

## CALORIMETRIA

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

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  $1^{\circ}\text{C}$

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

**La capacidad calorífica es una propiedad extensiva**

**Capacidad calorífica  
específica**

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

**Capacidad calorífica  
molar**

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

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

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

## Calor específico de algunas sustancias comunes

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

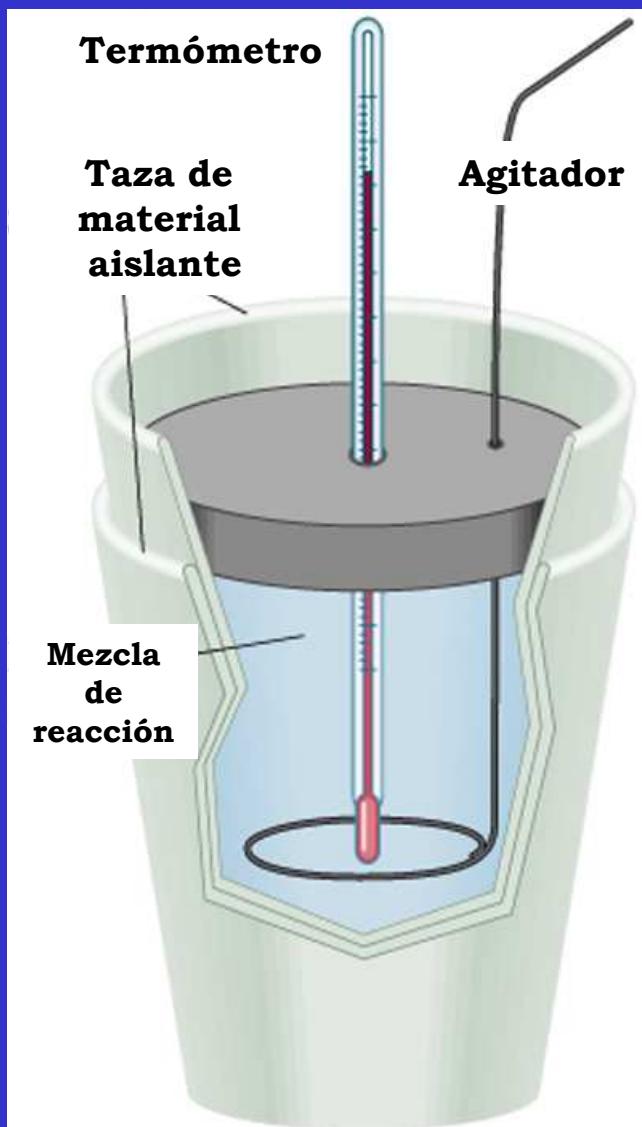
$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

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

$$\Rightarrow C = m C_s$$

$$q = m C_s \Delta T$$

# 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<sub>3</sub> 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/cm<sup>3</sup> y su calor específico de 4,18 J/g °C.

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

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

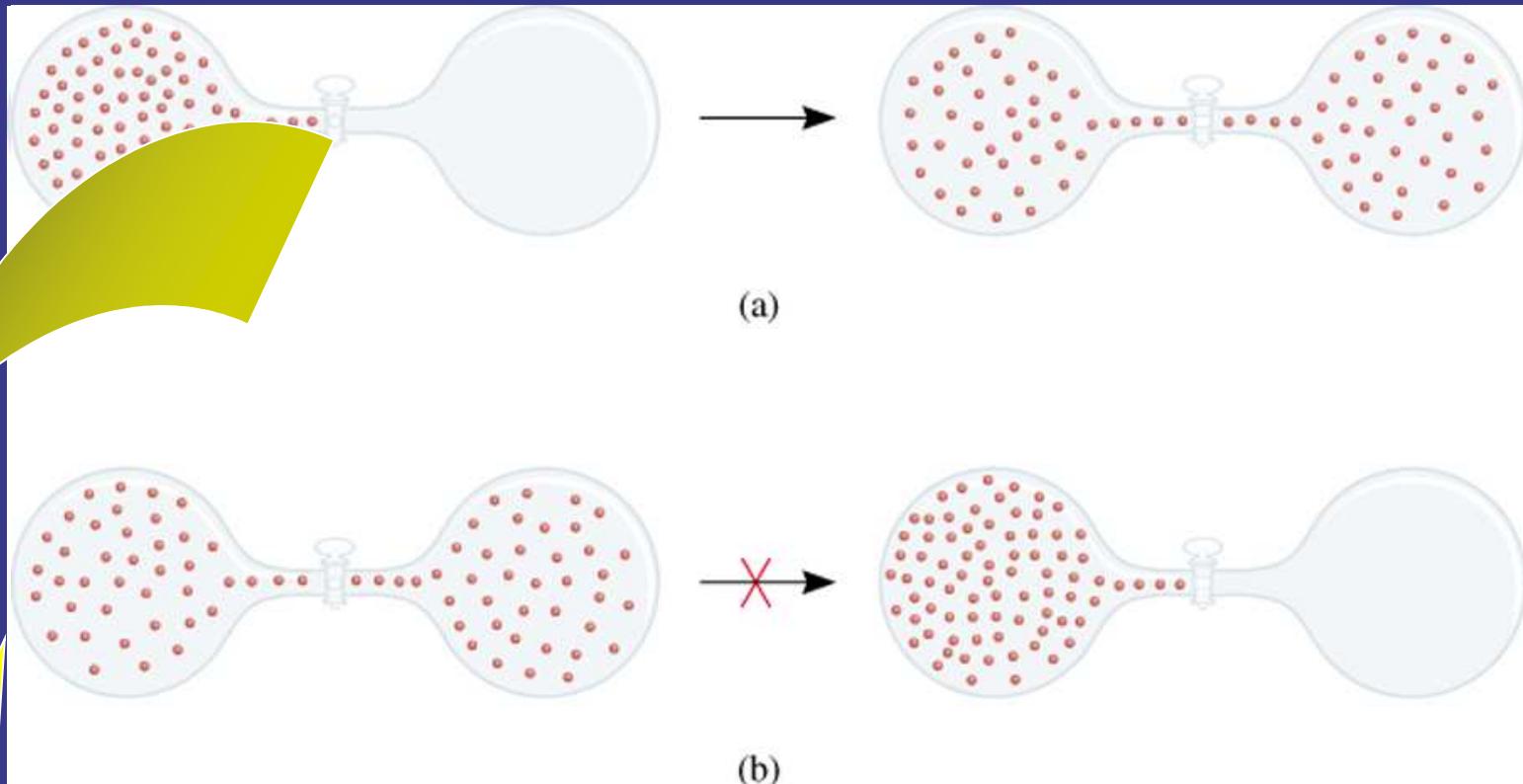
$$\delta = \frac{m}{V} \longrightarrow m = 1 \frac{g}{cm^3} 100 cm^3 = 100 g$$

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

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

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

# ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS



**Cambio espontáneo:** Aquél que tiende a ocurrir sin necesidad de ser impulsado por una influencia externa.

¿¿COMO EXPLICARLO??

# Procesos físicos y químicos espontáneos

- El agua de una cascada va hacia abajo
- Un terrón de azúcar se disuelve en una taza de café
- A presión de 1 atm, el agua se congela por debajo de 0°C y el hielo se derrite a más de 0°C
- El calor fluye de un objeto caliente a un objeto frío
- Un gas se expande en un espacio libre vacío

Espontáneo

No espontáneo





¿Una disminución en la entalpía significa que una reacción sucede espontáneamente?

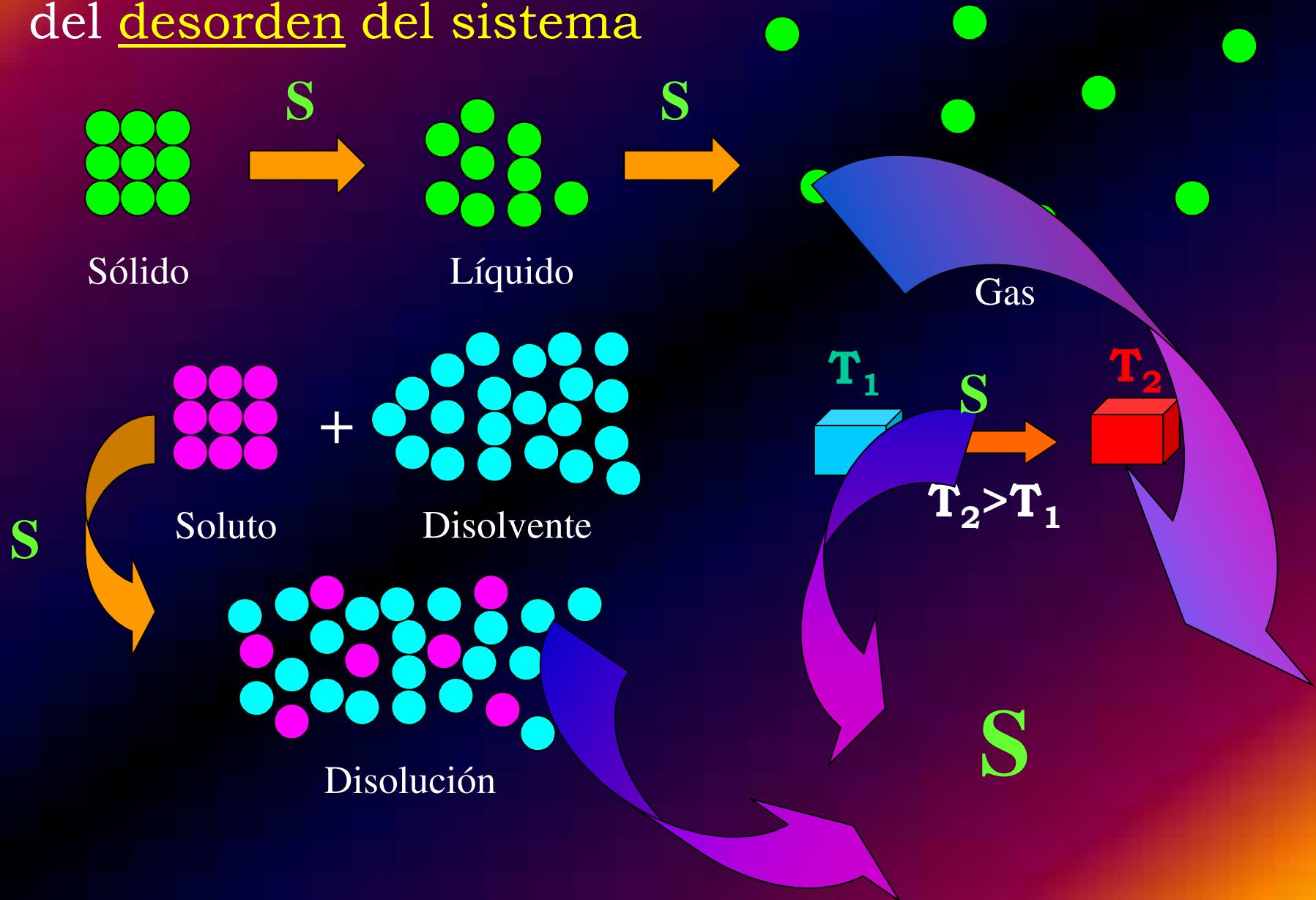
NOOO !

### EJEMPLO de reacciones espontáneas



# ENTROPIA (S)

La entropía puede considerarse como una medida del desorden del sistema



orden ↑ S ↓

orden ↓ S ↑

Para cualquier sustancia, el estado sólido está más ordenado que el líquido y el estado líquido está mucho más ordenado que el estado gaseoso

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$

## **Primera ley de la termodinámica**

### **Conservación de la Energía**



## **SEGUNDA LEY DE TERMODINAMICA**

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y permanece inalterada (constante) en un proceso en equilibrio.

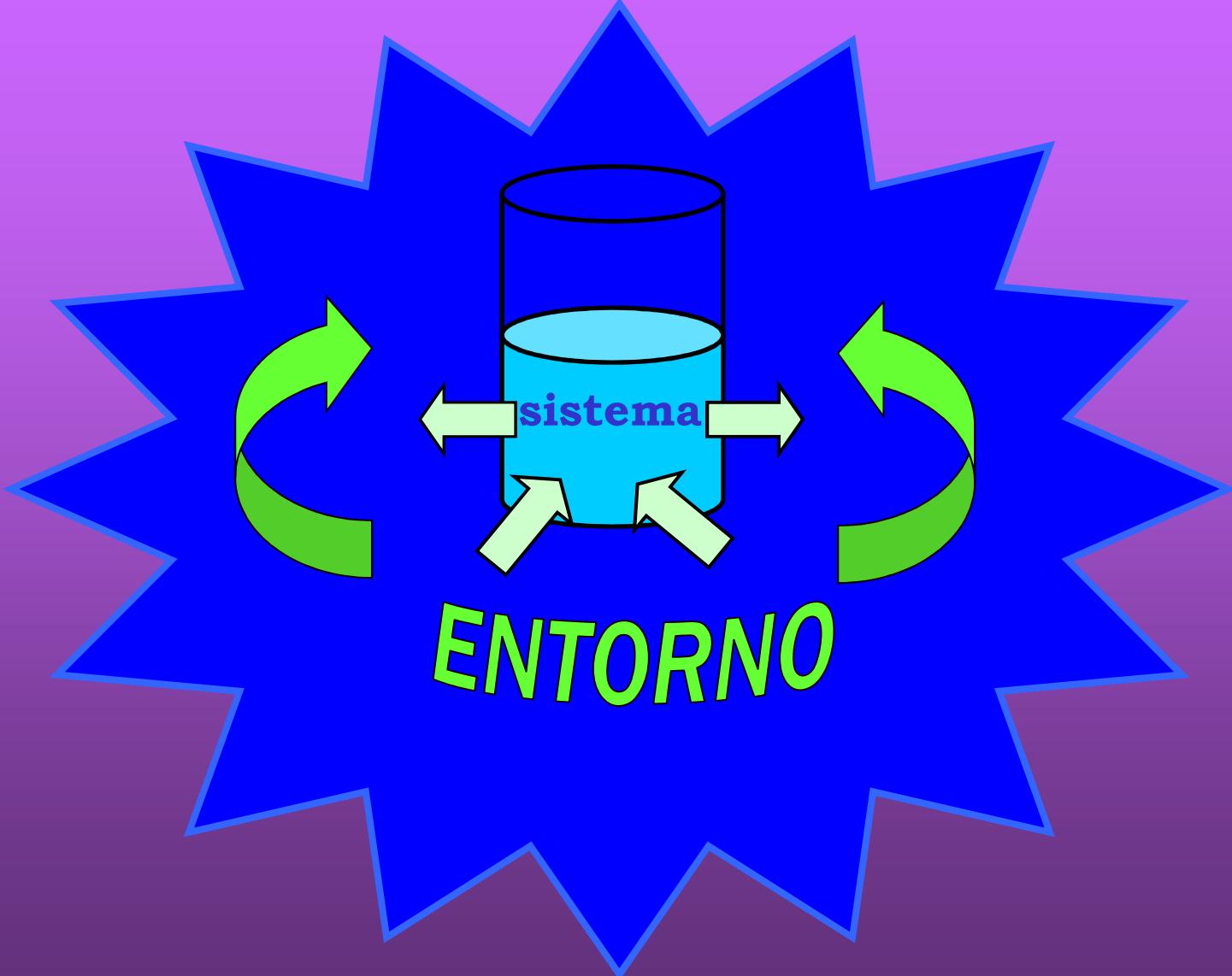
**Proceso espontáneo**

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

**Proceso en equilibrio**

$$\Delta S_{\text{univ}} = 0$$

**UNIVERSO**



**sistema**

**ENTORNO**

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$$

**La entropía es una función de estado**

$$\Delta S = S_f - S_i$$

**Si el cambio del estado inicial al final conduce a un aumento del grado de desorden**

$$S_f > S_i$$

$$\Delta S > 0$$

**Unidades: J / K**

$$\text{Si } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$$



$$\Delta S_{\text{sist}} < 0$$

**Si el proceso es espontáneo (en este caso a  $T < 0^\circ\text{C}$ )**

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

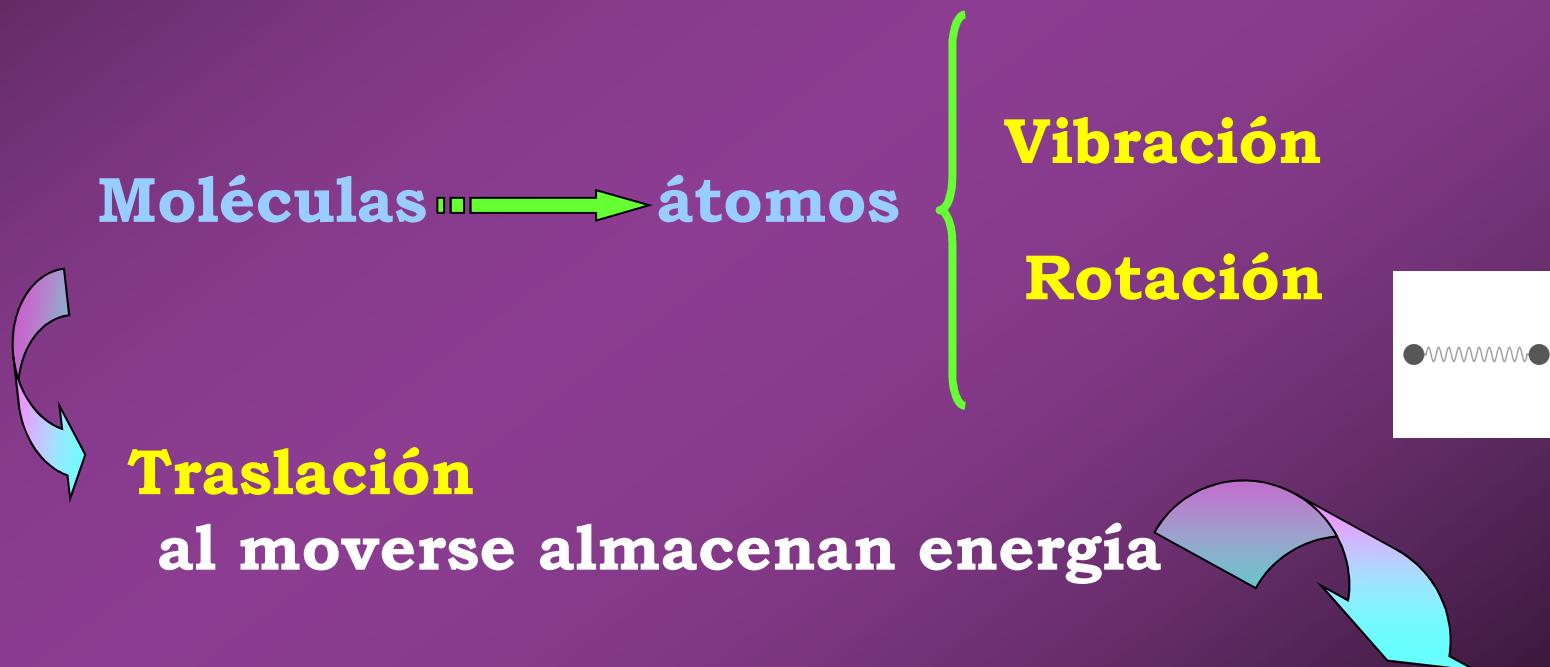
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$

$$\begin{matrix} & & \\ \downarrow & & \downarrow \\ < & 0 & > 0 \end{matrix}$$

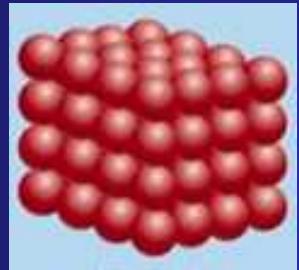
# INTERPRETACION MOLECULAR DE LA ENTROPIA

Un sistema puede describirse de dos formas:

- **MACROscópicamente** (P, V, T)
- **MICROscópicamente** (posición y velocidad de movimiento de cada átomo)



¿Como se relaciona esto con la entropía?



Red cristalina de una  
sustancia pura

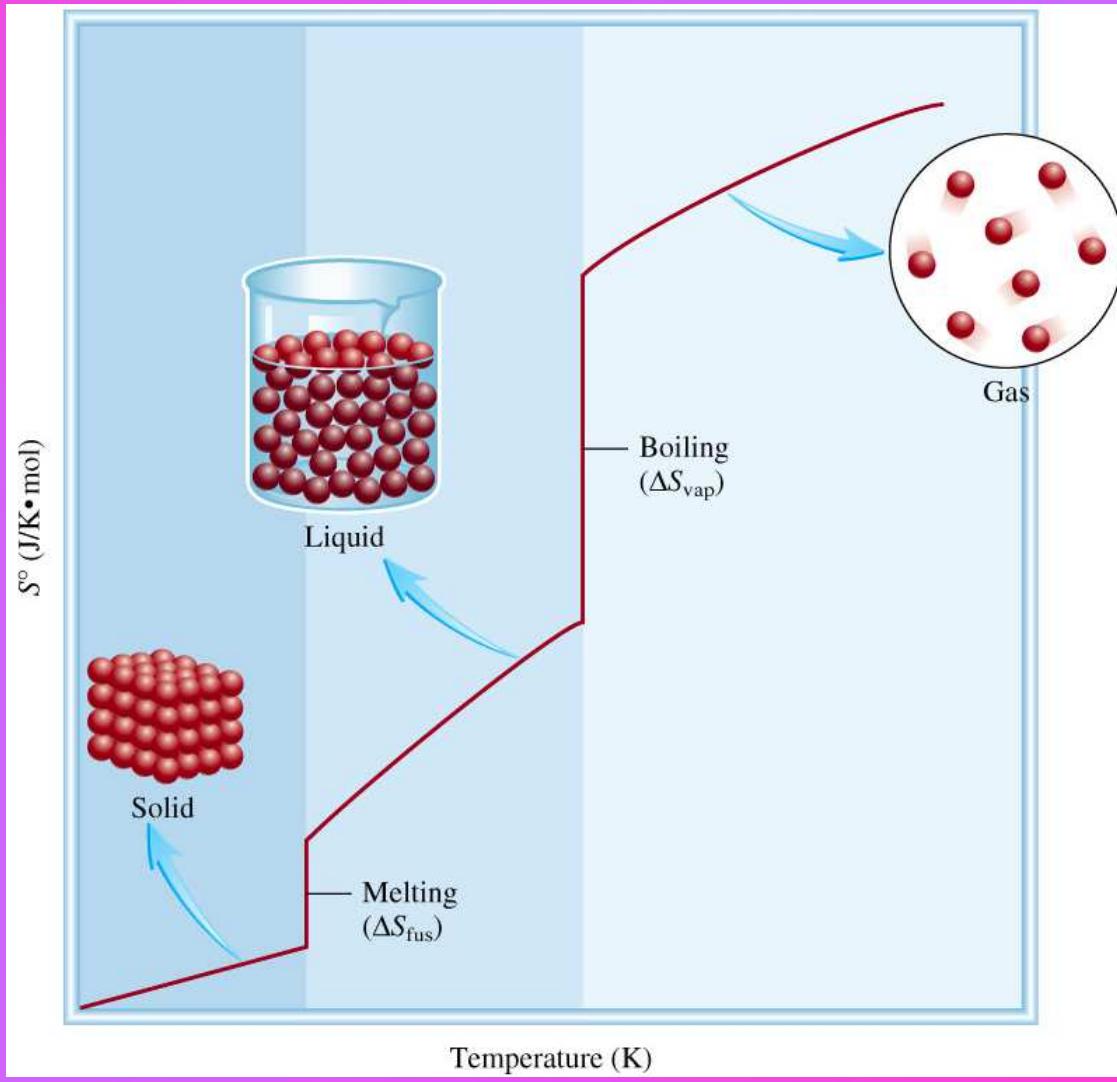
$T = 0 \text{ K } (-273 \text{ }^{\circ}\text{C})$

**NO EXISTE MOVIMIENTO DE LOS ATOMOS  
Y MOLECULAS**

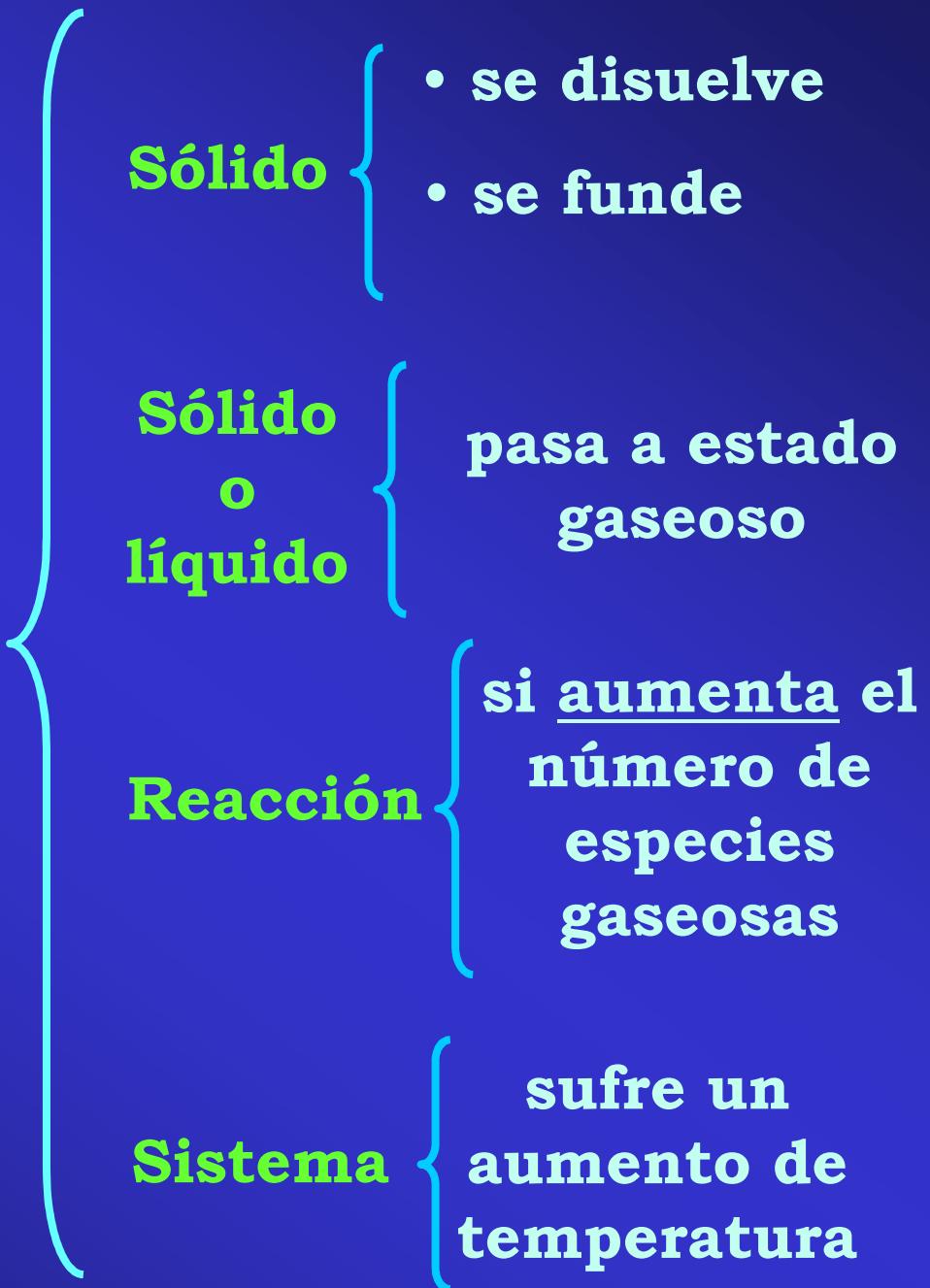
$S = 0$

# TERCERA LEY DE TERMODINAMICA

La entropía de una sustancia cristalina perfecta es “0” en el cero absoluto de temperatura.



**La S aumenta**



# Entropía Estándar

**Entropía estándar de  
algunas sustancias  
( 1 atm y 25°C)**

Sustancia	$S^\circ$ (J/mol K)
$H_2O(l)$	69.9
$H_2O(g)$	188.7
$Br_2(l)$	152.3
$Br_2(g)$	245.3
$I_2(s)$	116.7
$I_2(g)$	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
$CH_4$ (methane)	186.2
$C_2H_6$ (ethane)	229.5
$He(g)$	126.1
$Ne(g)$	146.2

$S^\circ \rightarrow (J/mol K)$

## Cambio de entropía en el sistema ( $\Delta S_{\text{sis}}$ )

Entropía estándar de reacción ( $\Delta S^0_{\text{reacc}}$ ) es el cambio de entropía para una reacción, a presión de 1 atm y 25°C de temperatura.



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

$$\Delta S^0_{\text{reacc}} = [c S^0(\text{C}) + d S^0(\text{D})] - [a S^0(\text{A}) + b S^0(\text{B})]$$



¿Cuál es el cambio de entropía estándar para la siguiente reacción, a 25°C?



$$S^0(\text{N}_2) = 191,5 \text{ J/mol K}$$

$$S^0(\text{NH}_3) = 192,5 \text{ J/mol K}$$

$$S^0(\text{H}_2) = 130,58 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta S^0_{\text{reacc}} = [2 S^0(\text{NH}_3)] - [S^0(\text{N}_2) + 3 S^0(\text{H}_2)]$$

$$\Delta S^0_{\text{reacc}} = [2 \text{ mol} \times 192,5 \text{ J/mol K}]$$

$$- [1 \text{ mol} \times 191,5 \text{ J/mol K} + 3 \text{ mol} \times 130,58 \text{ J/mol K}] =$$

$$\Delta S^0_{\text{reacc}} = -198,2 \text{ J/ K}$$

¿Un valor de  $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$  indica siempre que la reacción es NO espontánea?



La espontaneidad de una reacción química depende tanto de la variación de entalpía ( $\Delta H$ ) como de la variación de entropía ( $\Delta S$ ).

**Josiah Willard Gibbs** (1839-1903) propuso una nueva función de estado

Energía libre de Gibbs ... G

# Energía libre de Gibbs (G)

$$G = H - T \cdot S \longrightarrow [J]$$

En procesos a T constante

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Si  $\Delta G < 0$  la reacción ES espontánea

Si  $\Delta G > 0$  la reacción NO es espontánea

Si  $\Delta G = 0$  la reacción está en equilibrio

# Energía libre estándar de formación

$$\Delta G_f^0$$

*Es el cambio de energía libre que ocurre cuando se forma 1 mol del compuesto a partir de sus elementos en estado estándar.* (unidades : J/mol)

A 25°C se considera  
estado estándar

- Gases  $\longrightarrow$  P = 1 atm
- Sólidos  $\longrightarrow$  sólido puro
- líquido  $\longrightarrow$  líquido puro
- solución  $\longrightarrow$  Concentración 1M
- elementos  $\longrightarrow$  Forma más estable a P = 1atm

$\Delta G_f^0$  de un elemento en su forma estable es “0”

# Variación de energía libre de una reacción $(\Delta G_{\text{reacc}})$

Al igual que variación entálpica, el cambio de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de  $\Delta G_f^0$  de reactivos y productos:

$$\Delta G_{\text{reacc.}}^0 = \sum n_p \Delta G_f^0 \text{ (productos)} - \sum n_r \Delta G_f^0 \text{ (reactivos)}$$

**Si  $\Delta G^\circ < 0$**  reactivos  $\longrightarrow$  productos: **espontánea**

**Si  $\Delta G^\circ > 0$**  reactivos  $\longrightarrow$  productos: **NO** espontánea  
(la reacción inversa es espontánea: reactivos  $\leftarrow$  productos )

**Si  $\Delta G^\circ = 0$**  sistema en **equilibrio**: reactivos  $\leftrightarrow$  productos

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_f^0 \\ S^\circ \end{array} \right. \longrightarrow \left. \begin{array}{l} \Delta H_{\text{reacc}}^0 \\ \Delta S_{\text{reacc}}^0 \end{array} \right\} \Delta G_{\text{reacc}}^\circ = \Delta H_{\text{reacc}}^0 - T\Delta S_{\text{reacc}}^0$$

Ejemplo:

¿Será o no espontánea la siguiente reacción en condiciones estándar?



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

$\text{H}_2\text{O}_{2(l)} = -187,8$

$S^0$  (J/mol K)  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = 69,9$

$\text{H}_2\text{O}_{2(l)} = 109,6$

$\text{O}_{2(g)} = 205,0$

$$\Delta H^0_{\text{reacc}} = [ 2 \text{ mol} (-285,8 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} (0 \text{ kJ/mol}) ] - [2 \text{ mol} (-187,8 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H^0_{\text{reacc}} = -196 \text{ kJ} = -196.000 \text{ J}$$

$$\Delta S^0_{\text{reacc}} = [2 \text{ mol} (69,9 \text{ J/mol K}) + 1 \text{ mol} (205,0 \text{ J/mol K})] - [2 \text{ mol} (109,6 \text{ J/mol K})]$$

$$\Delta S^0_{\text{reacc}} = 125,6 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0_{\text{reacc}} = \Delta H^0_{\text{reacc}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{reacc}}$$

$$\Delta G^0_{\text{reacc}} = -196.000 \text{ J} - (298 \text{ K} \cdot 125,6 \text{ J/K}) = \\ -233.428,8 \text{ J} = -233,4 \text{ KJ}$$

$$\boxed{\Delta G^0_{\text{reacc}} = -233.428,8 \text{ J} = -233,43 \text{ KJ}}$$

# ENERGIA LIBRE Y TEMPERATURA

<http://www.educaplus.org/game/energia-libre-de-gibbs>

