

## Chang - 6 TERMO QUÍMICA

Estudio de los  $\Delta$  de calor en las reacciones químicas  
Energía: "capacidad para efectuar trabajo"

$W$  = cambio directo de energía que resulta de un proceso

energía radiante = solar

energía térmica = E asociada a movimiento aleatorio de  $\rightarrow$  y moléculas.

energía química: E almacenada en las U estructurales de los sist.  $\rightarrow$  determinada x tipo y arreglo de  $\rightarrow$  de esta

energía potencial: E disponible en f(x) de la posición de 1 objeto.

$\rightarrow$  ley de conservación de la E: la E total del universo permanece constante.

$\rightarrow$  calor: transferencia de E térmica entre 2 cuerpos que están a  $\neq T^{\circ}$

$\rightarrow$  sistema: parte específica del universo que es de interés

$\rightarrow$  alrededores: universo externo al sist.

$\rightarrow$  sist. abierto: intercambia  $m$  y E (generalmente como calor) con sus alrededores

$\rightarrow$  sist. cerrado: transferencia de E (calor), pero NO de  $m$

$\rightarrow$  sist. aislado: impide transferencia de  $m$  y E

$\rightarrow$  proceso exotérmico: proceso que cede calor, es decir, transfiere E térmica a los alrededores.

$\rightarrow$  proceso endotérmico: los alrededores deben suministrar calor al sist.

$\rightarrow$  Termodinámica: estudio científico de la conversión del calor y otras formas de E.

→ Estado de un sist.º valores de sus propiedades macroscópicas importantes, como composición,  $E$ ,  $T^\circ$ ,  $\bar{P}$  y volumen  
 variables observables en el sist.º

$$E = E_c + E_p + U$$

$$E_{\text{sist}} = E_c + E_p + E_{\text{moleculas}} + E_{\text{moleculas}} + E_{\text{energía interna}} = U$$

funciones de estado

determinadas x el estado del sist.º, sin importar cómo se alcanzó este estado

→ 1ra ley de la termodinámica: la energía se puede transformar de una forma a otra, pero no destruir ni crear

$$\Delta E_{\text{sist}} + \Delta E_{\text{alred}} = 0 \rightarrow \Delta E_{\text{sist}} = -\Delta E_{\text{alred}}$$

$$\Delta E = q + w$$

$\Delta E$  interna de un sist.

intercambio de calor

trabajo realizado sobre el por el sist.

$w > 0 \Rightarrow w$  realizado x alrededores sobre sist.

$q > 0 \Rightarrow p.$  endotérmico  $w < 0 \Rightarrow w$  realizado por sist.º a los alrededores

$q < 0 \Rightarrow p.$  exotérmico

$$W = F \cdot d$$

$$W = -n \cdot P \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

compresión gas

$$P \cdot V = \frac{F}{d^2} \cdot d^3 = F \cdot d = w \rightarrow w = P \cdot \Delta V = \int P \cdot dV$$

expansión gas

$$1 \text{ J} = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$[\text{L} \cdot \text{atm}] \Rightarrow 1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101,3 \text{ J}$$

Calor: depende de como se lleve a cabo el proceso de aumentar la  $T^\circ$ . NO es f(x) de estado.

→ conclusión  $\Delta E = q + w$  si cambiamos de ruta para calcular  $\Delta E$  y  $q$  es mayor,  $w$  es menor, y al revés.

# Chang-6 TERMOQUÍMICA

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

a volumen constante

$$\Delta E = q_v$$

$$\Delta E = q + w$$
$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

a presión k

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

→ incremento de n ⇒ trabajo sobre alrededores  
→ consume más de lo producido ⇒ trabajo del sist. sobre alrededores

Entalpía (H):

$$H = E + PV$$

func de E° es H es func E°

energía interna sist.  
presión y volumen sist.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(P \cdot V)$$

$$\hookrightarrow P_k \Rightarrow \Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V \Rightarrow q_p = \Delta H$$

entalpía de reacción  $\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$   
exotérmico:  $\Delta H < 0$   
endotérmico:  $\Delta H > 0$

ecuaciones termoquímicas: muestran  $\Delta$  de H y relaciones de masa

→ no dividir

escribir estados de cada reactivo y producto ( $\neq \Delta H$  si es  $\neq 0^\circ$ )  
- si la ecuación se multiplica por n,  $\Delta H$  también

- al invertir ecuación, cambiar signo de  $\Delta H$

$$\Delta E = \Delta H - P \cdot \Delta V \Rightarrow \text{calcular cambio de energía interna}$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(n \cdot R \cdot T)$$

$$\Delta E = \Delta H - R \cdot T \cdot \Delta n$$

n de pto. gaseos - n de reactivos gaseos.

→ propiedad intensiva → cesp.

- calor específico ( $s$ ): cant. de calor  $q$  requerida para elevar un  $^{\circ}\text{C}$  la  $T^{\circ}$  de 1 g de la sust.  $[J/g \cdot ^{\circ}\text{C}]$

→ propiedad extensiva

- capacidad calorífica ( $C$ ): cant. de calor requerida para elevar  $q$  un  $^{\circ}\text{C}$  de la temperatura de determinada sust.  $[J/^{\circ}\text{C}]$

$$C = m \cdot s$$

$$Q = s \cdot \Delta t \cdot m \Rightarrow Q = C \Delta t$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

→ bomba calorimétrica a VK:

- se llena con  $\text{O}_2$  para conseguir un presión inicial (x ej:  $30 \text{ atm}$ )
- se sumerge la bomba en una cant. de  $\text{H}_2\text{O}$  conocida
- la muestra se enciende eléctricamente liberando calor que se traspara al  $\text{H}_2\text{O}$ , y se mide la  $\Delta T^{\circ}$  desta.
- es un sist. aislado, si.

$$q_{\text{sist}} = q_{\text{calorimetro}} + q_{\text{reac}} = 0$$

$$q_{\text{reac}} = -q_{\text{calorimetro}}$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \cdot \Delta t$$

se calcula con la combustión de una sust. con un calor de combustión conocido ( $q_{\text{cal}} = \frac{q_{\text{combusión sust}}}{\Delta t_{\text{combusión}}}$ )

→ las reacciones ocurren a VK, no PK, si  $\Delta H \neq \Delta q$

→ energía alimentos se mide así

$$\rightarrow 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

→ calorímetro a PK:

- casero construido con 2 vasos de espuma de poliestireno, la mezcla se pone en el de adentro

- se mezclan ~~volúmenes~~ sust. con volúmenes conocidos a  $T^{\circ}$ .

- termómetro mide  $\Delta T$
- se considera sist. aislado
- se desprecia la C baja de los vasos de espuma de poliestireno
- como es a Pk,  $q_{reacción} = \Delta H$

$\Delta H_f^\circ =$  entalpía estándar de formación

↳ estado estándar 1 atm  
se toma  $25^\circ\text{C}$   
(grados)

cambio de calor relacionado cuando se forma 1 mol

de compuesto a partir de sus

elementos a 1 atm de P (en el compuesto + estable)

en cualquier elemento en su forma + estable es cero (sólo + convenio)

entalpía estándar de reacción:  $\Delta H^\circ$  de una reacción efectuada a 1 atm.



$$\Delta H^\circ_{reacción} = [c\Delta H_f^\circ(C) + d\Delta H_f^\circ(D)] - [a\Delta H_f^\circ(A) + b\Delta H_f^\circ(B)]$$

→ método directo: para medir  $\Delta H_f^\circ$  en compuestos sintetizados fácilmente a partir de sus elementos (de los cuales conocemos sus estados estándar)

NOTA: mientras + negativa sea  $\Delta H_f^\circ$  de un compuesto, + estable será este

$\Delta H_f^\circ \geq 0$  { C (grafito)  
O<sub>2</sub> (g)  
S (rómulo) + estables  
P<sub>4</sub> (blanco) a 1 atm y  
F<sub>2</sub> (g) 25°C

formas alotrópicas

→ método indirecto: aplicar ley de Hess con ecuaciones conocidas.\*

→ ley de Hess: cuando los reactivos se convierten en p.d.tos., el cambio de entalpía es el mismo independiente de que se efectúe la reacción en un paso o una serie de pasos.

\* a veces hay que reordenar estas ecuaciones

Reacción espontánea: reacción que sí ocurre en determinadas condiciones

→ procesos espontáneos en una dirección suelen no ser espontáneos en la dirección opuesta. bajo las mismas condiciones

→ ~~los procesos espontáneos ocurren para disminuir la  $G$  de un sist, o muchos son exotérmicos.~~

→ muchos procesos exotérmicos son espontáneos; el carácter exotérmico favorece, pero no garantiza la espontaneidad.

→ frx de  $E^{\ddagger}$

→ Entropía ( $S$ ): medida de la aleatoriedad o del desorden de un sistema.

mayor desorden  $\Rightarrow$  mayor  $S$

menor desorden  $\Rightarrow$  menor  $S$

CNPT =  $0^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{atm}$   
Estándar =  $25^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{atm}$   
según IUPAC

Probabilidad de encontrar ~~las~~ las  $n$  moléculas en el mismo lado es  $(\frac{1}{2})^n$



→ cuando  $n$  es muy grande, el número tiende a cero,  $\therefore$  se considera muy improbable que esto ocurra.

Cáncer: es todo ordenado  $\Rightarrow$  baja  $P$  de ocurrir  $\Rightarrow$  baja  $S$   
 $\times$  al revés.

microestados: maneras en que pueden distribuirse las moléculas en los compartim<sup>os</sup> posibles

distribución: conjunto de microestados similares

$S = k \cdot \ln W$   $\xrightarrow{\text{logaritmo natural}}$   $\Delta S = k \cdot \ln \frac{W_f}{W_i}$

$k$  de Boltzmann  
 $= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

$W$  de microestados

→ mayor  $W \Rightarrow$  mayor  $S$

- cambio sólido → líquido : más micro estados ⇒  $> S$
- cambio líquido → gas : aún + micro estados ⇒  $> S$
- disolución : más micro estados para soluto y solvente ⇒  $> S$
- disolvo y disocio : aumentan micro estados para iones, pero ~~para~~ disminuyen en solvente ⇒  $> S /$   
(se ordena + atraen a iones)  $< S$
- aumento  $T^\circ$  : aumenta # micro estados ⇒  $> S$

entropía estándar : entropía absoluta de una sust. a 1 atm y  $25^\circ C^*$

$[J/K] \text{ o } [J/K \cdot mol]$   
 para 1 mol de sust.

\* esto no es estándar, se pone porque es la "T° ambiente"

→ las S de compuestos y elementos son positivas ~~pero las~~

- ordenada + compleja (grafito v/s diamante) ⇒ ~~+~~ <sup>menos</sup> micro estados
- estructura + compleja (metano v/s etano) ⇒ + micro estados
- ~~A~~ + pesados ⇒ niveles de E + cercanos ⇒ mayor distribución de energía en los niveles ⇒ + micro estados

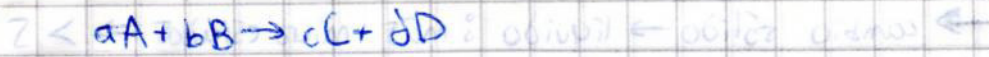
→ Segunda ley de la termodinámica :

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio

proceso espontáneo ⇒  $\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} > 0$

proceso en equilibrio ⇒  $\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = 0$

↳  $\Delta S_{universo}$  es negativo, el proceso es no espontáneo en esa dirección, sino que en la opuesta



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = [cS^\circ C + dS^\circ D] - [aS^\circ A + bS^\circ B]$$

entropía estándar de una reacción

- Reacción pde. + moléculas gaseosas que las consumidas  $\Rightarrow \Delta S^\circ > 0$
- N° de moléculas de gas disminuye,  $\Delta S^\circ < 0$
- No hay cambio en # de moléculas gaseosas,  $\Delta S^\circ > 0$  o  $\Delta S^\circ < 0$ , pero con una pequeña magnitud

A PK  $\Delta S_{\text{alrededores}} \propto -\Delta H_{\text{sistema}}$

en exotérmico aumenta entropía (y  $\Delta S > 0$ ), y en endotérmico disminuye (y  $\Delta S < 0$ )

$$\Delta S_{\text{alrededor}} = \frac{-\Delta H_{\text{sist}}}{T [^\circ K]}$$

$\rightarrow$  si alrededor tiene alta T, un proceso exotérmico pde. ~~grande~~ <sup>pequeño</sup> impacto molecular  $\Rightarrow \Delta S$  pequeña, en cambio si alrededor tiene ~~alta~~ <sup>baja</sup> T, proceso exotérmico pde. gran impacto molecular  $\Rightarrow \Delta S$  grande

$\rightarrow$  Tercera ley de la termodinámica: la S de una sust. cristalina perfecta es cero a  $0^\circ K$  (temperatura del cero absoluto).  $\rightarrow$  cristal perfecto tiene sólo una forma de ordenamiento; es decir, un microestado  $0^\circ$ , la entropía cero es calculable.  $\rightarrow$  0 definido

las entropías estándar son valores verdaderos medidas a 1 atm

$\rightarrow$  energía libre de Gibbs (fx) de estado

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sist}} - T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} \quad \rightarrow \text{proceso a } T^\circ K$$

$$-\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{sist}} - T \Delta S_{\text{sist}} < 0$$



~~ΔG = ΔH - TΔS~~

$$-T \Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{sist}} - T \Delta S_{\text{sist}} < 0$$

energía libre o energía disponible para realizar trabajo.

a presión  $k$  y temperatura  $T$  como  $\Delta H_{\text{sist}} - T \Delta S_{\text{sist}}$  es negativo, el proceso es espontáneo

- $\Delta G$  negativo  $\Rightarrow$  reacn espontánea en esa direc
  - $\Delta G$  positivo  $\Rightarrow$  reacn espontánea en direc opuesta
  - $\Delta G = 0 \Rightarrow$  sist. en equilibrio, no hay cambio neto.
- $\rightarrow$  energía libre estándar de reacn ( $\Delta G^\circ_{\text{reacn}}$ )

$\Delta G^\circ_{\text{reacn}}$ : cambio de energía libre en una reacn cuando se lleva a cabo en condiciones estándar, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en pductos en su estado estándar.

- Condiciones estándar:
- gas  $\Rightarrow$  1 atm de  $P$
  - líquido  $\Rightarrow$  líquido puro
  - sólido  $\Rightarrow$  sólido puro
  - elementos  $\Rightarrow \Delta G^\circ = 0$
  - Disolución  $\Rightarrow [ ] 1 M$



$$\Delta G^\circ_{\text{reacn}} = [c \Delta G^\circ_f(C) + d \Delta G^\circ_f(D)] - [a \Delta G^\circ_f(A) + b \Delta G^\circ_f(B)]$$

$\Delta G^\circ_f$ : energía libre estándar de formación; cambio de  $E$  libre ocurrido al sintetizar 1 mol del compuesto a partir de sus elementos en estado estándar.

\* alótropo + estable a 25°C y 1 atm

$\rightarrow$  se define como cero la energía libre estándar de formación de cualquier elemento en su alótropo + estable a 1 atm y 25°C (cero arbitrario)

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
+	+	Reacn espontánea a altas $T^\circ$ , y no espontánea a bajas $T^\circ$
+	-	Siempre positivo y no espontánea (en cualquier $T^\circ$ )
-	+	$\Delta G$ siempre negativo $\Rightarrow$ reacn siempre espontánea
-	-	Reacn espontánea en bajas $T^\circ$ , y no espontánea en altas $T^\circ$

Transición de fase: a esta  $T^0$ , el sist. está en equi-  
 brio, i.e.

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

$$0 = \Delta H - T \Delta S$$

$$\boxed{\Delta S = \frac{\Delta H}{T}}$$

→ para conocer la  $T^0$  en que  $\Delta G < 0$ , calculo  $\Delta G$   
 para reales estándar, luego si esta es  $> 0$ , igual  
 $\Delta G = 0$ , y  $\Delta G$  será  $< 0$  a una  $T^0$  mayor a la  
 calculada con  $\Delta G = 0$



$$\Delta G = \Delta G_f(C) + \Delta G_f(D) - \Delta G_f(A) - \Delta G_f(B)$$

→ se define una constante de equilibrio  $K$  para  
 la reacción en equilibrio a una temperatura  
 dada  $T$  y presión  $P$  estándar.

→ se define una constante de equilibrio  $K$  para  
 la reacción en equilibrio a una temperatura  
 dada  $T$  y presión  $P$  estándar.

	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
$T > T^0$ (temperatura mayor a la de equilibrio)	+	+	+
$T < T^0$ (temperatura menor a la de equilibrio)	-	-	+
$T = T^0$ (temperatura de equilibrio)	+	+	0
$T < T^0$ (temperatura menor a la de equilibrio)	-	-	-