

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°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

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

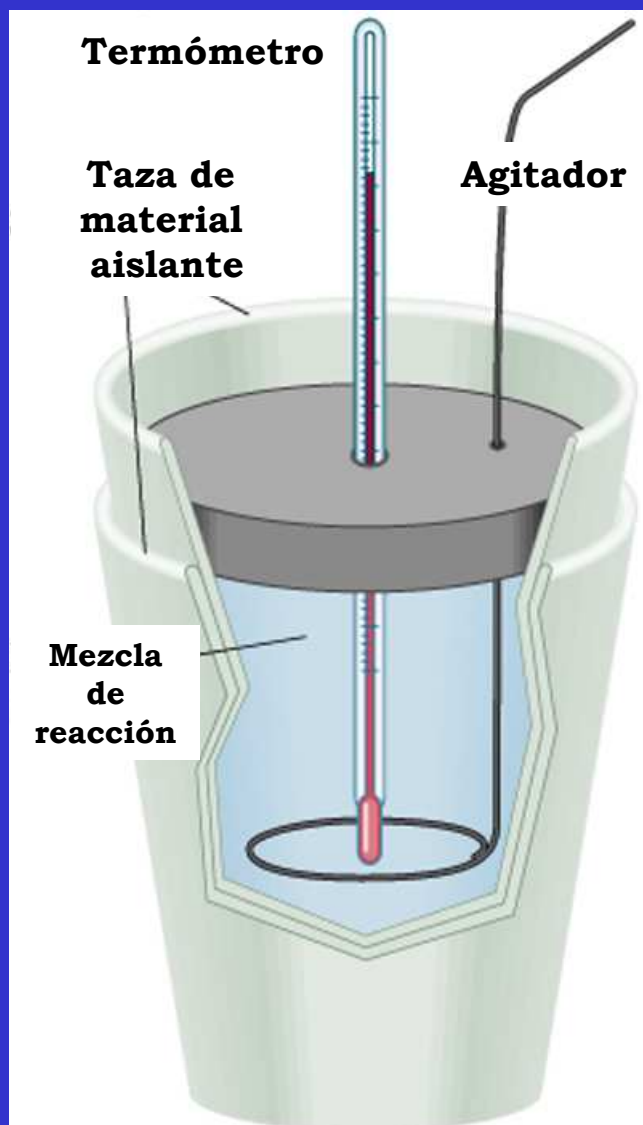
$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

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

$$C = m C_s$$

$$q = m C_s \Delta T$$

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.

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

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

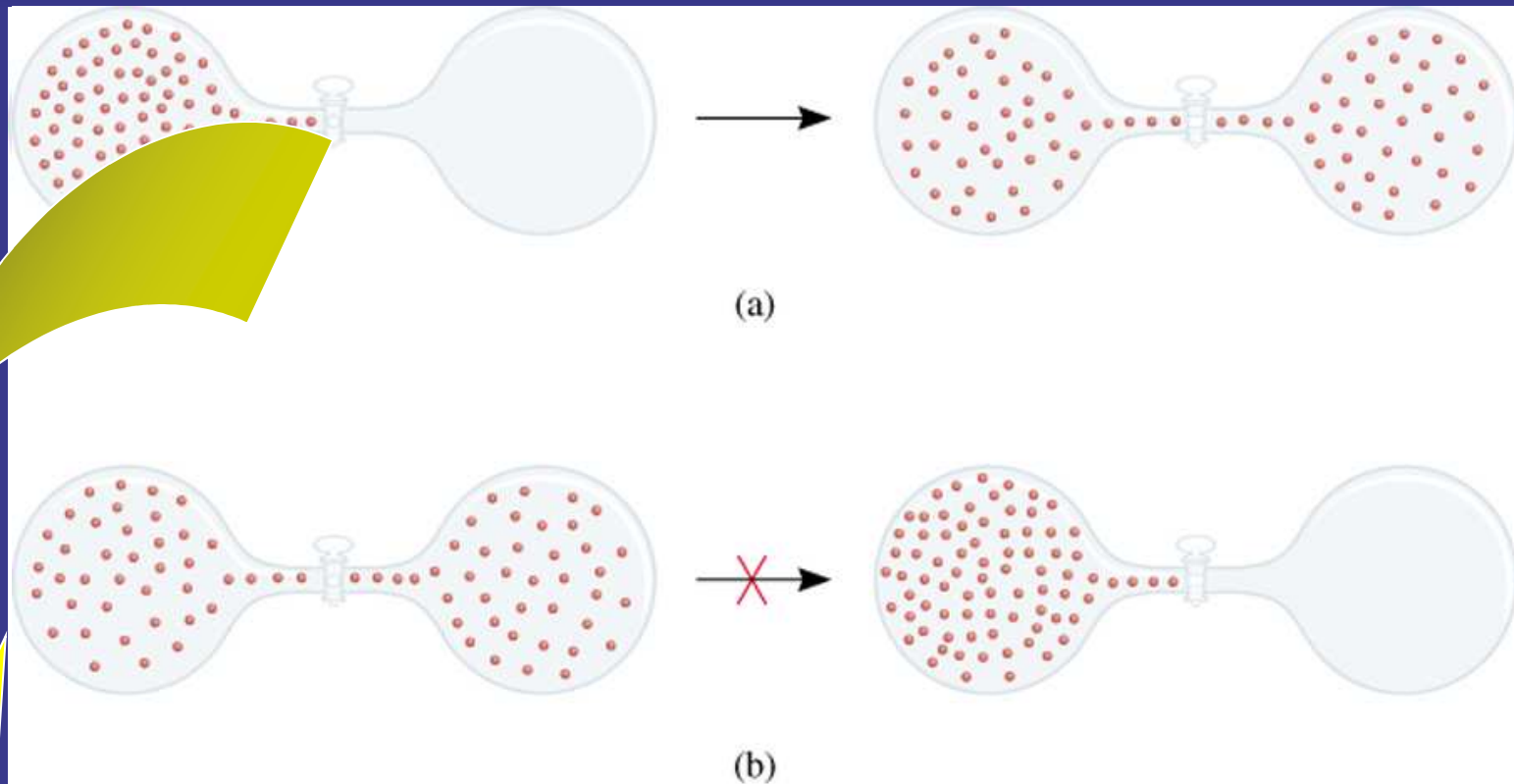
$$\delta = \frac{m}{V} \longrightarrow m = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} 100 \text{cm}^3 = 100 \text{g}$$

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

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

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

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

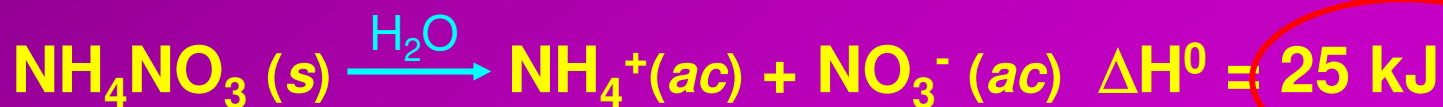
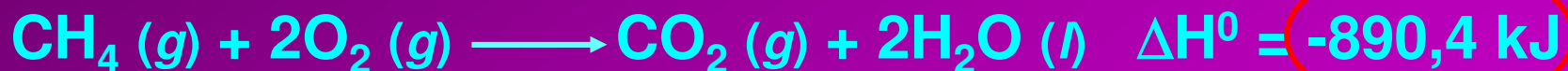




¿Una disminución en la entalpía significa que una reacción sucede espontáneamente?

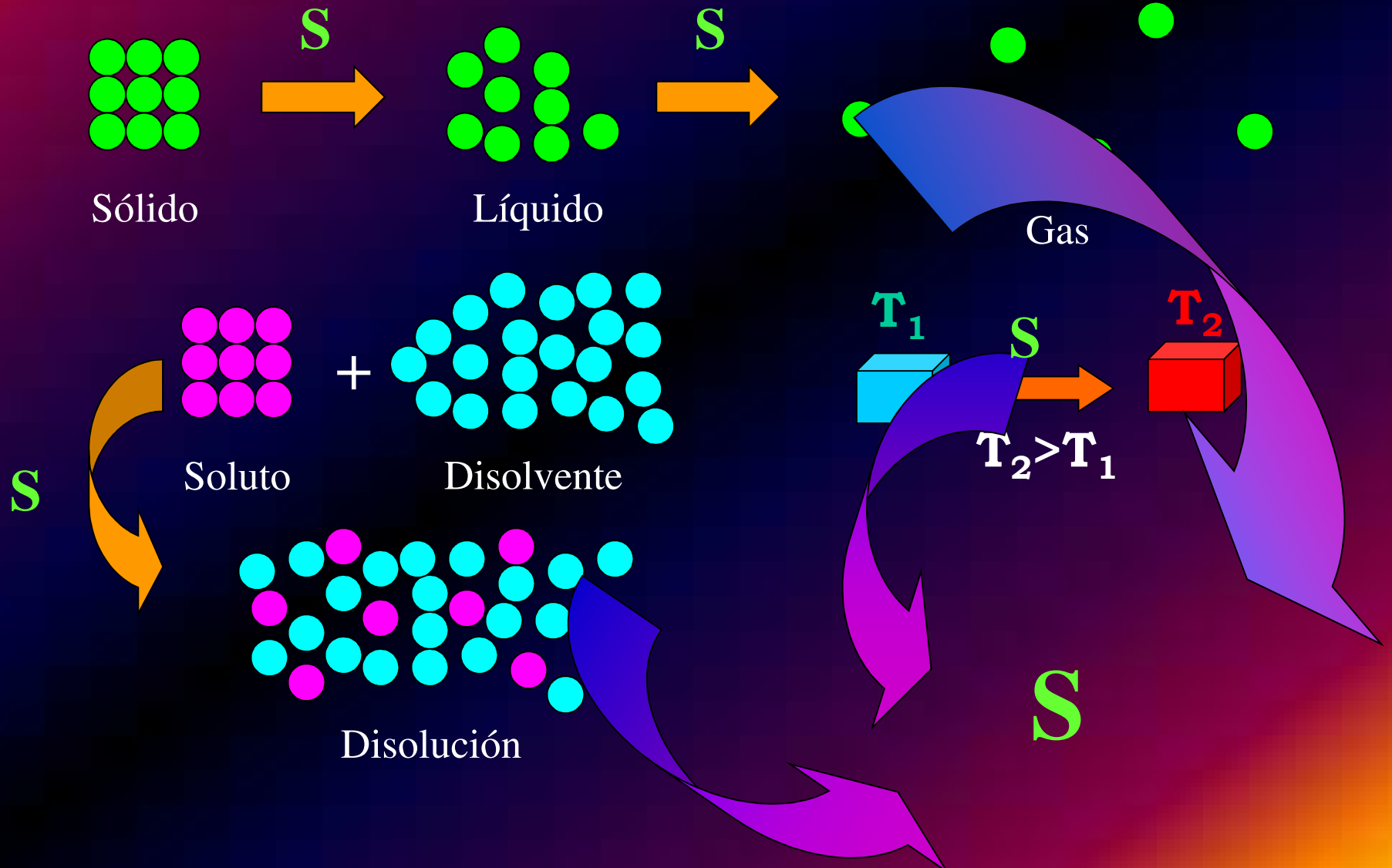
NOOO !

EJEMPLO de reacciones espontáneas



ENTROPIA (S)

La entropía puede considerarse como una medida del desorden del sistema



orden \uparrow $S \downarrow$

orden \downarrow $S \uparrow$

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



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

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**

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



Al aumentar el orden disminuye la entropía del sistema

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

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


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

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



$$< 0$$

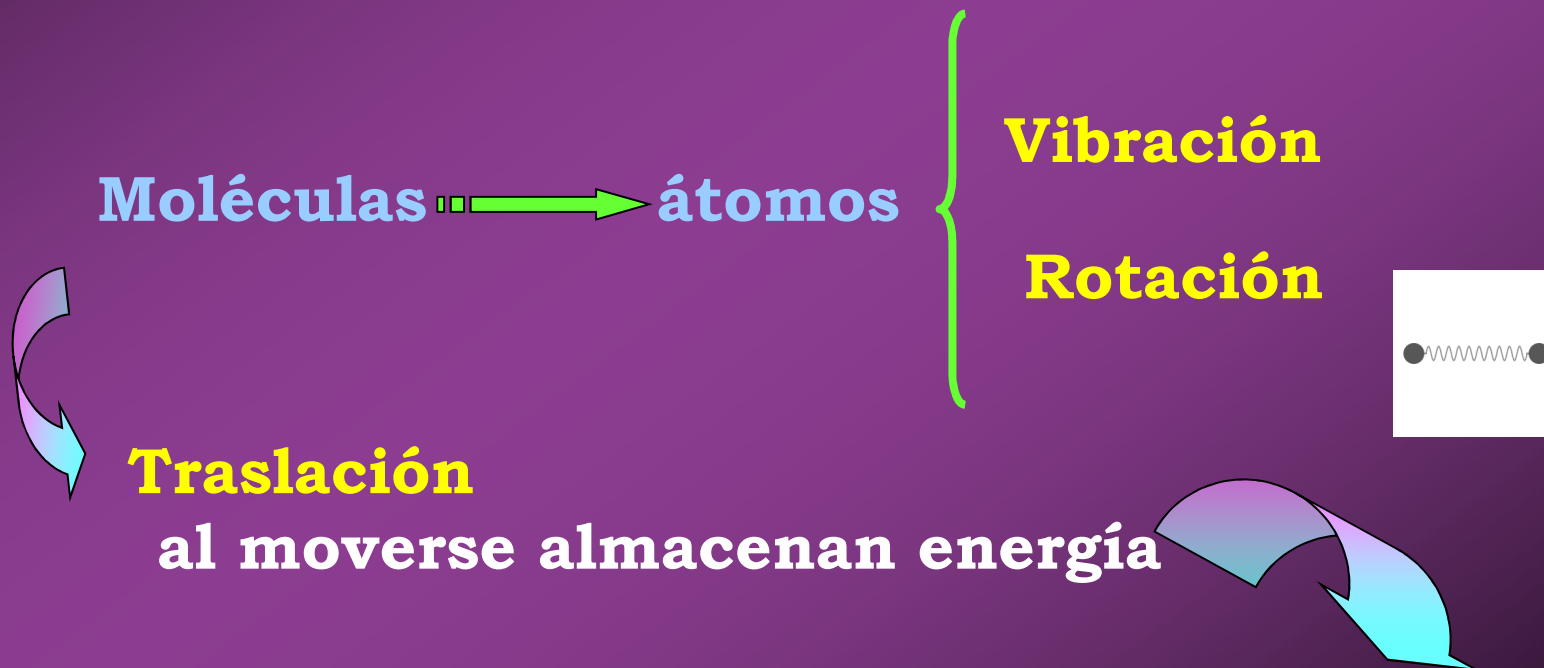


$$> 0$$

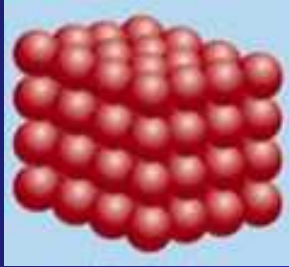
INTERPRETACION MOLECULAR DE LA ENTROPIA

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**

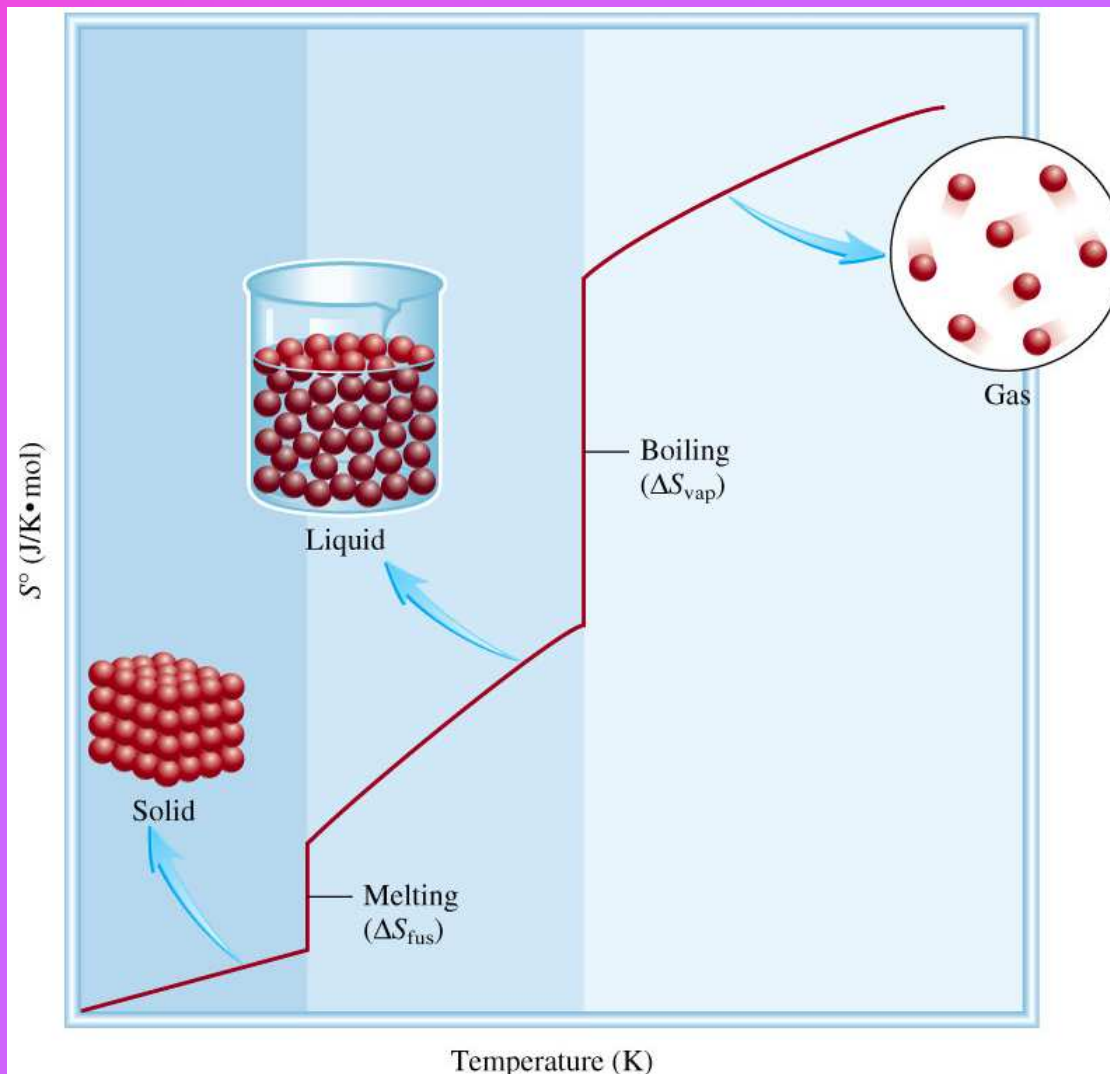
$$T = 0 \text{ K } (-273 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

**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

Sólido

- se disuelve
- se funde

**Sólido
o
líquido**

pasa a estado
gaseoso

Reacción

si aumenta el
número de
especies
gaseosas

Sistema

sufre un
aumento de
temperatura

Entropía Estándar

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

Sustancia	S° (J/mol K)
H ₂ O(l)	69.9
H ₂ O(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 ₂ H ₆ (ethane)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

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

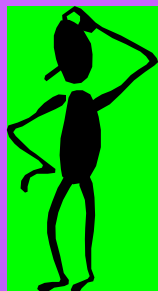
Cambio de entropía en el sistema (ΔS_{sis})

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?

NOOO !

La espontaneidad de una reacción química depende tanto de la variación de entalpía (ΔH) como de la variación de entropía (ΔS).

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

Energía libre de Gibbs



G

Energía libre de Gibbs (G)

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

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 \Rightarrow **P = 1 atm**
- Sólidos \Rightarrow **sólido puro**
- líquido \Rightarrow **líquido puro**
- solución \Rightarrow **Concentración 1M**
- elementos \Rightarrow **Forma más estable a P = 1atm**

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

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

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

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

Ejemplo:

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



Datos: ΔH_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) $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = 69,9$
 $\text{H}_2\text{O}_{2(l)} = 109,6$
 $\text{O}_{2(g)} = 205,0$

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

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

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

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

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

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

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

ENERGIA LIBRE Y TEMPERATURA

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

