

Química General II

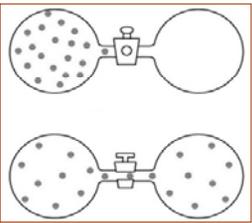
Termoquímica

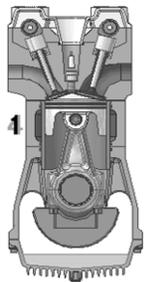
Terminos = Calor Dinámica = movimiento

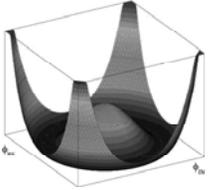


¿Qué es lo espontáneo o natural?
¿Qué tienen de iguales Alcanzar equilibrio
¿Qué tienen de distinto? Flujo de calor









Dr. Santiago Zolezzi Carvallo.
Edificio "Luis Cerutti"
Oficina 408 ex 414
Versión 2011-primavera
szolezzi@ciq.chile.cl

1

Definición de términos. (Ciencia nueva tiene lenguaje propio)
 Simil a un gas ideal (variables de estado, ecuación de estado, cambio de estado).

Estado termodinámico 1

Estado 1
 $P_1, V_1, n_1, T_1, d_1, etc..$
 $E_{pot1}, E_{cin1}, E_{interna} = U_1$
 H_1, S_1, G_1



Estado termodinámico 2

Estado 2
 $P_2, V_2, n_2, T_2, d_2, etc..$
 $E_{pot2}, E_{cin2}, E_{interna} = U_2$
 H_2, S_2, G_2

Estado termodinámico. Se define según valores adoptados por las variables de estado
 (Nota: existen variables *intensivas* y variables *extensivas*) Ejemplos (T, m, moles, [], Densidad).

Cambio de estado termodinámico



X_1 Al menos cambie una variable X_2



Variación de alguna variable de estado = $\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$ (normalmente)

Proceso cíclico $\Delta X = 0$

Ecuación de estado termodinámico $pV = nRT$ (gases ideales)

Nótese si una propiedad cualquiera no cambia (o no se considera). Ejemplo en: $pV = nRT$

$R = \frac{pV}{nT}$

Estado 1 Estado 2

 $\frac{p_1V_1}{n_1T_1} = \frac{p_2V_2}{n_2T_2}$
 Boyle, Charles, Avogadro, Combinada, etc.

3

Físico-Química, Química-Física, Dinámica (Mecánica - Transferencia) de calor, etc.

Termodinámica
Cinética química

Terminos = Calor Dinámica = movimiento
 Velocidad con que ocurren las reacciones químicas (**tiempo**)

Termodinámica TD → **Termoquímica TQ** (Reacciones químicas)

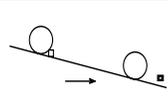
Campos de la termodinámica:

- vaso con agua a $T = 90^\circ\text{C}$ (en el ambiente 25°C), se enfría espontáneamente (flujo de calor ¿?)
 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})(90^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})(25^\circ\text{C})$ existe variación de T, ΔT
- Hg° líquido que se evapora espontáneamente a temperatura ambiente (flujo de calor ¿?)
- objeto en caída libre (aparentemente no calor)
- objeto que hago elevar espontáneamente (debo aplicar trabajo) E. potencial y E. Cinética
- desplazamiento de un móvil (trabajo y calor).
- cambios de estado físico (agregación): $\text{H}_2\text{O}(\text{l})(100^\circ\text{C}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})(100^\circ\text{C})$
 (pueden ser reversibles) (isotérmico, $\Delta T = 0$) Nota: solo cambio de estado físico o de agregación
- reacción química: $\text{P}_4(\text{s}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \rightleftharpoons 2 \text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ (proceso espontáneo, Si sistema cerrado, reversible)
- Ej. combustión: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ (proceso espontáneo, Si sistema cerrado, reversible)
- etc. etc. (Cualquier ejemplo que Ud. pueda pensar pertenece al campo de la TD), es decir, **todo**

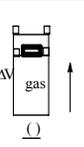
2

Funciones de estado : NO dependen del camino o de la trayectoria

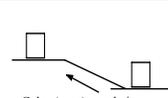
Todas las anteriores (p, V, T, d, [], etc.), mas E (energía), S (entropía), H (entalpía), G (energía libre de Gibbs)



$W = mgh$



$W = -\int p \Delta V$
gas



Calor (roce) y trabajo



Sólo trabajo

Funciones de trayectoria **Calor** (NO es f(estado) porque depende de la trayectoria o ruta)
Trabajo (NO es f(estado) porque depende de la trayectoria)

Definiciones de términos

- **Termodinámica:** Transformación de una forma de energía en otra y las restricciones a ello. Estudio de la energía en sus diferentes formas en su relación con la materia.
- **Energía:** En general, **capacidad** para efectuar un trabajo (en contraposición a la materia, no se puede ver, tocar, oler o masar). Se reconoce sólo por sus efectos.
- **Energía térmica:** Energía asociada al movimiento de los átomos y moléculas. (Calculable mediante mediciones de temperatura).

Formas o tipos de energía (básicamente 3)

- Energía Cinética ($mv^2/2$),
- Energía Potencial ó Gravitacional (mgh),
- Energía Interna (ejemplos)
 E. nuclear, E eléctrica, E. electroquímica, E. radiante o radiación (hv), E. enlace, E. vibracional, E. rotacional. etc.
 A todas estas, simplemente **U, Energía interna**

4

En general: (física) (química)
Energía Total = E cinética (T) + E potencial (V) + U interna ($\sum E_{nuc}$, E_{rot} , E_{vib} , E_{soluc} , etc).

Pero NO Calor ni Trabajo (mecánico o eléctrico-electroquímico u osmótico)
 Calor y trabajo son **manifestaciones de Energía** pero, **no** existen como tales.
 Un cuerpo **no** tiene **calor ni trabajo**, estos solo se manifiestan en un **cambio de estado termodinámico**.

Pregunta capciosa: ¿Quién tiene más calor? = 100 gramos de agua a 70°C ó 1000 gramos de agua a 25°C
 Una bomba nuclear o una taza de leche.

Mientras no exista un cambio de estado no existe ni Calor ni Trabajo. Podrán tener mas o menos E térmica

Unidades de Energía: Aplicar **Análisis Dimensional**: escalar-[dimensión]; $pV = nRT$; $K = \exp^{-\Delta G^\circ / RT}$
 Compruebe que tanto el calor, como el trabajo y la energía tienen las mismas unidades, por ello la confusión

egs	cm	g	s	mks (S.I.)	m	kg	s
-----	----	---	---	------------	---	----	---

Energía = E = F * d	F = m * a	a = v / t	E = m d ² / t ²
egs	E = [g * cm ² / s ²] = [ergios]	mks	E = [kg * m ² / s ²] = [Joule]
E potencial = W = m * g * h		egs	[g * cm ² / s ²] = [erg]
E kinetics = T = m * v ² / 2		egs	[g * cm ² / s ²] = [erg]
Trabajo = W = F * Ax = P * AV	P = F / A	F = m * a	E = m d ² / t ²
Calor = Q = m * s * dT	s = cal específico	s = [cal / g °]	[erg], [joule], [cal]

1 [Joule] = 10 ⁷ [ergios]	1 [cal] = 4,187 [joule]	1 at * Lt = 24,22 [cal]
R = 0,082 [at * Lt / mol K]	= 1,987 [cal / mol K]	= 8,314 [Joule / mol K]

¿Y la temperatura? Nuevamente en K, a menos sea un dT o ΔT

5

Calor: Transferencia de **energía térmica** de una parte a otra de un cuerpo, o entre diferentes cuerpos, en virtud de una diferencia de T. El calor es **energía en tránsito**; siempre fluye de una zona de **mayor** temperatura a una zona de **menor** temperatura, con lo que eleva la temperatura de la segunda y reduce la de la primera, siempre que el volumen de los cuerpos se mantenga constante. La energía no fluye desde un objeto de temperatura baja a un objeto de temperatura alta a menos que se realice **trabajo**.

Calor (J. A. Beattie): Cantidad de **energía** que **fluye** a través de la **frontera** de un sistema en un **cambio de estado** en virtud de una **diferencia de temperatura** entre el sistema y el medio ambiente y, que fluye desde un punto de **mayor temperatura** a otro de **menor temperatura** logrando el equilibrio térmico.

Signos:

(-) si **calienta el medio externo** (ó hacia el medio, desde el sistema, sale, **exotérmico**)
 (+) si **enfria el medio externo** (ó desde el medio hacia el sistema, entra, **endotérmico**)

$$\int dx = x$$

$$dq = m s dT \quad (\text{integral}) \quad Q = m s \Delta T$$

Nota: símbolos: s (calor específico) y S (entropía)

s = Calor específico (**a secas**) = Cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de **una** unidad de masa (**gramo** o mol) de una sustancia en **un** grado. [cal / g °] ó [erg / g °] ó [joule / g K] (propiedad intensiva)

Nota: s constante en todo el rango de T estudiado. FQ → calor específico varía en función de la temperatura

	Calor específico (a 25 °C)			Calor específico (a 25 °C)	
	cal / g °	Joule / kg K		cal / g °	Joule / kg K
Oro	0,03	130	Aire	0,24	1.010
Acero inox	0,12	510	Alcohol etílico	0,59	2.450
Aluminio	0,22	900	Agua (líquida)	1,00	4.180

s = Calor específico **molar**. [cal / mol °], [joule / mol K], [erg / mol K]
 La diferencia entre ambos es la Masa Molar, MM del compuesto

Trabajo: Definición relativamente similar a las dos anteriores de Calor

Tarea: Busque alguna definición de Trabajo y verá muchas similitudes con estas definiciones de Calor

6

¿Como pasar de **calor específico** (a secas) a **calor específico molar** o, vice-versa? (Libros: ambos s)

$$s \text{ H}_2\text{O líquida} = 1 \text{ [cal / g °]} * \text{MM (18 g / mol)} = 18 \text{ [cal / mol °]} = s \text{ molar de H}_2\text{O líquida}$$

$$dq = n s dT$$

$$dq = m s dT$$

Nota: unidades distintas

Ejemplo1: 10 [g] de agua (líquida) a 40° C dejen enfriar hasta temp. ambiente (25°C). ¿Cuanto calor cede?

$$Q = m s \Delta T \quad \text{ó} \quad Q = n s \Delta T$$

Dependiendo unidades de datos iniciales

Con gramos $Q = 10 \text{ [g]} * 1 \text{ [cal / g °]} * (40 - 25) \text{ [°]} = 150 \text{ [cal]}$

Con moles $Q = (10 \text{ [g]} / 18 \text{ [g / mol]}) * 18 \text{ [cal / mol °]} (40 - 25) \text{ [°]} = 150 \text{ [cal]}$

(K, °C ¿?, o °F ¿?),

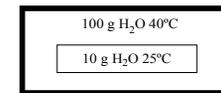
¿Signo de este calor? (Signo se pone después o antes) $\Delta x = (x_f - x_i)$

Escalas lineales entre si

Valor extensivo y NO propiedad de estado, función de trayectoria

Ejemplo2: 10 gramos de agua líquida a 25 °C en contacto térmico con 100 gramos de agua líquida a 40°C ¿Cuál es la temperatura de equilibrio, en un sistema aislado del medio externo, tal como indica la figura?

Nota: Únicos tipos de problemas **sin signos o buscar resta positiva (Ubicación del observador)**.



Tarea: cambie signos (inconsistencias)
 $40 \text{ °C} \geq T \geq 25 \text{ °C}$



Equilibrio térmico

$$q \text{ absorbido interno} = q \text{ cedido externo}$$

$$q = m s \Delta T$$

$$10 \text{ [g]} 1 \text{ [cal / g °]} [x - 25] = 100 \text{ [g]} 1 \text{ [cal / g °]} [40 - x]$$

$$T \text{ equilibrio} \approx 38,64 \text{ °C}$$

C = Capacidad calorífica = cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura en **un** grado, de un **cantidad** determinada de sustancia [cal / °], (propiedad extensiva). $n * s = C$

7

Preguntas varias. Generalidades

Alcance

- Indique como se define un estado termodinámico. De ejemplos de variables de estado intensivas y extensivas. Explique que es una **función de estado** y dé ejemplos. Indique porque tanto el calor como el trabajo **no** son **funciones de estado** sino **funciones de la trayectoria**. Indique porque la expresión $pV = nRT$ es una ecuación de estado.

- Aplicando análisis dimensional demuestre que tanto las unidades del trabajo como del calor son iguales entre ellas y también similares a las de la Energía (considere cualquiera de ellas), tanto en el sistema [egs] como en el internacional [mks].

-Similarmente, demuestre que los siguientes valores de la constante de los gases R son **consistentes y correctos**.

$$R = 0,082 \text{ [at Lt / mol K]} = 1,987 \text{ [cal / mol K]} = 1,987 \text{ [cal/mol °]} = 28,314 \text{ [Joule / mol K]}$$

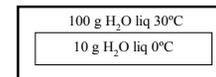
Calor

- Defina calor específico, s. ¿Cuánto calor se necesita para elevar la temperatura en 1 grado a un mol de agua líquida. Indique si existe alguna anomalía en los valores siguientes del calor específico del agua líquida:

$$s \text{ H}_2\text{O líquida} = 1 \text{ [cal / g °]} = 18 \text{ [cal / mol °]} = 18 \text{ [cal / mol K]}$$

- Se tiene un recipiente aislado del medio ambiente tal como indica la figura. Dispone 100 g de agua líquida a 30 °C y 10 g de agua líquida a 0 grados. ¿Cuál es la temperatura de equilibrio? ($\approx 27,3^\circ\text{C}$) **¿Que otra variable debería considerar si en vez de agua líquida a 0 °C tuviera un cubo de hielo a 0 °C?**

- Y si en vez de agua tuviera metanol ¿Qué tiene de distinto el problema?



Cambio de estado físico
 Fusión

8

Termodinámica (Termoquímica)

- Transformación de una forma de energía en otra y las restricciones a ello.
- Con abstracción de su estructura molecular (Energía interna = U)
- De sistemas en **equilibrio, estacionarios o cuasi estáticos, ideales, reversibles.**
- (ciclo Carnot FQ, ahora cambios de estado físicos), (Proceso ideal acota el rendimiento, **ideal** siempre > que **real, irreversible, espontáneo**)
- **No considera el tiempo** (Cinética)

Conceptual

Tres principios o leyes fundamentales

1° Principio TD.

Energía del universo es constante. $E_{univ} = cte.$, $\Delta E_{univ} = 0$, $\Delta E_{ciclo} = 0$, $\int cerrada = 0$
 Σ (Energías iniciales) = Σ (Energías finales)

Ejemplo químico

Estado 1 CaCO ₃ (s) U ₁	→	CaO (s) U ₂	+	Estado 2 CO ₂ (g) U ₃	≠ Q
---	---	---------------------------	---	---	-----

$E_T = T + V + U$ interna
En Química interesa, E interna

Transformación en distintos tipos y valores de energías. U (vibracional, rotacional, enlace, etc.)
 Aparición de otros tipos de energías (E cinética) (E potencial) y en el proceso **quizás** Calor y/o Trabajo (expansión/compresión) (W electroquímico en redox).

Ejemplo físico:

Ambos ejemplos
Cual es el proceso Inverso?

¿Que es lo espontáneo?
Pero, eso **NO** lo dice el 1° principio

Σ (Energías iniciales) = Σ (Energías finales)

El primer principio de la termodinámica, afirma que el calor y el trabajo son inter convertibles
No hay restricciones a la conversión de una forma de energía en otra.

9

2° principio de la TD

Entropía del **universo** aumenta. Se producen procesos **espontáneos** cuando **aumenta** el grado de **desorden del universo (entropía del universo) (Big-bang).**

$\Delta S_{univ} \geq 0$ $\Delta S_{univ} = 0$ equilibrio, $\Delta S_{univ} > 0$ espontáneo.

- Gobierna **sentido** en que ocurren los procesos o las reacciones químicas
- **Impone restricciones** a la **conversión** de una Energía en otra Energía
Cualquier **proceso espontáneo** deberá ocurrir **solo si el $\Delta S_{universo} > 0$**

Entropía y grado de desorden

Ejemplo.: 2 gases distintos (ó 2 barras metálicas a distinta temperatura), se ponen en contacto térmico

T₁ T₂

S = Entropía α Grado de desorden

Espontáneamente

T₃ T₃

Espontáneamente:
 los gases se mezclan (o las barras igualan su T), alcanzando equilibrio (configuracional o térmico).
 Proceso inverso ¿?, a menos que se aplique trabajo (Refrigeradores)

3° principio TD. Ampliación de 2° principio.

Entropía de un sólido puro perfectamente cristalino a 0 K (cero Kelvin) es **cero.**

S° absoluta. En química define el estado estándar. Permite determinar valor de Keq a partir de mediciones calorimétricas.

Ley cero o **inalcanzabilidad** del cero absoluto (Incertidumbre de Heisenberg)

Cristal NaCl

11

2° principio TD

- Concepto de Entropía (S, **entropía**), S mayúscula.
- Gobierna el **sentido** en que ocurren los procesos o reacciones químicas $\Delta S_{univ} > 0$

¿¿¿Qué es la entropía???

Entropía y grado de desorden

S gas > S líquido > S sólido

¿Qué es lo natural o espontáneo?

Desorden Configuracional y Desorden Térmico

10

S sistema, S ½ y S universo
 $\Delta S_{univ} > 0$

1° principio de la Termodinámica

E universo = constante, E no se crea ni se destruye. $\Delta E_{univ} = 0$, $\Delta E_{ciclo} = 0$, $\int ciclo = 0$

Ecuación fundamental, (signos)		
$\Delta E = Q + W$	ó	$dE = dq + dW$
W de expansión (-)		calor, exotérmico (-)
W de compresión (+)		calor, endotérmico (+)
Comprimir, aumenta la energía interna. Expandir, disminuye la energía interna		

Embolo o pistón

11

Acotar o dar límites a esta ecuación:
 - Trabajo (expansión/compresión) (- p_{op} dV) a volumen constante (dV = 0) = **Trabajo = W = 0**
 Sólo existe W de expansión/compresión a **presión constante** (W electroquímico (en redox), osmótico En BQ?)

Pero existen, **calor a volumen constante** y **calor a presión constante.**

1°- Definición: De **Energía Interna** o U: Calor a **volumen constante** $dE = dq - p_{op} dV$ $dV = 0$

$dE = dq_v$ ó $\Delta E = \Delta Q_v$ Calor a volumen constante = Cambio de Energía interna, **dU**

2°- Definición: De **Entalpía:** En la naturaleza, la mayoría de los procesos ocurren a presión constante
Se define la Entalpía $H = E + P * V$ nueva función de estado, extensiva

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= E_1 + P_1 * V_1 \\ H_2 &= E_2 + P_2 * V_2 \end{aligned} \right\}$$

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

a presión constante

Ambas medibles separadamente "calorímetros"

$dH = dq_p$ ó $\Delta H = \Delta Q_p$ Calor a presión constante = Cambio de Entalpía, **dH**

¿Cuál es la diferencia entre ambos términos?

12

Calorimetría: Medición experimental de ΔH ó de ΔE
 En termoquímica, con el fin de medir el calor de una reacción dada se utilizan **calorímetros**.
 Existen calorímetros a presión constante, es decir, miden ΔH y, a volumen constante, es decir, miden ΔE

Alcance

Calorímetro a volumen constante
Bomba calorimétrica a volumen constante
 (combustión)

Termómetro
 H₂O
 Recipiente de acero
 Volumen constante
 Aislados, no sale calor 1/2 ambiente

Calorímetro a presión constante
Bomba calorimétrica a presión constante
 (calor disolución, ácido-base, neutralización (TP))

Termómetro
 H₂O
 Reacción en vaso abierto
 presión constante
 Aislados, no salida de calor al 1/2 ambiente
 (rapidez) (vasos de aislapol)

Ambos casos: **Equilibrio térmico**
 - q reacción = (q agua + q bomba)
 - q reacción = (m s_{agua} + m s_{bomba}) * ΔT
 Se obtiene el calor de reacción, ($\Delta E = q_v$)

q sistema = 0 = (q agua + q bomba + q reacción)
 y aplicando (q = m s ΔT)
 (Si en vaso de aislapol, no se considera s_{bomba})
 Se obtiene el calor de reacción, ($\Delta H = q_p$), (respectivamente) [erg, joule, calorías, etc.]

Como son **propiedades extensivas**, para comparar llevar a **propiedades intensivas**

¿Densidad es intensiva? ¿Qué es más conveniente 10 kilos de manzanas a \$ 2000 o 5 kilos manzanas a \$ 1000?
 Mentalmente se convierten a precios por kilo. **Masa o número de moles del reactivo limitante**

q reacción / **masa muestra** = ΔE [cal / g] o q reacción / **gramos muestra** = ΔH [cal / g]
 q reacción / **moles de muestra** = ΔE [cal/mol] o q reacción / **moles de muestra** = ΔH [cal/mol]

moles de muestra o moles de reactivo limitante

"Laboratorio de Química General" TP de Termoquímica (Probar Ley de Hess)

13

Un alcance sobre ambas integrales

Alcance

$$\Delta H = Q_p = \int n s_p dT = n s_p \Delta T$$

$$\Delta E = Q_v = \int n s_v dT = n s_v \Delta T$$

Suponen que tanto s_p como s_v son independientes de la temperatura. Esto es cierto, en intervalos pequeños de temperatura. Y a menos que, haya una reacción química (caso 3) ó un cambio de estado (caso 2).

Realmente s = a + b T + c T² + TOS (un polinomio) → + en FQ

Más: En FQ Como dH = dE + p dV (dividiendo por dT), y utilizando p V = n R T

Se obtiene: $\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} = resulta n s_p = n s_v + n R$ C_p = C_v + n R (en gases)

En gases: Existe diferencia entre s_p y s_v y, por lo tanto entre: **ΔE y ΔH** (¿Cuál es la diferencia?)

Pero, en fases condensadas (líquidos, sólidos): Estos NO se expanden ni se contraen
 d(pV) / dT = 0 (no varía) s_p ≈ s_v o C_p ≈ C_v

Por lo tanto, también **dH ≈ dE**

Calorímetros es lo mismo, siempre que no se generen gases (trabajo de expansión/compresión)

s = Calor específico =
 Cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una unidad de masa (gramo o mol) de una sustancia en un grado.

C = Capacidad calorífica = cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura en un grado, de un **cantidad** determinada de sustancia [cal / °], (propiedad extensiva). n * s = C

15

ΔH en Termoquímica: Aplicación de la termodinámica a los procesos químicos (varios → 3).

Mayoría de los procesos ocurren a presión constante. Interesará mayormente dH

1°.- Ej.: H₂O liq 20°C ⇒ H₂O liq 25°C "calentar o enfriar" un compuesto, **existe ΔT**

2°.- Ej.: H₂O liq 100°C ⇒ H₂O gas 100°C cambio de estado **físico o de agregación**
 (isotérmico, $\Delta T = 0$) ΔH ebullición, (id. fusión, congel. etc). **Reversibles.** → **Calores Latentes**

3°.- Ej.: H₂O (liq) + A⁻ (ac) ⇒ H⁺ (ac) + AOH (ac) reacción química

1°.- Efecto de la temperatura sobre la Entalpía ó variación de la Entalpía en f(temperatura)

dQ = m s dT y si presión constante.... dH = dq_p luego dH = m s_p dT o dH = n s_p dT
 Nota: ya dicho n o m dependiendo de las unidades d

Integrando.....
 $Integral = \int dx = x$ $\Delta H = Q_p = \int n s_p dT = n s_p \Delta T$ $\Delta E = Q_v = \int n s_v dT = n s_v \Delta T$

Nota: Existe diferencia entre s_p y s_v. Por lo tanto, entre

Ejercicio4: ¿Cuánto calor se necesita para que 3 moles de agua líquida eleven su temperatura desde 25 °C hasta 40°C.

Datos: Sp H₂O liq 1 [cal/g °] 18 [cal / mol °] Sp H₂O gas 0,39 [cal/g °] 7 [cal / mol °]

$\Delta H = n s_p \Delta T = 3 [mol] * 18 [cal/mol °] * (40-25) [°] = 810 [cal]$ **Extensivo** ¿Y por mol de agua? **Intensivo**

Ejercicio5: Id. para agua gaseosa desde 120 °C a 200 °C (ambos casos a P constante, ΔH)

$\Delta H = n s_p \Delta T = 3 [mol] * 7 [cal/mol °] * (200-120) [°] = 1680 [cal]$ **Extensivo** ¿Y por mol de agua? **Intensivo**
 ¿Signos de ambas entalpías? ¿Y al revés, enfriando el agua?

14

Calores latentes

2°.- Cambios de estado físico o de agregación.

Características: **Isotérmicos** (T constante), isobáricos (p constante, ΔH) y en **equilibrio, reversibles**

Cantidad de calor es conocida y constante, ΔH_i

Calores latentes

ΔH_i° (tablas) Estándar para cada especie
 Existen
 Tablas de calores latentes
 Handbooks

Ejercicio6: Calcule el calor necesario para que 1 litro de agua **líquida** a 100°C y 1 [at] de presión se transforme en agua **gaseosa** a 100°C y 1 [at] (bajo condiciones normales o estándar)

Datos: **Calor latente** de ebullición del agua = ΔH° eb H₂O = 9,72 [kcal/mol] ; q = ΔH_i
Calor latente de fusión del agua = ΔH° fusión H₂O = 1,43 [kcal/mol] ¿Se puede usar q = n s dT ?

1 litro de agua = 1000 gramos de agua (densidad = 1 [g/ml]) y 1000 / 18 = 55,55 moles de agua

Resp.: hervir: 540 [kcal] extensivo ¿y por mol? 9,72 [kcal/mol] intensivo
 ¿Y para fundir un kilo de hielo? = 79,44 [kcal]
 ¿Signos de estos "calores" o entalpías? ¿Qué es más fácil, fundir o hervir agua?

16

Gráficos Temperatura v/s Entalpía: Aplicando ambos cambios de estado en forma conjunta

Ejercicio7: Calcule el calor necesario para que 1 mol de agua **líquida** a 25°C y 1 [at] de presión se transforme en agua **gaseosa** a 120°C y 1 [at].

Construya un gráfico cualitativo de T v/s ΔH

2 tratamientos distintos: $\Delta H = n s dT$ $\Delta H = \Delta H_f$

Δ líquido: 1 [mol] 18 [cal/mol °] (100-25) [°] = 1350 [cal]
 Ebullicir : 1 [mol] 9720 [cal] = 9720 [cal]
 Δ gas : 1 [mol] 7 [cal/mol °] (120-100) [°] = 140 [cal]
(ojo Unidades) Total = + 11,21 [kcal]

3º Entalpía en reacciones químicas. Entalpía de reacción

Gráfico Entalpía, H v/s coordenada de reacción

$A \Rightarrow B$
 $\Delta H_{reacción} = H_{producto} - H_{reactivos}$
 (función de estado, reaccionantes y productos a igual Temperatura)

Reacción: $a A + b B \Rightarrow c C + d D$

$\Delta H_{reacción} = (\Sigma H_{productos}) - (\Sigma H_{reaccionantes})$

Extensiva = $(c H_f^o C + d H_f^o D) - (a H_f^o A + b H_f^o B)$ (a,b,c,d son coeficientes estequiométricos)
Ecuación debe estar balanceada. Antes de un ejercicio, definir el estado de referencia H_f^o 17

Tablas en handbooks: [Kcal/mol], [kerg/mol], [kJ/mol] etc.

	ΔH_f^o [Kcal/mol]	S^o [cal/molK]	ΔG_f^o [Kcal/mol]		ΔH_f^o [Kcal/mol]	S^o [cal/molK]	ΔG_f^o [Kcal/mol]
Ba ²⁺	ac	-128,67	3,0	-134,02	H	g	52,095
BaSO ₄	s	-350,20	31,6	-325,6	H ⁺	ac	0
C	diam	0,453	0,58	+0,693	H ₂	g	0
C	graf	0	1,36	0	H ₂ O	g	-57,80
Ca	s	0	9,95	0	H ₂ O	liq	-68,32
CaCl ₂	ac	-209,82	13,2	-	H ₂ O ₂	ac	-45,68
CaCO ₃	s	-288,45	22,2	-269,8	HCl	ac	-40,02
CaO	s	-151,90	9,5	-144,37	N	g	113
CH ₄	g	-17,89	44,5	-12,13	N ₂	g	0
CH ₃ OH	g	-48,10	56,8	+2,73	NaCl	ac	-97,30
CH ₃ OH	liq	-57,04	30,3	-39,76	NaOH	ac	-112,24
CO	g	-26,42	47,3	-32,78	NH ₃	g	-11,04
CO ₂	g	-94,05	51,1	-94,254	NH ₄ NO ₃	s	-87,30
Cl ⁻	ac	-39,952	13,5	-31,372	N ₂ O	g	19,49
Cr ³⁺	ac	-61,20	-73,5	-51,556	O ₂	g	0
Cr ₂ O ₇ ²⁻	ac	-364,0	51,1	-311,0	O	g	-59,553
Fe	s	0	6,5	0	O ₃	g	34,1
FeO	s	-64,3	12,9	-58,0	OH ⁻	ac	-54,97
Fe ₂ O ₃	s	-196,50	21,5	-177,4	SO ₄ ²⁻	ac	-216,90
CH ₃ NH ₂	g	-5,49	+58,15	-7,67			

¿Qué implicancia tiene que gran mayoría sean negativos? ¿Elementos? ¿Compuestos?
 ¿Importa el estado de agregación de cada compuesto?

19

Estado de referencia termodinámico

E, H, S y G son términos energéticos. No es posible obtener valores absolutos
 Se debe establecer un estado de referencia arbitrario. (En al caso de la altura, nivel cero ¿?)

Presión = 1 [at], Temperatura = 25 [°C], electrolitos, concentración = 1 [Molar], actividad = 1 [Molar]
Nota: En gases ideales (0 °C o 273 K), en termoquímica (25°C o 298 K)

Para todos: sólidos, líquidos, gases o iones (en su estado de agregación normal)
Estado de referencia o estándar de formación: Para todos los elementos químicos, en su forma más estable, se define un valor arbitrario $H_f^o_{formación} = 0,00$ [kcal / mol] o [J/mol] **H° o H supra cero**

Ejemplos: Valores de ΔH_f^o

[k cal / mol]	ΔH_f^o		ΔH_f^o		ΔH_f^o		ΔH_f^o
O ₂ gas	0	Br ₂ líquido	0	H ₂ gas	0	H ⁺ ac	0
O ₃ gas	+ 33,96	C grafito	0	H gas	52,1	CO ₂ gas	- 94,05
O atómico gas	+ 59,1	C diamante	+ 7,96	H ₂ O gas	- 57,8	H ₂ O liq	- 68,3

Ejercicio8: Calcule la entalpía de combustión del carbono grafito (balancear)

Reacción balanceada	C (graf)	+	O ₂ (g)	⇒	CO ₂ (g)
ΔH_f^o (de tablas)	0		0		- 94,05

$\Delta H^o_{reacción} = - 94,05$ [kcal / mol] ¿Por qué por mol, en este caso?
 Además en este caso, la entalpía de **reacción** ($\Delta H^o_{reacción}$) es también la entalpía de **formación** ($\Delta H^o_{formación}$) del CO₂ ya que la especie producto se forma a partir de sus elementos en sus formas (alótropos) más estables.

Ejercicio9: Calcule la ΔH^o de combustión del carbono diamante. $\Delta H^o_{reacción} = - 102,01$ [kcal / mol]
Ejercicio10: ¿Cuál de los alótropos del carbono produce más calor en su combustión?
 Y, desde el punto de vista de la entalpía ¿Qué conviene más quemar carbón o diamantes?

18

Alcance

Para pH: 1a.- Dada la reacción de neutralización (1 mol cada uno): Calcule el ΔH^o de neutralización

HCl (ac)	+	NaOH (ac)	→	NaCl (ac)	+	H ₂ O (liq)	
- 40,02		- 112,24		- 97,30		- 68,32	[Kcal/mol]

ΔH^o de neutralización = - 13,36 [Kcal/mol]

2.- Repita el cálculo para la ecuación iónica:

H ⁺ (ac)	+	OH ⁻ (ac)	→	H ₂ O (liq)	
0		- 54,97		- 68,32	[Kcal/mol]

ΔH^o de neutralización = - 13,35 [Kcal/mol] ¿Que conclusión obtiene de estos resultados?

Tarea: 1b.- Repita el cálculo para cualquiera de las siguientes reacciones de neutralización:
 $(\frac{1}{2} H_2SO_4 (ac) o HCl (ac) o HNO_3 (ac) o HClO_4 (ac)) + (NaOH (ac) o LiOH (ac) o KOH (ac)) \rightarrow sal (s) + H_2O (liq)$
 ¿Que conclusión obtiene de estos resultados? **Ayuda** (Fuerza de estos ácidos y bases)

Tarea: 1c.- En cambio, que ocurre en:

CH ₃ COOH (ac)	+	NaOH (g)	→	CH ₃ COONa (ac)	+	H ₂ O (liq)	
x		- 112,24		y		- 68,32	[Kcal/mol]

HCl (ac)	+	NH ₃ (g)	→	NH ₄ Cl (s)	
- 40,02		- 11,04		z	[Kcal/mol]

ΔH^o de neutralización: $\neq y < | 13,36$ [Kcal/mol] | ¿Que conclusión obtiene de ambos resultados?
Ayuda (Fuerza de estos ácidos y bases)

20

Preguntas varias. Entalpía, ΔH (con estequiometría y/o soluciones)

Alcance

- Indique el motivo por el cual, el parámetro termodinámico más utilizado en la vida diaria es la entalpía, ΔH, en contraposición a la variación de energía, ΔE

- ¿Cuántas calorías se encuentran contenidas en un litro de licor si la reacción de combustión del etanol libera 326,7 [kcal/mol]. Suponga que la densidad del licor = 1 [g/mL] y este es 45 % (p/p) en etanol. Dato adicional: Reacción de combustión del etanol: $C_2H_6O + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$
Etanol = $CH_3-CH_2-OH = C_2H_6O$ de Masa Molar = 46 [g/mol] (Resp. ≈ - 3196 [kcal])

- Considere la siguiente reacción: $2 Na (s) + Cl_2 (g) \rightarrow 2 NaCl (s)$ ΔH° reacción = - 821,8 [kJoules]

a.- ¿Cuanto calor se libera o absorbe en la formación de 1 mol de sal?

b.- Calcule la cantidad de calor transferido cuando 5,6 g de Na (s) reaccionan a presión constante.

c.- ¿Cuántos gramos de NaCl se producen durante un cambio de entalpía de 16,5 [kJ]?

d.- ¿Cuántos kJ de calor son absorbidos cuando 44,1 g de NaCl (s) se descomponen en Na (s) y Cl₂ (g) a presión constante? (Masas Molares; Na = 23; Cl = 35,45 [g/mol]) (Resp. a = - 410,9 [kJ], b = - 100 [kJ], c = 2,3 g y d = + 310 [kJ]).

- La siguiente reacción de combustión de etano $[C_2H_6 (g) + 7/2 O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (g)]$, tiene una entalpía de reacción = ΔH°r = - 1430 [kJ]. ¿Cuánto vale ΔH°r para la reacción inversa?

Divertimentos con esto: ΔH° neutralización = - 13,3 [kcal/mol]; ΔH° de disolución de NaOH = - 10,3 [kcal/mol] MM del NaOH = [40 gr/mol] dH = q = n sp dT , sp para todas las sustancias = 1 [cal / mol K]

Ejercicio: Calcule la ΔH de reacción a una temperatura distinta de 25°C ° condiciones estándar 25°C y 1 [at]

Significa "calentar o enfriar" el valor termodinámico obtenido a 25°C hasta esta temperatura
 $\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C} + n S_p \Delta T$ Para una reacción o para una especie química.

Como extensiva = Σ Sp (productos) - Σ Sp (reaccionantes) (coef. Estequiométricos incluidos) = ΔSp
¿Dónde está el número de moles, n? En la ecuación balanceada

¿Y si la presión fuera distinta de 1 [at]? Dependencia de la presión es leve. ΔH no cambiará mucho (+ FQ)21

Ejercicio11: Dadas las siguientes reacciones balanceadas con sus entalpías estándar, ΔH° reacción

a	$2 C_2H_6 (g) + 7 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 6 H_2O (l)$	- 3120 [kJ]	
b	$C (graf) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (s)$	- 394 [kJ]	/mol
c	$O_2 (g) + 2 H_2 (g) \rightarrow 2 H_2O (l)$	- 572 [kJ]	

1.- Calcule la variación de entalpía de la reacción: $2 C (s) + 3 H_2 (g) \rightarrow C_2H_6 (g)$ (de formación) **Algebra**

- a	$4 CO_2 (g) + 6 H_2O (l) \rightarrow 2 C_2H_6 (g) + 7 O_2 (g)$	+ 3120 [kJ]
+ 4 b	$4 C (graf) + 4 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (s)$	- 394 * 4 [kJ]
+ 3 c	$3 O_2 (g) + 6 H_2 (g) \rightarrow 6 H_2O (l)$	- 572 * 3 [kJ]

Σ = $4 C (graf) + 6 H_2 (g) \rightarrow 2 C_2H_6 (g)$ ΔH° reacción = - 172 [kJ] /mol?

Solicitada: $2 C (s) + 3 H_2 (g) \rightarrow C_2H_6 (g)$ ΔH° reacción = - 86 [kJ / mol etano]

¿Cuánto calor desprende la reacción por mol de C? por mol de hidrógeno? por mol de etano?

2.- Utilizando solo la reacción a y valores de tablas, calcule el valor del ΔH° formación del etano, C₂H₆ Compare con el valor de la reacción final obtenida en 1

a	$2 C_2H_6 (g) + 7 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 6 H_2O (l)$	- 3120 [kJ] → - 745,16 [kcal]
Tablas: ΔH°f	x 0 - 94,05 - 68,32 [kcal/mol]	1 [cal] = 4,187 [joule]

ΔH° reacción = Σ ΔH°f productos - Σ ΔH°f reaccionantes (estequiometría)

- 745,16 [kcal] = [6 * (- 68,32) + 4 * (- 94,05)] - [7 * 0 + 2 * x]

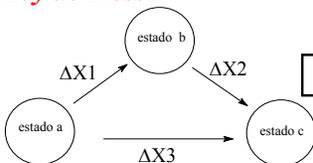
Algebra x = - 20,478 [kcal] = - 85,74 [kJoules/mol]

3.- ¿Cuáles de estas reacciones son reacciones de formación de algún compuesto? b, c(?) y 1

23

Ley de Hess

Aplicable a cualquier función de estado (no dependen de la trayectoria, solo del estado final e inicial)



ΔE, ΔH, ΔS, ΔG

Es un ciclo.

Variación de cualquier función de estado = Δf(x) = 0

$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

o cualquier combinación algebraica adecuada.

No cambio de estado físico o de agregación
Simplemente, son estados termodinámicos

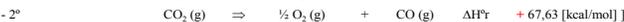
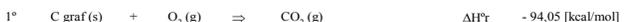
Ejemplo sencillo: Dadas las siguientes reacciones descritas en un Handbook



Calcule la variación de entalpía (o entropía, o energía de Gibbs, como se verá después) de la reacción:



Algebra: (1° - 2°)



Ley de Hess: Permite calcular la variación de cualquier función de estado (Δf(x), (ΔE, ΔH, ΔS, ΔG) de cualquier proceso cuya medición calorimétrica no sea posible. Mediante algebra

22

Alcance

Hess

- A partir de los siguientes valores de Entalpía estándar:

$H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow H_2O (l)$	ΔH°formac = - 68,3 [kcal/mol]
$CaO (s) + H_2O (l) \rightarrow Ca(OH)_2 (s)$	ΔH°reacc = - 15,3 [kcal/mol]
$Ca (s) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow CaO (s)$	ΔH°formac = -151,8 [kcal/mol]

Calcule la Entalpía de formación estándar de Ca(OH)₂ (s) (Resp. = - 235,4 [kcal/mol]).

¿Tiene alguna importancia el estado de agregación (sólidas, acuosas, gaseosas) de las especies químicas sobre el valor de ΔH°?

Tipos de entalpías de reacción

ΔH de combustión	CH ₄ (g)	+	2 O ₂ (g)	⇒	CO ₂ (g)	+	2 H ₂ O (l)
ΔH de atomización			O ₂ (gas)	⇒	2 O at (gas)		
ΔH de dilución	H ₂ SO ₄ (ac)	+	n H ₂ O (l)	⇒	H ₂ SO ₄ n (H ₂ O)		OJO
ΔH de neutralización	H ₃ O ⁺ (ac)	+	OH ⁻ (ac)	⇒	2 H ₂ O (l)		-13,34 [kcal]
ΔH de hidratación	Na ⁺ (gas)	+	Cl ⁻ (gas)	H ₂ O ⇒	Na(H ₂ O) _n ⁺	+	Cl(H ₂ O) _n ⁻

ΔH disolución, etc. y etc.

Tarea: Represente la ecuación de una disolución de un sólido cualquiera

TP Termoquímica. Comprobar validez de la Ley de Hess

24

Alcance

Ciclo de Born-Haber (Aplicación de Hess)
 Aplicable a cualquier función de estado (no dependen de la trayectoria, solo del estado final e inicial)

Como es un ciclo: $\Delta H_{ciclo} = 0$
 $\Delta H_{sub} + D/2 + PI + AE + \Delta H_{retic} - \Delta H_f NaCl(s) = 0$
 Similarmente, vea usted:
 $\Delta H_f NaCl(s) - \Delta H_{retic} - PI - AE - \Delta H_{sub} - D/2 = 0$

Algebra: Despejar cualquiera se desee
 $\Delta H_f NaCl(s) = \Delta H_{sub} + D/2 + PI + AE + \Delta H_{retic}$

En este caso determinar
 $\Delta H_{retic} = (-U_{crist}) = \Delta H_f NaCl - \Delta H_{sub} - D/2 - PI - AE$
 $\Delta H_f NaCl(s) = -410,7 \text{ [kJ/mol]}$
 $\Delta H_{sub} + D/2 = +107,6 + 120 = +227,6 \text{ [kJ/mol]}$
 $PI + AE = +495,8 + (-348,8) = +147 \text{ [kJ/mol]}$
 $\Delta H_{retic} = (-U_{crist}) = -410,7 - 227,6 - 147 = -785,3 \text{ [kJ/mol]}$

Libros: otros dibujos mejores para ciclos

25

Energías de Enlaces Entalpías de Disociación de Enlaces, D° [Kcal/mol]

Enlace	D°	Compuesto	Enlace	D°	Compuesto
N=N	226	N ₂	S-H	88	SH ₂
O=O	119	O ₂	C=O	178	Cetona orgánica
O-O	34	H ₂ O ₂	C=O	192	CO ₂
H-H	104	H ₂	C=O	257	CO
Cl-Cl	78	Cl ₂	C=N	184	Cianuro
H-O	111	H-OH	C=N	42	Ciano orgánico
H-O	106	H-OOCH ₃	C-Cl	84	Haluro de carbono
C-C	83	Alcano CH ₃ -CH ₃	P-P	50	P ₄ H ₄
C=C	146	Alqueno CH ₂ =CH ₂	P=P	125	P ₂
C=C	146	Aromático, Benceno	P-H	78	PH ₃
C=C	200	Alquino orgánico	P-O	80	P ₄ O ₆
C-H	99	Alcano	S-S	63	S ₈
C-H	111	Alqueno	S-O	125	SO
C-N	73	Amina	S-Cl	65	SCL ₂
C-O	86	Alcohol	Se-Se	38	Se ₂ Cl ₂
N-H	93	NH ₃	Si-Si	54	Si _n
P-H	78	PH ₃	Si-H	76	SiH ₄

Fin del primer principio de la TD

Alcance

27

Alcance

Energías de enlace

Dada la reacción	O ₂ (g)	⇒	2 O at (gas)
Tablas, ΔH_f°	0,0		59,1

Una reacción de atomización $\Delta H_{reacción}^\circ = 2 * 59,1 = 118,8 \text{ [kcal]}$ por mol ?
 Esta entalpía de reacción estándar es también la energía del enlace doble O=O
 También, es la energía de disociación (D) de este doble enlace. Difieren únicamente en el signo
 (+) positivo, gastar, aplicar, Energía para romper un enlace.
 (-) negativo, liberar Energía al formar un enlace

Ej. Dado	H ₂ (g)	⇒	2 H at (gas)
Tablas, ΔH_f°	0,0		51,2

$\Delta H_{reacción}^\circ = 2 * 51,2 = 102,4 \text{ [Kcal]}$
 = Energía disociación H-H = D = (102,4 [kcal]) y
 = Energía del enlace simple H-H (102,4 [kcal])

Ej. Dada	CO ₂ (g)	⇒	C (gas)	+	2 O at (gas)
Tablas, ΔH_f°	0,0		+ 60		+ 59,1

$\Delta H_{reacción}^\circ = 2 * 59,1 + 60 = 178,8 \text{ [Kcal]}$
 = Energía de disociación, D del CO₂,
 (E disociación / 2) = 89,1 [Kcal.] = Energía del enlace C=O

Existen tablas de valores de **Energía de enlace**
 - en valores absolutos (sin signos)
 - **aproximados** (compilado de muchas reacciones)
 Ejemplo: CH₃-CH₃ C-C es distinto a: CH₃-CO-CH₂-CH₂-CO-CH₃ (distinto entorno)
 Por lo tanto uso debe ser **cuidadoso** (ejemplo: CO₂ → CO + O y CO → C + O) (enlace)

1º valores de entalpías estándar, método directo. precisión
 2º Ley de Hess, método indirecto.
 3º Energía de enlace (cuando no se dispone de otro valor)

26

2º principio de la termodinámica

($\Delta S_u \geq 0$) Governa **en que sentido** ocurren los procesos espontáneos, irreversibles o naturales (incluyendo las reacciones químicas). ($\Delta S_u = 0$, reversible, equilibrio). ($\Delta S_u > 0$ irreversible, real, espontáneo)

Un recipiente con dos cámaras separadas por una pared. Una cámara con gas y la otra al vacío. Se levanta la pared.

Espontáneamente, el gas se reparte en las dos cámaras (se desordena), S = grado de desorden.
 Nunca el proceso inverso (¿?) ¿Se puede el proceso inverso? Difícil pero, SI

Ludwing Boltzman Padre de la Termodinámica Estadística (Estudio de grandes poblaciones, FQ-III)
 Entropía relacionado con **probabilidad (W)** **S = k ln W** (época, logaritmo natural, log) (k = R/N₀)

Experimento: Una caja con 4 lugares y en ella disponemos 2 bolitas iguales ¿De cuantas maneras se ordenan?

Estado inicial : 2 bolitas al lado derecho (u otro lado cualquiera)

Número de modos de producir este arreglo, W inicial = 1 S inicial = k ln W = 0
 (en realidad primera 1º de 4 maneras, 2º de 3, etc. Número de microestados)

Desordenar ¿De cuantas maneras posibles?

De 6 modos posibles Probabilidad, W final = 6 Entropía final, S final = k ln 6
 $\Delta S = S_{final} - S_{inicial} > 0$ La entropía del sistema aumenta ($\Delta S_{sistema} > 0$) Proceso espontáneo (real)
Nota: trampita chica/grande, solo sistema, no universo

¿Qué ocurriría si por azar, se **volviera a la misma distribución inicial**? Desde un arreglo posible al mismo W inicial = 1 y W final = 1 (S inicial = k ln 1 y S final = k ln 1)
 $\Delta S_u = 0$, es un proceso reversible. No se puede distinguir estado final del inicial. **Equilibrio**

28

2º principio de la termodinámica

($\Delta S \geq 0$) $\Delta S = 0$ Reversible, equilibrio $\Delta S > 0$ irreversible, real, espontáneo, jamás $\Delta S < 0$

Se define entropía: (2º principio de la TD) (Definición operacional o matemática)

$Entropía = S = (\sum dq) / T$, $dS = dq / T$ Si proceso a presión constante $dq = dH$

Nota: Entropía NO es calor / Temperatura (Esta es una definición operacional)

3º principio de la TD

S de un sólido puro, en su forma cristalina más perfecta a cero K (0 grados K) es **arbitrariamente** = 0,00

- A medida que desciende la temperatura se restringe la posibilidad de traslación. A 0 K no existiría ni rotación en torno a un enlace, ni vibración, totalmente fijo. $\rightarrow \rightarrow$ **Desorden nulo. ¿Quién va contra esto?**

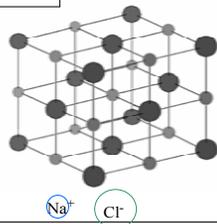
Condiciones estándar: P = 1 [at] T = 25°C iones, actividad o concentración = 1 [Molar]
Gases, líquidos, sólidos en su estado normal de agregación

Sistema	u.e.		u.e.		J / mol K
C grafito	1,4	H ₂ O (liq)	16,7	H ⁺ (g)	108,9
C diamante	0,6	H ₂ O (gas)	45,1	H ₂ (g)	130,58

u.e. = unidades entrópicas = [calorías / mol K]

Entropía y desorden: Sº gas > Sº líquido > Sº sólido

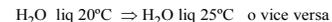
Nota: Único cero = H⁺ (ac); (ΔH°_f , Sº, y ΔG°_f = todos y cada uno = 0,00)



29

$Integral = \int (dx/x) = \ln x$

1º.- "Calentar o enfriar" un compuesto. Efecto de la temperatura sobre la entropía



$dS = dH / T$ $dH = dq_p$ $q = n s_p dT$ luego $dH = n s_p dT$

$dS = n s_p dT / T$ e integrando $\Delta S = n s_p \ln (T_{final} / T_{inicial})$

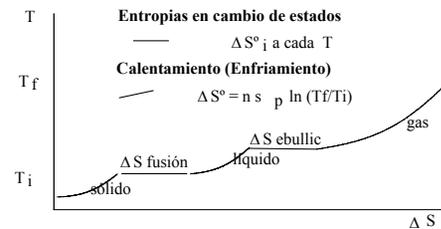
Solo recuerdo: Gases $n s_p \approx n s_v + nR$ Para sólidos y líquidos $S_p \approx S_v$
Todos los casos se supone S independiente de la T, en el rango estudiado (Variación en FQ)

Al igual que en entalpía, ΔH
Si ambos fenómenos integrados

Gráfico Temperatura-Entalpía
Ahora, Temperatura-Entropía

¿Cuál es la única diferencia?

Nota: Entropía no es Calor
Tampoco es calor/temperatura



Más: Entropía a una temperatura distinta de 25°C ("calentar" o "enfriar" el valor de dS)

$\Delta S_T = \Delta S_{25^\circ C} + n s_p \ln (T_f / T_i)$ (Similar que en ΔH , $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{25^\circ C} + n S_p \Delta T$)

De una especie s_p

De reacción química $\sum S_p (prod) - \sum S_p (reacc)$ (coef. estequiométricos incluidos) = ΔS_p

1

Entropía, S, en Termoquímica

Varios \rightarrow 3

Al igual que con Entalpía, Entropía en termoquímica. **Solo calculable S del sistema**

1º.- Ej.: H₂O liq 20°C \Rightarrow H₂O liq 25°C "calentar o enfriar" un compuesto (existe ΔT)

2º.- Ej.: H₂O liq 100°C \Rightarrow H₂O gas 100°C cambio de estado físico o de agregación

(isotérmico, $\Delta T = 0$) ΔH ebullición, (id. fusión, congel. etc) **Reversible.**

3º.- Ej.: H₂O liq + A⁺ (ac) \Rightarrow H⁺ (ac) + AOH (ac) reacción química

2º Cambios de estado físicos de agregación: Reversibles, isotérmicos e isobáricos

$dS = dq / T$; $= dH_i / T$ y por lo tanto $\Delta S = \Delta H_i / T$

ΔH_i en tablas. **Calores latentes del sistema**

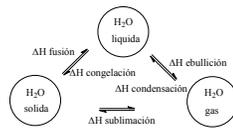
Ejercicio12: ¿Cuánto vale el cambio entrópico en la conversión de 1 mol de agua

líquida a 100°C y 1 [at] de presión en agua gaseosa a 100°C y 1 [at]

Datos: "Calores latentes": ΔH°_{eb} H₂O = 9,72 [kcal/mol]

Ebullición: dS sistema o reacción = $dH / T = + 9720$ [cal/mol] / 373 [K] = + 26,06 [cal/mol K] = + 26,06 [u.e.]

¿Y en el proceso inverso, la condensación? Pero, todo esto es ΔS del sistema ¿ Universo y ½ ?



Dificultad Importante: Existen: S sistema (S s), S del medio (S ½) y obviamente **S u = S s + S ½**
El criterio de espontaneidad o de equilibrio depende de **S universo** 2º principio: $\Delta S u \geq 0$

S del universo es constante. en un sistema aislado, o reversible, o equilibrio $dS u = 0$ o $\Delta S u = 0$

S del universo siempre aumenta, para todos los demás procesos: reales, irreversibles, espontáneos

$dS u > 0$ o $\Delta S u > 0$

S del universo nunca decrece, tiende a un máximo. Jamás $dS u < 0$

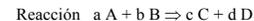
Ejercicio13: ¿dS del universo en la ebullición? = 0, por definición (reversible) ¿dS del sistema y del ½ ?

Ejercicio14: ¿dS del universo en la condensación? = 0, por definición (reversible) ¿dS del sistema y del ½ ?

Para los procesos no reversibles o reales vamos a tener problemas

30

3º.- Cambio entrópico en reacciones químicas



ΔS reacción = ($\sum S$ productos) - ($\sum S$ reaccionantes)

extensiva = (c Sº C + d Sº D) - (a Sº A + b Sº B) (a,b,c,d son coeficientes estequiométricos)

Ejercicio15: Calcule el cambio entrópico estándar del sistema, ½ y del universo, de la reacción:

balanceada	CaCO ₃ (s)	\Rightarrow	CaO (s)	+	CO ₂ (g)
Sº [u.e.]	22,5		9,5		51,06

ΔS° reacción = +38,06 [u.e.] = + 38,06 [cal/mol K] (> desorden) ¿Significa esto que es espontánea?

Sólo se tiene acceso a ΔS del sistema. $\Delta S_s > 0$ no indica espontaneidad, solo > desorden
 $\Delta S_{universo} \geq 0$ SI es criterio de espontaneidad o no

Ejercicio16: Calcule el cambio de entropía estándar para la reacción:

balanceada	CaCO ₃ (s)	+	2 HCl (ac)	\rightarrow	CaCl ₂ (s)	+	CO ₂ (g)	+	H ₂ O (l)
Sº [u.e.]	+22,2		+13,2 *2		+13,21		+51,1		+16,7

ΔS reacción = + 32,4 [cal] ¿Espontánea o sólo se concluye que aumenta el grado de desorden?

ΔS de reacción (sistema) si se puede obtener o calcular para todos los procesos (reversibles o en equilibrio e irreversibles o reales o espontáneos) pero, ΔS del medio sólo se infiere en procesos irreversibles.

¿Cuánto vale dS_u, dS_s y dS_{1/2} si sabemos que este proceso o reacción es reversible o está en equilibrio?

¿ Cuánto vale dS_u, dS_s y dS_{1/2} si sabemos que este proceso o reacción es espontáneo?

¿ Cuánto vale dS_u, dS_s y dS_{1/2} si sabemos que este proceso o reacción es no espontáneo?

32

De otra manera:

- Infera los valores que puede adoptar (ΔS sistema + ΔS 1/2) para que el proceso sea espontáneo
(Con valores supuestos o inferidos de ΔS s (Relacione con el grado de desorden))

$$S^\circ \text{ sólido} < S^\circ \text{ líquido} < S^\circ \text{ gas}$$

Analice primeramente cuando cada proceso esta en el equilibrio

- Ejemplo: Proceso espontáneo: $\text{CaCO}_3 \text{ s} \rightleftharpoons \text{CaO s} + \text{O}_2 \text{ g}$ ΔS sistema, $\Delta 1/2$ ¿?
- Ejemplo: Proceso espontáneo: $\text{CH}_4 \text{ g} + 2 \text{O}_2 \text{ g} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ g} + 2 \text{H}_2\text{O liq}$ ΔS sistema, $\Delta 1/2$ ¿?
- Ejemplo: Proceso espontáneo: $\text{H}_2\text{O liq} + \text{A}^+ \text{ (ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{ (ac)} + \text{AOH (ac)}$ ΔS sistema, $\Delta 1/2$ ¿?

De tablas (valores experimentales) solo podemos obtener el ΔS del sistema, su signo (+ o -) no es un criterio de espontaneidad, solo de más desorden ($\Delta S > 0$) o más orden ($\Delta S < 0$).

El ΔS del medio se infiere

Luego, teniendo ambos se obtiene dS (criterio de espontaneidad, $dS \geq 0$)

$$dS = \sum dq_{\text{reversibles}} / T \quad \text{Afortunadamente, existe otro parámetro mejor que este}$$

33

Energía Libre de Gibbs (ΔG)

El criterio de espontaneidad es el ΔS del universo ($\Delta S \text{ universo} \geq 0$)
Y solo se tiene acceso simple al ΔS del sistema, (una medida del grado de desorden del sistema)

Una nueva función de estado que solo depende del sistema como criterio de espontaneidad

Se define: **Energía Libre de Gibbs** $G = H - T \cdot S$ **función de estado, extensiva**

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= H_1 - T_1 \cdot S_1 \\ G_2 &= H_2 - T_2 \cdot S_2 \end{aligned} \right\} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{ó} \quad dG = dH - T dS$$

isotérmico

Criterios de espontaneidad y equilibrio $\Delta S \text{ univ} \geq 0$ **es equivalente con** $\Delta G \leq 0$

$\Delta S \text{ univ} \geq 0$: $\Delta S \text{ univ} > 0$ espontáneo $\Delta S \text{ univ} = 0$ equilibrio
($\Delta S \text{ sistema} > 0$ implica solamente mayor desorden del sistema, NO indica espontaneidad)

Aplicando Energía libre se tiene: $\Delta G \leq 0$: $\Delta G = 0$ equilibrio y $\Delta G < 0$ espontáneo

Otro aspecto relevante: en ΔG cada término depende únicamente del sistema

Por ello no es necesario indicarlo $dGs = dHs - T dSs$

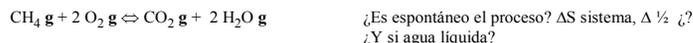
ΔG	=	ΔH	-	$T \Delta S$
Energía libre		Termino entálpico		Termino entropico

35

Preguntas varias. Entropía

Alcance

Sin valores de tablas ¿Cuánto vale el cambio entrópico en?:



- Sin utilizar valores de tablas prediga el signo de ΔS de reacción en cada proceso:

- a.- Congelamiento de 1 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- b.- Oxidación de Magnesio: $2 \text{Mg}^\circ_{(s)} + \text{O}_2_{(g)} \rightarrow 2 \text{MgO}_{(s)}$

*.- Prediga y luego calcule el cambio de entropía estándar para las reacciones:

- a.- $\text{Ca}_{(s)} + 1/2 \text{O}_2_{(g)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)}$ Resp. : $\Delta S^\circ \approx -24,95$ [cal/ mol K]
- b.- $\text{CaCO}_3_{(s)} + 2 \text{HCl}_{(ac)} \rightarrow \text{CaCl}_2_{(s)} + \text{CO}_2_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ Resp. : $\Delta S^\circ \approx +32,4$ [cal/ K]
- c.- $\text{N}_2_{(g)} \rightarrow 2 \text{N}_{(g)}$ Resp. : $\Delta S^\circ \approx +27,4$ [cal / K]

Explique el signo y la magnitud de ΔS° de cada reacción. Indique además, si el cambio de entropía de la reacción favorece o desfavorece la reacción respectiva. ¿Basta conocer el signo del cambio de entropía de reacción para predecir el sentido en que ocurre una reacción?

Un proceso tiene ΔS (sistema) = - 10 [u.e.] y esta en equilibrio ¿Cuánto vale ΔS 1/2 y ΔS universo?

Id. ¿Si el proceso es espontáneo?

Id. ¿Si el proceso no es espontáneo?

* Valores de tablas

34

Ejercicio 17: Analice los valores y signos que puede adoptar ΔG , dados los valores y signos de ΔH y ΔS
No considere aún la temperatura, todavía es estándar (25 °C)

ΔG	=	ΔH	-	$T \Delta S$
¿?		+ (endotérmico)		+ (> desorden sistema)
¿?		- (exotérmico)		- (> orden sistema)
Si criterio de espontaneidad		No criterio de espontaneidad		No criterio de espontaneidad

Más complicado: agregue a su análisis tanto a ΔS 1/2 como a ΔS universo

Estado estándar para ΔG

(Tablas)

$P = 1$ [at]; $T = 25^\circ\text{C}$; actividad (concentración) = 1 M, sólidos, gases, líquidos y iones en su estado de agregación normal.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{ó} \quad dG^\circ = dH^\circ - T dS^\circ$$

	[kcal/mol]		[kcal/mol]		[kcal/mol]
N_2 (gas)	0	H_2O (liq)	- 68,32	H^+ (g)	48,58
NO (gas)	+20,72	H_2O (gas)	- 54,64	H_2 (g)	0

Mismos elementos con entalpía, $\Delta H_f^\circ = 0$ tienen Energía libre de Gibbs, $\Delta G_f^\circ = 0$

(Por ello entropía, S° no tiene un subíndice f, es asignado, arbitrario)

Nota: Único cero = H^+ (ac) ; (ΔH_f° , S° , y ΔG_f° = todos y cada uno = 0,00)

36

Termoquímica en ΔG

(Varios → nuevamente solo 3)

Alcance

- 1º.- Ej.: $H_2O \text{ liq } 20^\circ C \Rightarrow H_2O \text{ liq } 25^\circ C$ "calentar o enfriar" un compuesto
- 2º.- Ej.: $H_2O \text{ liq } 100^\circ C \Rightarrow H_2O \text{ gas } 100^\circ C$ cambio de estado físico o de agregación
- 3º.- Ej.: $H_2O \text{ (liq)} + A^- \text{ (ac)} \Rightarrow H^+ \text{ (ac)} + AOH \text{ (ac)}$ reacción química

2º.- Cambios de estados físicos: **Reversibles, isotérmicos** e isobáricos, por lo tanto, $\Delta S_u = 0$ y $\Delta G = 0$

Aplicando la definición: $dS = dq / T = (\text{a presión constante}) = dH / T$ **Calores Latentes**

en $\Delta G = \Delta H - T * \Delta S = \Delta H - T * \Delta H / T = 0$ por definición, **reversible, dG y dSu = 0**

Hervir agua desde 100°C hasta 100°C y, hasta 120°C
Condensar agua desde 100°C hasta 100°C y, hasta 25°C

3º.- Cambio de energía libre en una reacción química

Reacción $a A + b B \Rightarrow c C + d D$ (a,b,c,d = coeficientes estequiométricos)

$\Delta G_{\text{reacción}} = (\sum \Delta G_{\text{productos}}) - (\sum \Delta G_{\text{reaccionantes}})$ **Función de estado, extensiva**

Ejercicio 18: Calcule cambios de entalpía (ΔH), de entropía (ΔS) y de energía libre de Gibbs (ΔG) para la reacción:

Balanceada	CH ₃ OH (l)	+	NH ₃ (g)	→	CH ₃ NH ₂ (g)	+	H ₂ O (g)
ΔH° _f [Kcal/mol]	- 57,04		- 11,04		- 5,49		- 57,8
S° [cal/molK]	+ 30,3		+ 46,0		+ 58,15		+ 45,1

ΔG°_f [Kcal/mol]

Nota: Se podrían haber agregado los ΔG°_{formación} de cada compuesto pero, es poco usual hacerlo

ΔH° reacc. = +4,79 [kcal] ; ΔS° reacc. = + 26,95 [cal°] ; dG = dH - T dS = - 3,24 [kcal]

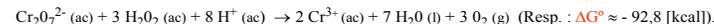
¿Que le indica cada resultado? Ojo con las unidades /mol?

37

Preguntas varias. Energía Libre de Gibbs

- En la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ Defina cada término y los valores que puede adoptar y ¿Qué le indica cada uno de ellos?

*.- Calcule el cambio de entalpía, de entropía y de energía libre de Gibbs en condiciones estándar para la siguiente reacción e indique si se puede o no oxidar peróxido de hidrógeno, H₂O₂ con dicromato en medio ácido.



Muchas reacciones orgánicas, biológicas (bioquímicas) de sustitución (no condensación (chicos → grandes) o, ruptura (grandes → chicos)) tienen ΔS tendiendo a cero (¿Por qué?). Por ende, éstos colegas consideran **solamente** al ΔH como criterio de espontaneidad (Sin usar ΔS universo o ΔG)

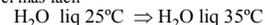
*.- Tomando como ejemplo cualquier compuesto de los indicados en la tabla adjunta de datos termodinámicos ratifique que **jamás** se cumple la expresión $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ para **uno** cualquiera de ellos (Es decir, en sentido horizontal).

Sin embargo, siempre se cumple esta misma expresión para cualquier reacción, a menos que haya cometido un error (Generalmente, estequiométrico). Tabla posterior → →

39

1º.- Cambio de energía libre en función de la temperatura. ("enfriar o calentar" el valor de dG)

Aparentemente el más difícil al final (Integrales) pero, se verá que es el más fácil



Recuerdo: $dG = dH - T dS$

"calentar o enfriar" tanto el valor de entalpía como el valor de la entropía (ambos en función de la T)

Ya vistos: $dH = n_s p dT$ y $dS = n_s p dT / T$ $\int dx = x$ $\int dx/x = \ln x$

Aplicando en: $dG = dH - T dS$ Note: ΔX sin supra cero, no ΔX°

$dG = dH^\circ + n_s p dT - [T dS^\circ + T [n_s p dT / T]] = dH^\circ - T dS^\circ \Rightarrow dG = dH^\circ - T dS^\circ$

"calentamiento" de H "calentamiento" de S

La única Temperatura que afecta a dG, (ΔG) es la temperatura **explícita** (T), no las **implícitas** en cada calentamiento (ó enfriamiento) de cada valor termodinámico *(porque varían en la misma forma)*

Es decir, si se le solicita calcular la ΔG a una temperatura de 35°C y ya ha calculado ΔG a 25 °C (298 K), no necesita "calentar" los valores de ΔH y de ΔS desde 25 °C hasta 35°C. Solo basta utilizar la temperatura deseada en la Gibbs

$\Delta G \text{ a } 35 = \Delta H \text{ a } 25 - T \text{ a } 35 * \Delta S \text{ a } 25$

Obviamente, en grados Kelvin

$dH = n_s p dT$ integral = $n_s p \Delta T$ y $dS = n_s p dT / T$ integral = $n_s p \ln (T_F / T_I)$

38

Temperatura de inversión. En algunos casos, ∃ una Temperatura de inversión a la cual una reacción espontánea puede dejar de serlo O, de no serlo, convertirse en espontánea.

Analice posibilidades considerando la **temperatura**

ΔH	-	T ΔS	= ΔG
+	-	+	Depende del valor de T
+	-	-	Nunca espontáneo
-	-	+	Siempre espontánea
-	-	-	Depende del valor de T

Más complicado aún: agregue posteriormente tanto ΔS½ como ΔS universo, para un caso cualquiera

Ejercicio 19: Dada la reacción: $NO \text{ g} + \frac{1}{2} O_2 \text{ g} \Rightarrow NO_2 \text{ g}$ a 25°C.

$dG = dH - T dS$

Calcule y determine: ΔH°, ΔS°, ΔG°

a.- ¿Qué le indica cada parámetro por usted obtenido?

b.- Indique si existe una temperatura a la cual se invierte el sentido de la reacción

Datos: ΔH° reacc. = -13,51 [kcal] ; ΔS° reacc. = - 17,4 [cal]

Respuesta.: ΔG° = - 8,325 [kcal] espontánea; a 25 °C

T inversión ≈ 776,4 K ≈ 503 °C

Ejercicio 20:

Mismas preguntas en la misma reacción pero cambiando **erradamente** el signo de un parámetro cualquiera

Datos: ΔH° reacc. = -13,51 [kcal] ; **ΔS° reacc. = + 17,4 [cal]** (Supón me equivoqué en el cálculo)

Respuesta.: ΔG° = - 18,695 [kcal] Más espontánea aún; T inversión ≈ - 776,4 K (No existe)

Jamás dejará de ser espontánea

40

Relación entre ΔG° y la constante de equilibrio, Kp

$dE = dq - p dV$ (1° principio) $dq = T dS$ (2° principio)
 Además, definición de Entalpía: $H = E + p \cdot V$ y definición de Energía libre: $G = H - T \cdot S$
 Solo álgebra para insertar todos estos términos en una misma expresión

Aplicando a la reacción: $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons c C(g) + d D(g)$ (equilibrada por definición)

$$\Delta G_{\text{reacc.}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} + RT \ln Q_p$$

estándar no estándar

En el equilibrio, $\Delta G_{\text{reacc.}} = 0$ (nota: NO ΔG°) $0 = \Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} + RT \ln K_p$

Despejando:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} = - RT \ln K_p$$

$$K_p = \exp [-\Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} / RT]$$

$$K_p = e^{-\Delta G^{\circ} / RT}$$

Analice con valores posibles de Qp (Mas en Redox)

Qp se transforma en Kp

Valores posibles de cada uno:

$\Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} < 0$ (reacción espontánea) $\Rightarrow K_p \gg 1$

$\Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} > 0$ (reacción no espontánea) $\Rightarrow K_p \ll 1$

$\Delta G^{\circ} = 0$; $K_p = 1$ Equilibrio químico ¿Qué para $K_p = 1$? Poco probable

Unidades:
 $\Delta H, \Delta S$ y ΔG , (dimensión)
 K es adimensional
 k cinética, (dimensión)

En el problema anterior *ejercicio 19*: $NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$ a $25^{\circ}C$ Calcule K_p y K_c
 $\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = -8,33$ [kcal] $K_p = 1,18 \cdot 10^{-6}$ (adimensional) con $R = 1,987$ [cal / mol K] K_c tarea

Tarea: $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3 H_2O_2(ac) + 8 H^+(ac) \rightarrow 2 Cr^{3+}(ac) + 7 H_2O(l) + 3 O_2(g)$ ($\Delta G^{\circ} \approx -92,8$ [kcal])
 Calcule K_p Respuesta: (No hay error en calculadora) $4,2 \cdot 10^{16}$

41

Relación entre Kp y la Temperatura

Único factor que afectaba el valor de K equilibrio (Qca. General I) (Lo dejamos pendiente)

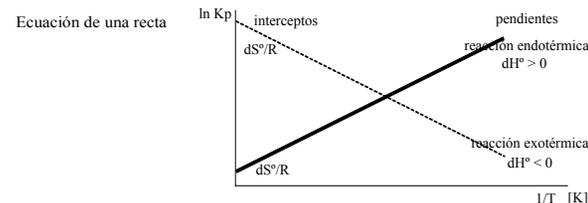
$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = - RT \ln K_p$$

/ si multiplico por (1 / RT)

$$\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} - \frac{T \Delta S^{\circ}}{RT} = \frac{-RT \ln(K_p)}{RT}$$

y arreglando términos

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$



Ecuación de una recta

$$y = a x + b$$

Variable $x = 1 / T$

$$a = - \Delta H^{\circ} / R$$

$$b = + \Delta S^{\circ} / R$$

Nota: considerando ΔH° y ΔS° son independientes de la Temperatura en el rango de T estudiado (Varían de la misma forma) Esto dado en última instancia por s_p

Así, se puede calcular el valor de K_p teniendo ΔH entre dos temperaturas dadas

$$\ln K_{p1} = - \Delta H^{\circ} / R T_1 + \Delta S^{\circ} / R$$

$$\ln K_{p2} = - \Delta H^{\circ} / R T_2 + \Delta S^{\circ} / R$$

dividiendo termino a termino

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = - \Delta H^{\circ} [1/T_1 - 1/T_2] / R$$

Ecuación de Van't Hoff

43

• Mas

Cuando en QG-1 hacíamos (suma / resta) de ecuaciones

Debíamos hacer (producto / división) de K

La razón se obtiene de la ecuación $dG^{\circ} = - RT \ln K$

Es una (suma-resta) de dG (Ley de Hess)

Matemáticamente, debe ser (producto/división) de K

• Mas

$$\Delta G_{\text{reacc.}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} + RT \ln Q_p$$

estándar no estándar

Recién determinado: $\Delta G^{\circ}_{\text{reacc.}} = - RT \ln K$

Algebra: $\Delta G_{\text{reacción}} = RT \ln (Q/K)$ o $\Delta G_{\text{reacción}} = - RT \ln K/Q$

Cuando Q se hace igual a K (ln 1) $\Delta G_{\text{reacción}} = 0$

Estamos en el equilibrio

(Nota: No es ΔG° la que se hace cero, sino ΔG)

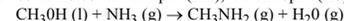
Analice cuando: $Q < K$ o cuando: $Q > K$
 (hacia que lado se desplaza la reacción para alcanzar el equilibrio)

42

Preguntas varias

Alcance

*.- Calcule los cambios de entalpía (ΔH), de entropía (ΔS) y de energía libre de Gibbs (ΔG) para la reacción:



Indique que le indica cada uno de los valores termodinámicos obtenidos.

¿Existe alguna temperatura a la cual deja de serlo o se convierte en espontánea?

(Resp. : $\Delta H^{\circ} \approx +4,79$ [kcal]; $\Delta S^{\circ} \approx +27$ [cal]; $\Delta G^{\circ} \approx -3,24$ [kcal]; $T \approx -96^{\circ}C$)

*.- Para la siguiente reacción:



Calcule su constante de equilibrio e indique ¿Qué le indica cada uno de los parámetros por usted obtenidos?

Resp. $\Delta H^{\circ} = +13,35$ [kcal]; $\Delta S^{\circ} = -19,27$ [kcal] (Orden?) ¿Porqué es importante? $\rightarrow pH$

$\Delta G^{\circ} = +19,09$ [kcal]; ¿Qué implica? $K_w \approx 1 \cdot 10^{-14}$



$$K_p = \exp [- \Delta G^{\circ}_{\text{reacc}} / R T]$$

$$dG = dH - T dS$$

fin por fin. SZC

44