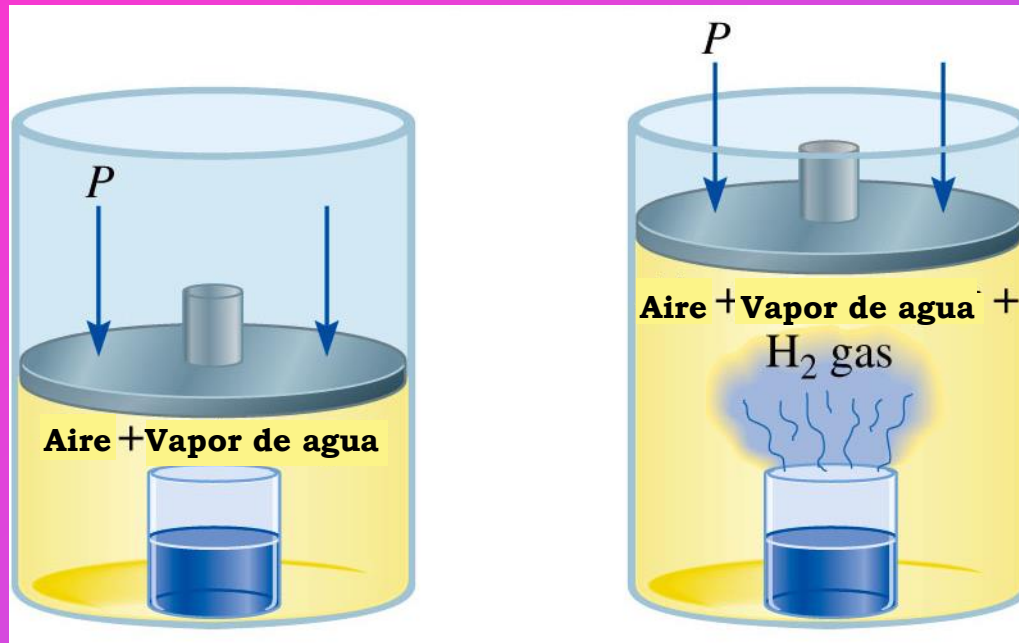
# Ejemplos de reacciones termoquímicas



**Reacción  
EXOtérmica**

**Reacción  
ENDOtérmica**

# DIFERENCIA ENTRE $\Delta E$ y $\Delta H$



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

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

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

## DIFERENCIA ENTRE $\Delta E$ y $\Delta H$



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

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

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

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

$$\Delta E = \Delta H$$

# 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

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

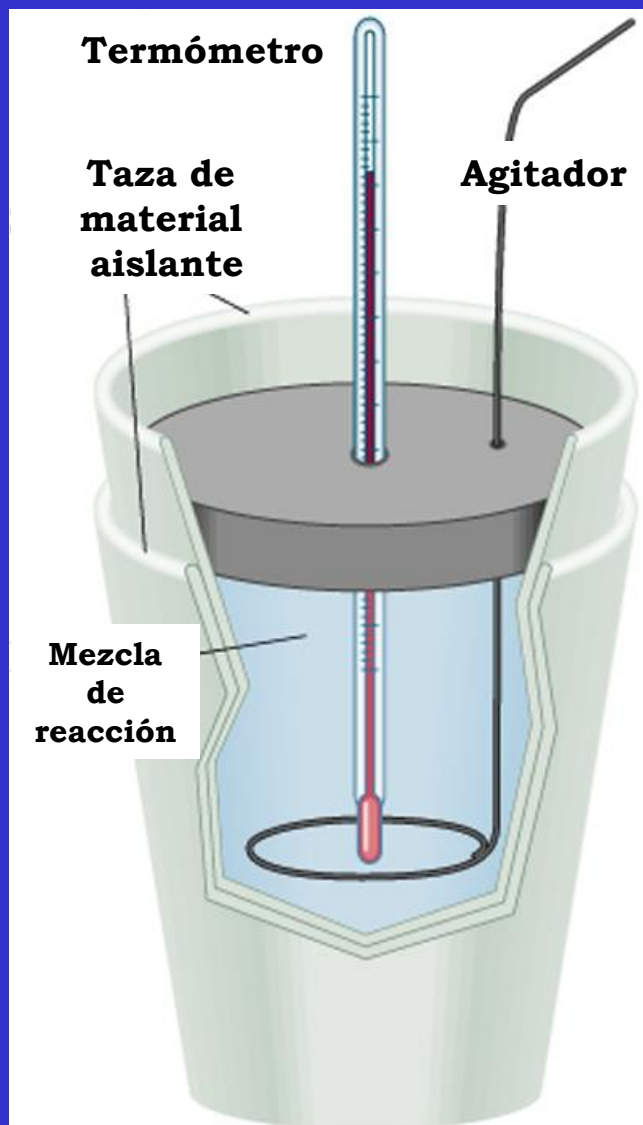
sustancia	Calor específico (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (graphite)	0.720
C (diamond)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H <sub>2</sub> O	4.184
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ethanol)	2.46

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

$$C = m C_s$$

$$q = m C_s \Delta T$$

# 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  $\text{AgNO}_3$  0,100 M y 50 mL de  $\text{HCl}$  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  $\Delta H$  de la reacción, considerando que la densidad del agua es de 1,00 g/cm<sup>3</sup> y su calor específico de 4,18 J/g °C.

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



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

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

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

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

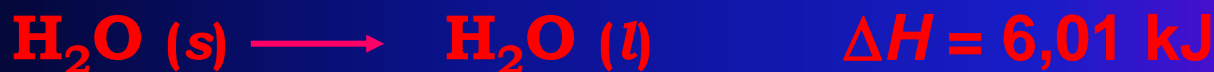
$$\Delta H = -338,58 \text{ J}$$

# CARACTERÍSTICAS DE LA ENTALPIA DE REACCIÓN

- El cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) es una propiedad *extensiva*



- El cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) de una reacción es igual en magnitud pero de signo opuesto al  $\Delta H$  de la reacción inversa



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

**Experimentalmente**


**Utilizando un  
CALORIMETRO**

**Aplicando la ley  
de HESS**

**Se calcula  
utilizando  
entalpías de  
formación  
estándar ( $\Delta H_f^0$ )**

# 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.



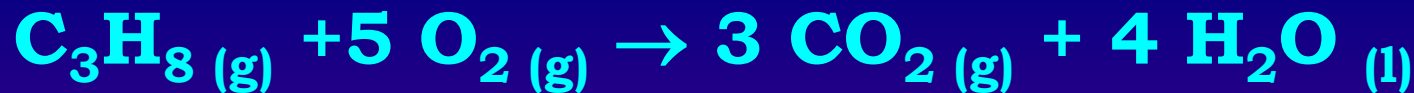
**RECORDAR:** La entalpía es una función de estado. No importa el camino tomado, solo los estados inicial y final.

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

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

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

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

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

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

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

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



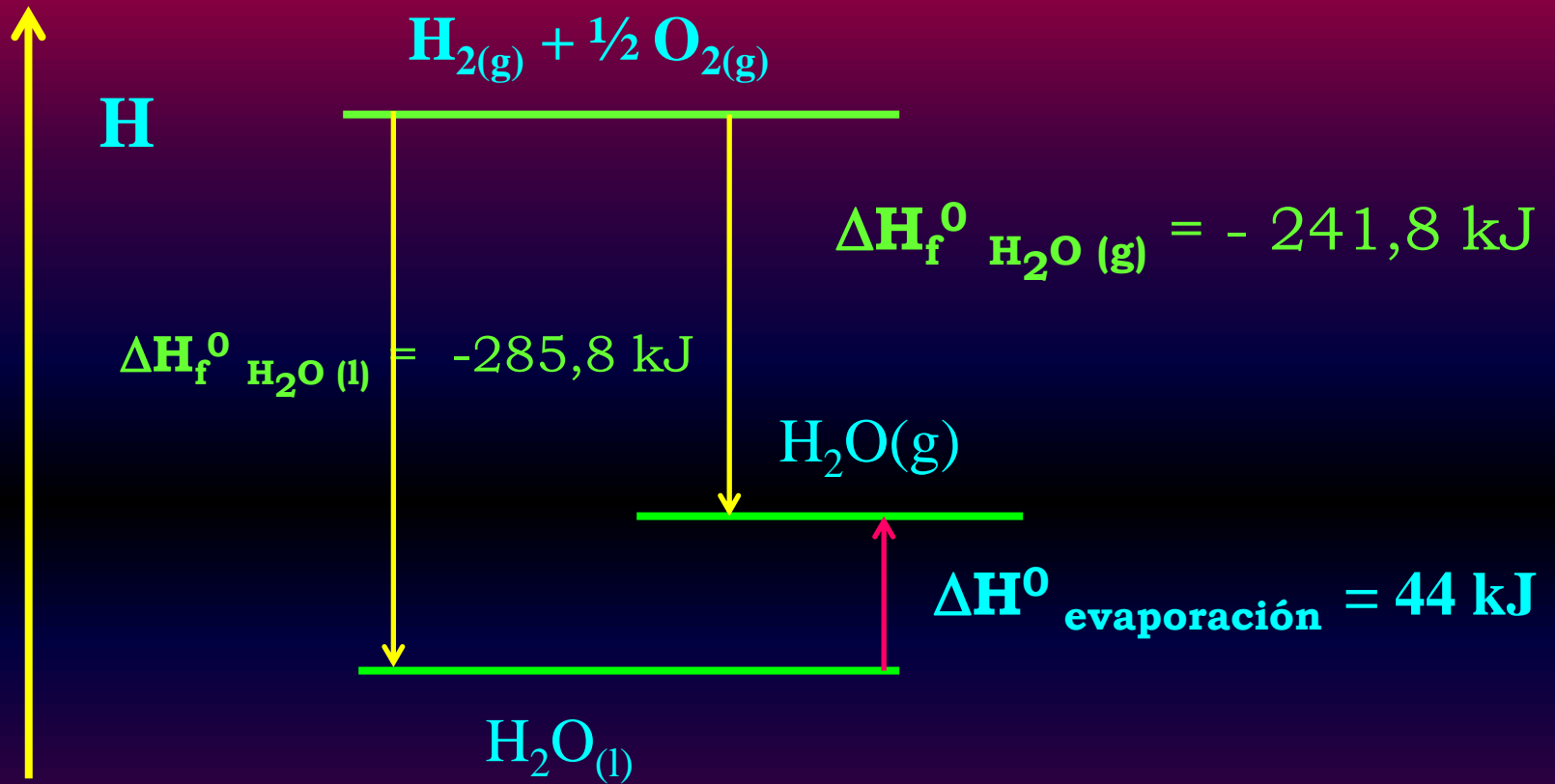
# ¿Cual es el calor de evaporación del agua?



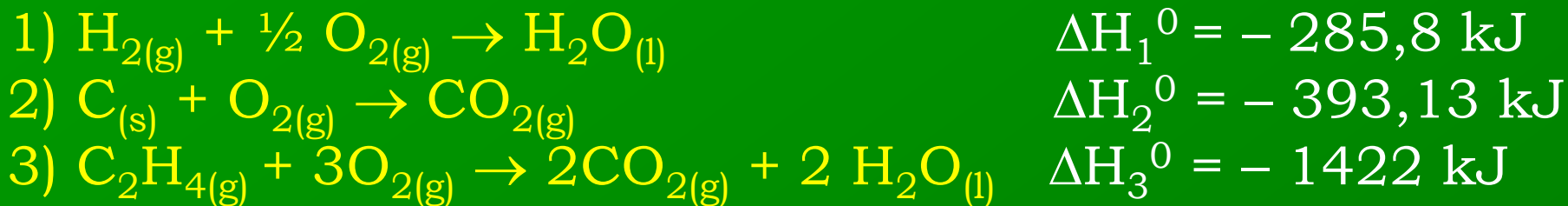
$$\begin{aligned}\Delta\text{H}^0_{\text{evaporación}} &= \Delta\text{H}_f^0 \text{H}_2\text{O}_{(g)} - \Delta\text{H}_f^0 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \\ &= -241,8 \text{ kJ} - (-285,8 \text{ kJ}) = \mathbf{44 \text{ kJ}}\end{aligned}$$



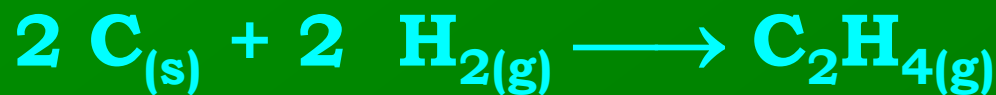
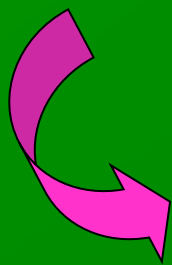
# Según la ley de Hess:



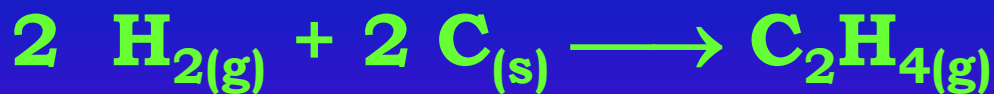
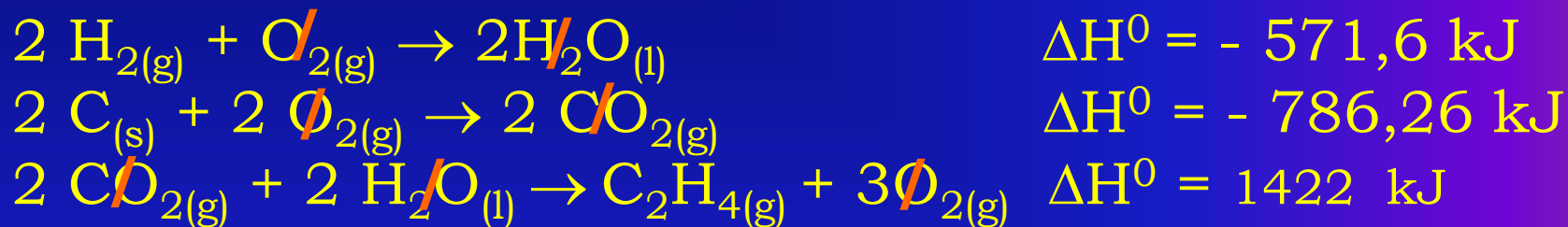
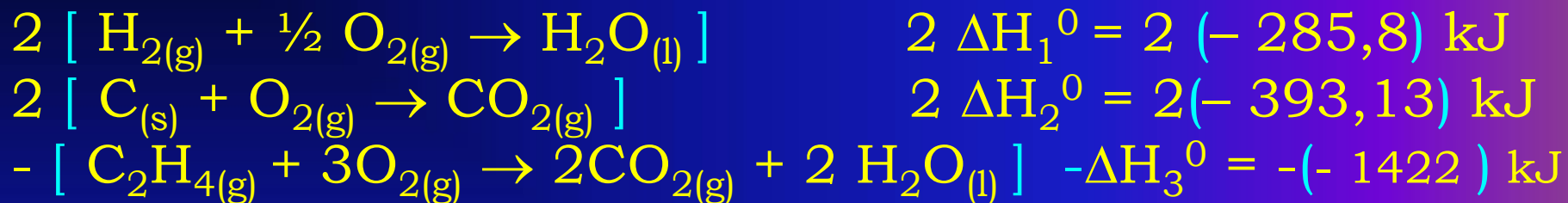
**Ejemplo** Determinar  $\Delta H_f^0$  del eteno ( $C_2H_4$ ) a partir de los calores de reacción de las siguientes reacciones químicas:



**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**