



Tema 3. Fundamentos de Termodinámica.

Tema 3C: Termoquímica.

Javier Izquierdo Pérez

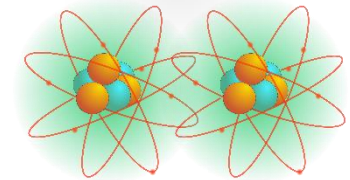
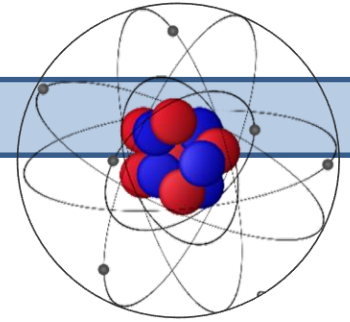
Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Bibliografía relevante:

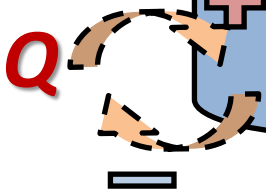
1. SANZ PEDRERO, P. Fisicoquímica para Farmacia y Biología, Ediciones Científicas y Técnicas, Barcelona (España), 1992.
2. CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, USA, 1983

Termoquímica

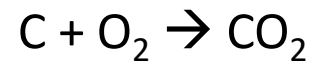


Aplicación del
Primer
Principio

$$\Delta U = Q - W$$



A reacciones químicas



- ¿Cuánto calor se transfiere por la reacción?
- ¿Parte de esa energía puede realizar un trabajo?

Índice del tema 3C

1. Calor de reacción
2. Reacciones y entalpías de formación
3. Ley de Hess y Ley de Lavoisier
4. Determinación de entalpías de reacción
5. Relación entre ΔH y ΔU .

1. Calor de reacción

- Para estudiar termodinámicamente las transferencias de energía en una reacción química, podemos analizar:
 - Cambios de energía interna (ΔU , igual al calor a volumen constante)
 - Cambios de entalpía (ΔH , igual al calor a presión constante)
- Estos cambios de energía deben cuantificarse por su efecto en la **temperatura** del sistema. Ello implica que sólo puede haber transferencia de calor en el interior del sistema (un *termo* o *calorímetro*)
- Habitualmente es más fácil experimentar con una reacción química a **presión constante**, que en condiciones de **volumen constante**.



Condiciones de presión constante:

- Frontera del sistema móvil o abierta.
- Aplicable si la frontera cerrada no es perfecta.
- Sometido a presión atmosférica o ambiente.

El **calor** cuantificado se relaciona directamente con el cambio de **entalpía** aunque con reacciones en disolución $\Delta U \approx \Delta H$



Condiciones de volumen constante:

- Sistema con frontera cerrada e inmóvil.
- Como la frontera también debe ser adiabática, el sistema se considera **aislado**.

Tema 3C. Termoquímica.

1. Calor de reacción

presión constante

Condiciones de presión constante:

- Frontera del sistema móvil o abierta.
- Aplicable si la frontera cerrada no es perfecta.
- Sometido a presión atmosférica o ambiente

El **calor** cuantificado se relaciona directamente con el cambio de **entalpía** aunque con reacciones en disolución $\Delta U \approx \Delta H$

ΔH será negativo (**exotérmica**) o positivo **reacción endotérmica**

El calor liberado se cuantifica conociendo la capacidad calorífica (por gramo o por mol)

$$Q_p = m \cdot C_p (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) + \text{corrección}$$

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



Ejemplo: Práctica 2: **Determinación de la entalpía de reacción entre en Zn y el CuSO₄**

El termo no tiene un cierre perfecto, con lo que la presión es prácticamente igual a la atmosférica

Se medía Q_p de la reacción: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
...y con eso conocíamos:

$$\Delta H^\circ = Q_p = (H_{\text{Zn}^{2+}} + H_{\text{Cu}}) - (H_{\text{Cu}^{2+}} + H_{\text{Zn}})$$



Tema 3C. Termoquímica.

2. Reacciones y entalpías de formación

Reacciones de formación

➤ C(grafito) + O ₂ (g)	→ CO ₂ (g)	$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ kJ/mol}$
➤ C(grafito) + ½ O ₂ (g) + N ₂ (g) + 2 H ₂ (g)	→ CON ₂ H ₄ (s)	$\Delta H_f^0(\text{CON}_2\text{H}_4) = -333,2 \text{ kJ/mol}$
➤ ½ O ₂ (g) + ½ N ₂ (g)	→ NO(g)	$\Delta H_f^0(\text{NO}) = 90,25 \text{ kJ/mol}$
➤ Cu(s)	→ Cu ²⁺ (aq)	$\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})) = 64,33 \text{ kJ/mol}$
➤ ½ H ₂ (g) + ½ Br ₂ (l)	→ HBr(g)	$\Delta H_f^0(\text{HBr}) = -36,38 \text{ kJ/mol}$

REACTIVOS

- Siempre son elementos sin combinar (salvo consigo mismos)
- En el estado en que se encuentran en la naturaleza (formando redes cristalinas o formando moléculas)

El producto es siempre **un mol** del compuesto al que se refiere la reacción y la entalpía

$X(g) \rightarrow$ gas a temperatura ambiente
 $X(l) \rightarrow$ líquido a temperatura ambiente
 $X(s) \rightarrow$ sólido a temperatura ambiente
 $X(aq) \rightarrow$ disuelto en agua

Tema 3C. Termoquímica.

2. Reacciones y entalpías de formación

¿Cómo se encuentran los elementos de la Tabla Periódica sin combinar en la naturaleza?

Todos los demás se encuentran en la naturaleza como redes cristalinas sólidas y se representan como $X(s)$

Elements shown in the diagram:

- $H_2(g)$
- $N_2(g)$, $O_2(g)$, $F_2(g)$
- $P_4(s)$, $S_8(s)$, $Cl_2(g)$
- $Br_2(l)$
- $I_2(s)$
- $Hg(l)$
- Noble gases: $He(g)$, $Ne(g)$, $Ar(g)$, $Kr(g)$, $Xe(g)$, $Rn(g)$

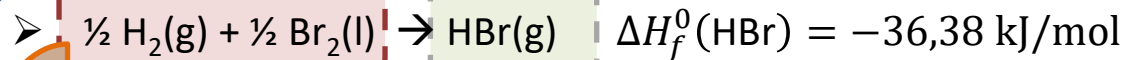
En el estado en que se encuentran en la naturaleza (formando redes cristalinas o formando moléculas)

$X(g) \rightarrow$ gas a temperatura ambiente
 $X(l) \rightarrow$ líquido a temperatura ambiente
 $X(s) \rightarrow$ sólido a temperatura ambiente



2. Reacciones y entalpías de formación

Reacciones de formación



La entalpía de formación del CO_2 es la entalpía de la reacción en la que se forma un mol de CO_2 a partir de $\text{O}_2(\text{g})$ y **carbono en forma de grafito**

- El carbono no se encuentra como diamante en las condiciones ambientales de La Tierra salvo que haya sufrido una transformación

La entalpía de formación del HBr es la entalpía de la reacción en la que se forma un mol de HBr a partir de H_2 gaseoso y **bromo líquido**

- El bromo, Br_2 , se encuentra en estado líquido en las condiciones ambientales de La Tierra

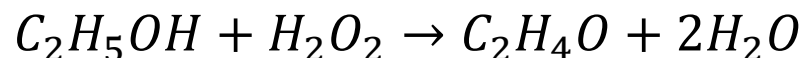
Interés de ΔH_f

- A partir de las entalpías de formación puede determinarse el **calor de reacción de cualquier proceso químico**
- Las entalpías de formación de muchos compuestos son conocidas y se incluyen en los como anexos de libros académicos

Tema 3C. Termoquímica.

3. Ley de Hess y Ley de Lavoisier

En presencia de peróxido de hidrógeno H_2O_2 , la enzima catalasa es capaz de metabolizar la oxidación del etanol a acetaldehído:

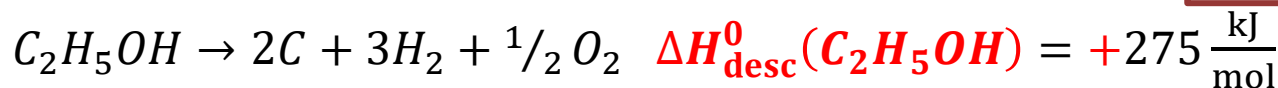
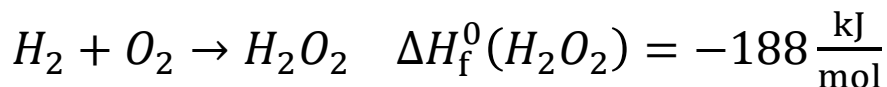


Es posible determinar el calor a presión constante conociendo las entalpías de formación de las especies que intervienen

$$\Delta H_f^0(C_2H_5OH) = -275 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad ; \quad \Delta H_f^0(C_2H_4O) = -194 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f^0(H_2O_2) = -188 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad ; \quad \Delta H_f^0(H_2O) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Formar H_2O_2 probablemente tendrá el efecto energético contrario a descomponer H_2O_2



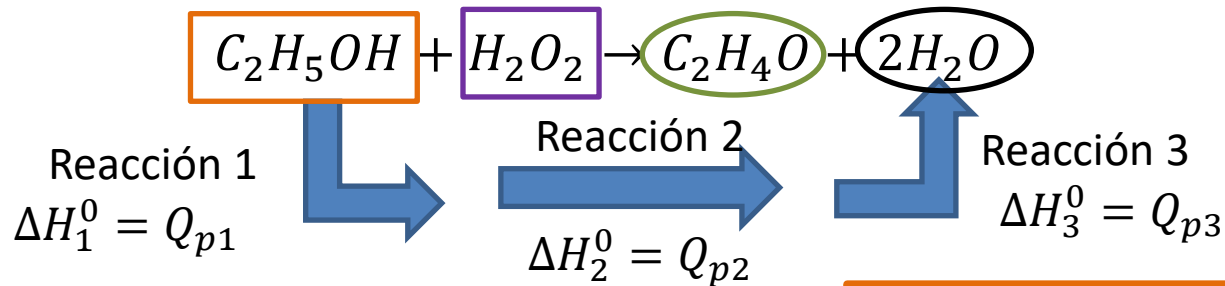
Ley de Lavoisier-Laplace

La reacción en sentido opuesto tiene la misma ΔH con signo contrario

Tema 3C. Termoquímica.

3. Ley de Hess y Ley de Lavoisier

Si la reacción transcurre en varias etapas



Ley de Hess

Para cualquier transformación química, el calor de reacción total transferido es independiente de si la transformación ocurre en una o varias reacciones

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$$

Etapa 1: descomposición del etanol:



$$\Delta H_{desc}^0(C_2H_5OH) = 275 \frac{kJ}{mol}$$

Etapa 2: descomposición del peróxido de hidrógeno:



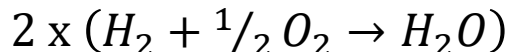
$$\Delta H_{desc}^0(H_2O_2) = 188 \frac{kJ}{mol}$$

Etapa 3: formación del acetaldehído:

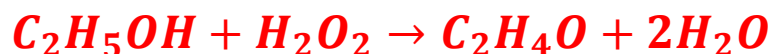


$$\Delta H_f^0(C_2H_4O) = -194 \frac{kJ}{mol}$$

Etapa 4: formación de dos moles de agua:



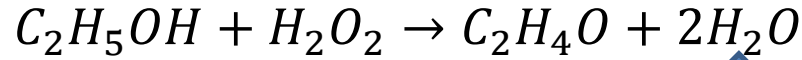
$$2 \times \Delta H_f^0(H_2O) = 2 \cdot (-286) \frac{kJ}{mol}$$



$$\Delta H_r^0 = -303 \text{ kJ/mol}$$

Tema 3C. Termoquímica.

4. Determinación de entalpías de reacción



Etapla 1: descomposición del etanol:



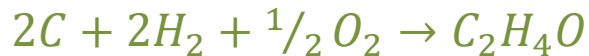
$$\Delta H_{\text{desc}}^0(C_2H_5OH) = 275 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etapla 2: descomposición del peróxido de hidrógeno:



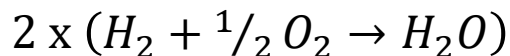
$$\Delta H_{\text{desc}}^0(H_2O_2) = 188 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etapla 3: formación del acetaldehído:



$$\Delta H_f^0(C_2H_4O) = -194 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etapla 4: formación de dos moles de agua:



$$2 \times \Delta H_f^0(H_2O) = 2 \cdot (-286) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H_r^0 = -303 \text{ kJ/mol}$$

Para cualquier reacción, en general:

$$\Delta H_r^0 = \sum (\eta \cdot \Delta H_f^0(\text{productos})) - \sum (\eta \cdot \Delta H_f^0(\text{reactivos}))$$

Se multiplican por su
coeficiente estequiométrico

Tema 3C. Termoquímica.

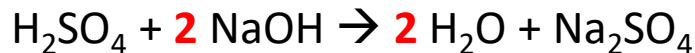
4. Determinación de entalpías de reacción

Para cualquier reacción, en general:

$$\Delta H_r^0 = \sum (\eta \cdot \Delta H_f^0(\text{productos})) - \sum (\eta \cdot \Delta H_f^0(\text{reactivos}))$$

Se multiplican por su
coeficiente estequiométrico

Determinar la entalpía de reacción ácido-base entre el ácido sulfúrico y el hidróxido sódico:



Datos:

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = -814 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0(\text{NaOH}) = -426 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ/mol}$$

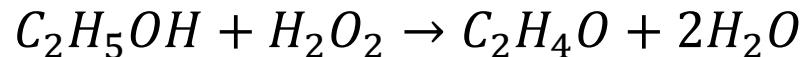
$$\Delta H_f^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = -1387 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^0 = \left(\mathbf{2} \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) \right) - \left(\mathbf{2} \cdot \Delta H_f^0(\text{NaOH}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{SO}_4) \right)$$

$$\Delta H_r^0 = (2 \cdot (-286) + (-1387)) - (2 \cdot (-426) + (-814)) \text{ kJ/mol}$$

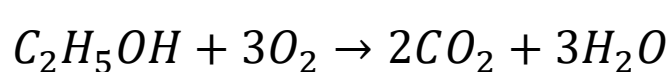
Tema 3C. Termoquímica.

4. Determinación de entalpías de reacción

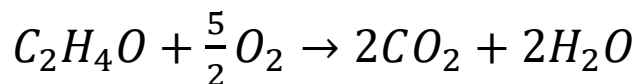


$$\Delta H_{\text{combustión}}^0(C_2H_5OH) = -1365 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} ; \Delta H_{\text{combustión}}^0(C_2H_4O) = -1160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f^0(H_2O_2) = 225 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} ; \Delta H_f^0(H_2O) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H_{\text{comb}}^0(C_2H_5OH) = -1365 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

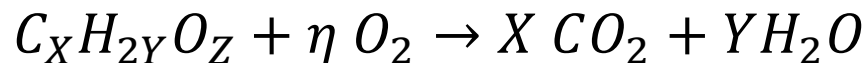


$$\Delta H_{\text{comb}}^0(C_2H_4O) = -1160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- Una reacción de combustión es una reacción exotérmica en la que un mol de un compuesto orgánico reacciona con oxígeno para formar $CO_2 + H_2O$
- La reacción debe estar **ajustada**, siendo habitual que el oxígeno tenga coeficiente estequiométrico en forma de fracción (5/2, 9/2, etc.)



Reacción de combustión



Tema 3C. Termoquímica.

4. Determinación de entalpías de reacción



$$\Delta H_{\text{combustión}}^0(C_2H_5OH) = -1365 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} ; \Delta H_{\text{combustión}}^0(C_2H_4O) = -1160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

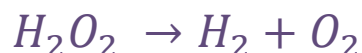
$$\Delta H_f^0(H_2O_2) = 225 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} ; \Delta H_f^0(H_2O) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etapas 1: combustión del etanol:



$$\Delta H_{\text{comb}}^0(C_2H_5OH) = -1365 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etapas 2: descomposición del peróxido de hidrógeno:



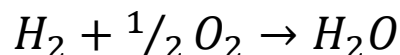
$$\Delta H_{\text{desc}}^0(H_2O_2) = 188 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etapas 3: “combustión inversa” del acetaldehído:



$$-\Delta H_{\text{comb}}^0(C_2H_4O) = 1160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etapas 4: formación de un mol de agua:



$$\Delta H_f^0(H_2O) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H_r^0 = -303 \text{ kJ/mol}$$

Tema 3C. Termoquímica.

5. Relación entre ΔU y ΔH

- Cuando reaccionan líquidos y sólidos se transfiere prácticamente el mismo calor a volumen constante que a presión constante ($Q_p \approx Q_v$) $\rightarrow$ Por tanto, $\Delta H \approx \Delta U$
- Cuando reaccionan gases, les afecta mucho más el volumen que ocupan y la presión a la que se encuentran $\rightarrow \Delta H \neq \Delta U$
- En todos los casos, como la definición de entalpía es $H = U + pV$, las variaciones de entalpía y de energía interna pueden relacionarse por:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad \text{Variación del producto } p \cdot V$$

Sólo en el caso de que tanto reactivos como productos sean gases ideales

$$pV = nRT$$

$$\Delta(pV) = \Delta(nRT)$$

$$\Delta H = \Delta U + RT(\Delta n)$$

$$Q_p = Q_v + RT(\Delta n)$$

Δn = moles de productos
– moles de reactivos

Según coeficientes estequiométricos

Normalmente estas reacciones ocurren a temperatura constante, pero al producirse la reacción cambia el número de moles

