

La **Termoquímica** es la parte de la Termodinámica<sup>(1)</sup> que **estudia las variaciones de energía que se producen en las reacciones químicas. Es decir, la Termoquímica estudia la conversión de energía química en energía térmica y viceversa.**

Para que se produzca una reacción química es necesario que se rompan determinados enlaces (proceso que absorbe energía) y se formen otros nuevos para formar compuestos estables (proceso que desprende energía). De aquí que existan reacciones en las que se produce una emisión de calor al exterior, **reacciones exotérmicas**, y otras en las que la reacción absorbe calor, **reacciones endotérmicas**.

De manera general el calor desprendido o absorbido en una reacción no es una magnitud definida, ya que depende del camino seguido para ir de los reactivos a los productos. No obstante (ver apuntes de conceptos básicos de Termodinámica), si el proceso se realiza bien a volumen constante o a presión constante, el cambio térmico ( $Q_V$  o  $Q_P$ ) pasa a ser algo definido e independiente de la forma en la que se lleve a cabo la reacción:

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U \\ Q_P &= \Delta H \end{aligned}$$

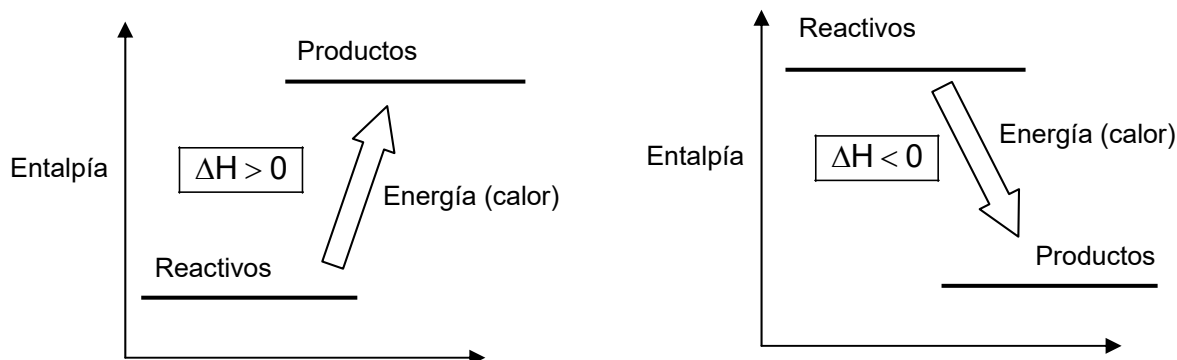
La variación de entalpía para una reacción química viene dada por la diferencia entre la entalpía de los productos (estado final) y la de los reactivos (estado inicial) y es un dato más que se añade en las reacciones termoquímicas.

Reactivos  $\rightarrow$  Productos ;  $\Delta H$

$$\Delta H = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} \text{Si: } H_{\text{Productos}} > H_{\text{Reactivos}} &\Rightarrow \Delta H > 0. \text{ Reacción endotérmica} \\ \text{Si: } H_{\text{Productos}} < H_{\text{Reactivos}} &\Rightarrow \Delta H < 0. \text{ Reacción exotérmica} \end{aligned}$$



Las reacciones químicas se realizan frecuentemente a presión constante y el calor absorbido o desprendido coincide con la variación de entalpía.

**Como la variación de entalpía depende del estado de agregación en que se encuentran las sustancias es imprescindible especificar dicho estado, tanto para los reactivos como para los productos.**

Para poder medir las entalpías de los compuestos se emplean las **reacciones de formación**. Esto es, **el proceso correspondiente a la síntesis (formación) de un mol del compuesto a partir de los elementos que lo integran.**

<sup>(1)</sup> La Termodinámica es la parte de la Física que estudia a **nivel macroscópico** las transformaciones de la energía, y cómo esta energía puede convertirse en trabajo (movimiento).

Con objeto de poder tabular calores de formación, es necesario elegir un estado estándar o estado de referencia para los elementos. La palabra estándar se refiere, no a una temperatura especial, sino a 1 atm. Así los estados estándar serán:

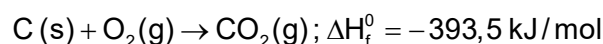
Sólidos: su forma más estable a 1 atm y la temperatura considerada.

Líquidos: líquido puro a 1 atm. Y la temperatura considerada.

Gases: gas ideal a 1 atm.

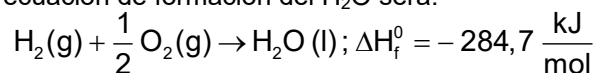
Los calores de formación estándar suelen tabularse a 25 °C (298,15 K).

Por ejemplo, si consideramos que la reacción se verifica en condiciones estándar, la ecuación de formación del CO<sub>2</sub> será la siguiente:



- Observar que los elementos están en su estado de agregación más estable a 1 atm. En el caso del carbono la forma alotrópica más estable en las condiciones especificadas es la de grafito.
- La notación  $\Delta H^0$  indica que la variación de entalpía está medida a 1 atm.
- La entalpía de formación se define para un mol de compuesto. **La ecuación correspondiente se debe, por tanto, ajustar de tal forma que aparezca un mol de compuesto.**

Por ejemplo la ecuación de formación del H<sub>2</sub>O será:



Por convenio en termodinámica **se toma como cero la entalpía de los elementos químicos en su estado estándar**. Teniendo esto en cuenta, y considerando como ejemplo la reacción de formación del CO<sub>2</sub>, tenemos:

$$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = H_{\text{Productos}}^0 - H_{\text{Reactivos}}^0 = H_{\text{CO}_2}^0 - (H_{\text{C}}^0 + H_{\text{O}_2}^0) = H_{\text{CO}_2}^0$$

Son cero, por definición

$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = H_{\text{CO}_2}^0$

**La entalpía estándar de los compuestos es igual a su calor de formación**

### Leyes de la Termodinámica

Las llamadas leyes termodinámicas fueron enunciadas antes de que fuera conocido el Principio de Conservación de la Energía (Helmholtz, 1847). Hoy podemos ver que no son más que distintos enunciados de ese principio general.

- **Ley de Lavoisier- Laplace (1780).**

*"La cantidad de calor que se ha de suministrar a un compuesto para descomponerlo en sus elementos es igual al calor desprendido al formar el compuesto a partir de aquellos".*

*"El cambio térmico que acompaña a una reacción química en una dirección es de magnitud exactamente igual, pero de signo opuesto, al que va asociado con la misma reacción en sentido inverso"*

- **Ley de Hess (1840) (Ley de la Suma Constante de Calores)**

*"El cambio térmico, a presión o volumen constante, de una reacción química, es el mismo, tanto si tiene lugar en una etapa como si se verifica en varias".*

*"Las ecuaciones termodinámicas se pueden sumar y restar como si fuesen ecuaciones algebraicas".*

**La ley de Hess puede ser utilizada para el cálculo de calores de reacción, ya que podemos combinar ecuaciones con variaciones de entalpía conocidas hasta llegar a la ecuación cuya variación de entalpía ignoramos, determinando de esta forma el dato desconocido.**

### Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

En el proceso metalúrgico de obtención de hierro en el alto horno se produce la reacción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  con  $\text{CO}(\text{g})$  para formar  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$

- Calcule la entalpía estándar de la reacción. Indique si es un proceso endotérmico o exotérmico.
- Calcule la cantidad de energía involucrada en la formación de 500 kg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  y los moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$  que se forman.

DATOS:  $\Delta H_f^0 [\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = -824,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 [\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})] = -1118 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 [\text{CO}(\text{g})] = -110,5 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta H_f^0 [\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ; . Masas atómicas: Fe= 55,85 u; O= 16 u.

#### Solución 1:

Ecuación ajustada:  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_R^0 ?$

Si tenemos en cuenta que **la entalpía estándar de los compuestos es igual a su calor de formación**, podemos poner:

$$\Delta H_R^0 = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}} = [\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)] - [3 \Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \Delta H_f^0(\text{CO})]$$

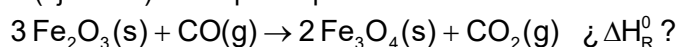
$$\Delta H_R^0 = [(-393,5) + 2(-1118)] \text{ kJ} - [3(-824,2) + (-110,5)] \text{ kJ} = -46,4 \text{ kJ}$$

#### Solución 2:

También lo podemos resolver aplicando la ley de Hess:

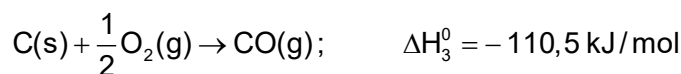
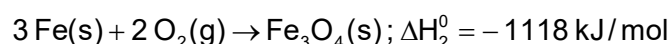
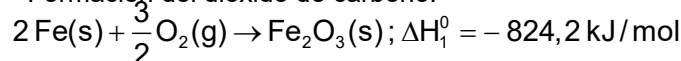
1. Escribimos las ecuaciones correspondientes a los datos termoquímicos facilitados:

- ✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:



- ✓ Ecuaciones (ajustadas) de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 4).

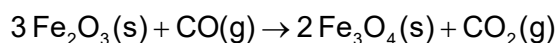
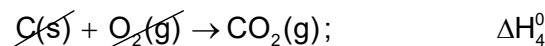
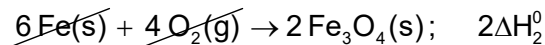
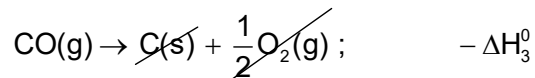
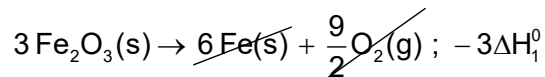
- Formación del trióxido de dihierro.
- Formación del tetraóxido de trihierro.
- Formación del monóxido de carbono.
- Formación del dióxido de carbono.



2. Escribimos las ecuaciones facilitadas de forma tal que su suma dé la ecuación buscada:

<p>Damos vuelta a la ecuación (cambiamos de signo la variación de entalpía) y multiplicamos por 3, ya que necesitamos 3 moles de <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> en el primer miembro (ver ecuación problema).</p>	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 6 \text{Fe}(\text{s}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}); \quad -3\Delta H_1^0$	<p>Como necesitamos 2 moles de <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> en el segundo miembro, multiplicamos por 2 la ecuación (el cambio térmico experimentado también quedará multiplicado por 2).</p>	
	$\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}); \quad -\Delta H_3^0$		<p>Necesitamos <math>\text{CO}_2</math> en el segundo miembro. La reacción la escribimos tal y como está.</p>
	$6 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}); \quad 2\Delta H_2^0$		
	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \quad \Delta H_4^0$		
	<p>Escribimos invertida la reacción (la variación de entalpía cambia de signo), ya que necesitamos 1 mol de CO en el primer miembro.</p>		

3. Sumamos las ecuaciones químicas (miembro a miembro, como si fueran ecuaciones matemáticas) y comprobamos que obtenemos la reacción buscada:



Podemos por tanto escribir (ley de Hess):

$$\Delta H_R^0 = -3\Delta H_1^0 - \Delta H_3^0 + 2\Delta H_2^0 + \Delta H_4^0$$

Sustituyendo valores y operando obtenemos el valor pedido:

$$\Delta H_R^0 = [-3(-824,2) - (-110,5) + 2(-1118) + (-393,5)] \text{ kJ}$$

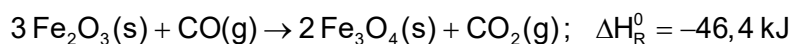
$$\Delta H_R^0 = -46,4 \text{ kJ}$$

Observar que como unidades se usan kJ y no kJ/mol. La explicación es la siguiente:

Las entalpías de formación tienen como unidad kJ/mol, ya que por definición las ecuaciones se escriben ajustadas para la formación de 1 mol de compuesto. Sin embargo ahora estamos calculando el cambio térmico para una reacción que no es de formación, en la que se forman 2 moles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 1 mol de  $\text{CO}_2$ . Calculamos, por tanto, la variación de entalpía para las cantidades (moles) especificadas obteniendo una cantidad determinada de energía que expresaremos en kJ.

Como la variación de entalpía es negativa, la reacción será **exotérmica**. Cuando se realiza la reacción indicada con las cantidades (moles) dadas por la ecuación ajustada [ $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ;  $\text{CO}(\text{g})$ ;  $2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ;  $\text{CO}_2(\text{g})$ ], se desprenden 46,4 kJ.

b) Para realizar el cálculo indicado en el apartado (b) hacemos uso de lo comentado más arriba y planteamos el cálculo:



$$\text{Dato } \left| \begin{array}{l} 500 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4 \\ \frac{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{0,23155 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4} \end{array} \right| \frac{46,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} = 50\,097 \text{ kJ}$$

La masa de 1 mol de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  son 231,55 g (0,23155 kg)

En la ecuación ajustada leemos que cuando se forman 2 moles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se desprenden 46,4 kJ

Moles de  $\text{CO}_2$  formados (cálculo estequiométrico):

$$\text{Dato } \left| \begin{array}{l} 500 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4 \\ \frac{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{0,23155 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4} \end{array} \right| \frac{1 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} = 1080 \text{ moles CO}_2$$

La masa de 1 mol de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  son 231,55 g (0,23155 kg)

Factor leído en la ecuación ajustada

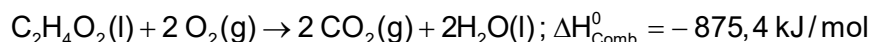
**Ejemplo 2** (Oviedo. 2012-2013)

Las entalpías estándar de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son  $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivamente. La entalpía estándar de combustión del ácido acético  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{l})$  es  $-875,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Calcule la entalpía estándar de formación del ácido acético.

**Solución 1:**

La ecuación para la combustión del ácido acético es:



Si tenemos en cuenta que **la entalpía estándar de los compuestos es igual a su calor de formación** y que la entalpía estándar de los elementos es cero, podemos poner:

$$\Delta H_{\text{Comb}}^0 = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}} = [2 \Delta H_{\text{f}(\text{CO}_2)}^0 + 2 \Delta H_{\text{f}(\text{H}_2\text{O})}^0] - [\Delta H_{\text{f}(\text{Acético})}^0 + \Delta H_{\text{f}(\text{O})}^0]$$

$$\Delta H_{\text{Comb}}^0 = 2 \Delta H_{\text{f}(\text{CO}_2)}^0 + 2 \Delta H_{\text{f}(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta H_{\text{f}(\text{Acético})}^0$$

$$\Delta H_{\text{f}(\text{Acético})}^0 = 2 \Delta H_{\text{f}(\text{CO}_2)}^0 + 2 \Delta H_{\text{f}(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta H_{\text{Comb}}^0$$

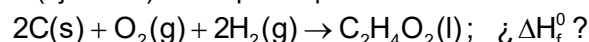
$$\Delta H_{\text{f}(\text{Acético})}^0 = 2(-393,5) + 2(-285,8) \text{ kJ} - (-875,4) \text{ kJ} = -483,2 \text{ kJ}$$

**Solución 2:**

También lo podemos resolver aplicando la ley de Hess:

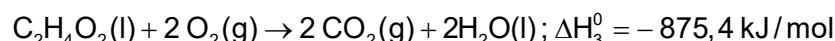
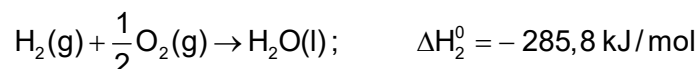
1. Escribimos las ecuaciones correspondientes a los datos termoquímicos facilitados:

- ✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:

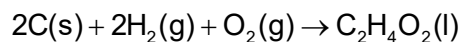
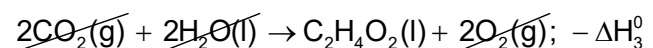
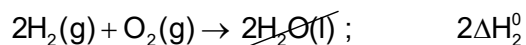


- ✓ Ecuaciones (ajustadas) de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 3).

- Formación del dióxido de carbono.
- Formación del agua (líquida).
- Combustión del ácido acético.



2. Escribimos las ecuaciones facilitadas de forma tal que su suma dé la ecuación buscada:



Podemos por tanto escribir (ley de Hess):

$$\Delta H_{\text{f}}^0 = 2\Delta H_1^0 + 2\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0$$

Sustituyendo valores y operando obtenemos el valor pedido:

$$\Delta H_{\text{f}}^0 = [2(-393,5) + 2(-285,8) - (-875,4)] \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^0 = -483,2 \text{ kJ}$$

Como la reacción está escrita para la formación de 1 mol de ácido acético, podremos poner como unidades kJ/mol. Luego podemos dar la solución como:

$$\Delta H_{\text{f}}^0 = -483,2 \text{ kJ/mol}$$

**Reacción exotérmica.** Se desprenden 483,2 kJ por mol de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{l})$  formado.

Teniendo en cuenta que cuando tiene lugar una reacción química se rompen enlaces (proceso endotérmico) y se forman enlaces (proceso exotérmico) **es posible realizar cálculos de entalpía en las reacciones a partir de las entalpías de enlace.**

**Se denomina entalpía de (ruptura de) enlace a la energía necesaria para romper un mol de enlaces si el proceso se verifica a presión constante. Normalmente se tabulan en condiciones estándar.**

La energía de un enlace depende de los átomos enlazados. Por ejemplo, si consideramos el CH<sub>4</sub> la entalpía de enlace para romper el primer enlace C-H (hay cuatro H enlazados al C) no es igual a la del segundo enlace C-H (hay tres H enlazados al C) o a la del tercero o cuarto. Por eso las entalpías de enlace tabuladas son valores medios y los valores de entalpía calculados usando entalpías de enlace son solo aproximados.

### Ejemplo 3 (Oviedo. 2011-2012)

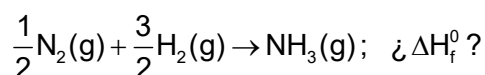
A partir de los siguientes datos de **energías de rupturas de enlaces (ED)**:

Molécula	Enlaces	ED (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	H-H	436
N <sub>2</sub>	N≡N	946
NH <sub>3</sub>	N-H	389

Estime la entalpía estándar de formación de la molécula de amoníaco. Todos los datos se refieren a condiciones estándar.

#### Solución 1:

La ecuación para la formación de amoníaco es:



Para obtener el amoníaco deberíamos:

- Romper 1/2 mol de enlaces N≡N
- Romper 3/2 de mol de enlaces H-H
- Formar 1 mol de NH<sub>3</sub> (para lo cual hay que formar tres enlaces N-H por molécula).

Teniendo en cuenta que la ruptura de enlaces es un proceso endotérmico y la formación exotérmico podemos poner:

$$\Delta H_f^0 = \left( \frac{1}{2} \Delta H_{\text{N=N}}^0 + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{H-H}}^0 \right) - (3 \Delta H_{\text{N-H}}^0) = \left[ \frac{1}{2}(946) + \frac{3}{2}(436) \right] \text{kJ} - 3(389) \text{kJ} = -40 \text{kJ}$$

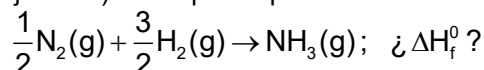
Como la reacción es de formación podemos dar como resultado:  $\Delta H_f^0(\text{NH}_3) = -40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

#### Solución 2:

También lo podemos resolver aplicando la ley de Hess:

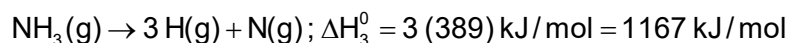
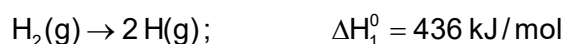
1. Escribimos las ecuaciones correspondientes a los datos termoquímicos facilitados:

- ✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:

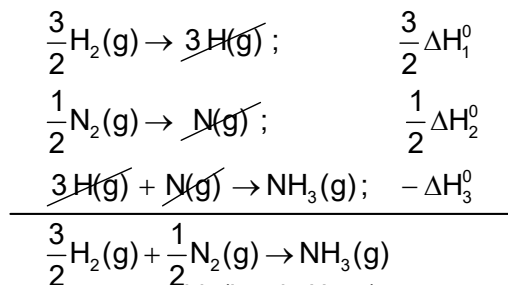


- ✓ Ecuaciones (ajustadas) de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 3).

- Ruptura de un enlace H-H.
- Ruptura triple enlace nitrógeno-nitrógeno
- Ruptura de **tres enlaces** N-H



2. Escribimos las ecuaciones facilitadas de forma tal que su suma dé la ecuación buscada:



Podemos por tanto escribir (ley de Hess):

$$\Delta H_f^0 = \frac{3}{2}\Delta H_1^0 + \frac{1}{2}\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0$$

Sustituyendo valores y operando obtenemos el valor pedido:

$$\Delta H_f^0 = \left[ \frac{3}{2}(436) + \frac{1}{2}(946) - (1167) \right] \text{kJ/mol}$$

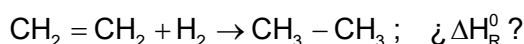
$$\Delta H_f^0 = -40 \text{ kJ/mol}$$

**Reacción exotérmica.** Se desprenden 40 kJ por mol de  $\text{NH}_3(\text{g})$  formado.

El dato tabulado para la entalpía de formación estándar del  $\text{NH}_3(\text{g})$  es de  $-46,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  lo que confirma que el procedimiento seguido es solo aproximado.

#### Ejemplo 4

Calcular la variación de entalpía correspondiente al proceso de hidrogenación del etileno para formar etano a partir de las entalpías de enlace estándar tabuladas en la tabla adjunta:

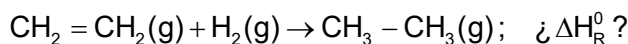


Enlaces	(kJ mol <sup>-1</sup> )
C-H	415
C-C	347
C=C	611
H-H	436

**Solución:**

1. Escribimos las ecuaciones correspondientes a los datos termoquímicos facilitados:

✓ Ecuación de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:



✓ Para que la reacción tenga lugar han de verificarse los siguientes procesos:

- Ruptura de un doble enlace C=C.
- Ruptura de un enlace H-H (disociación molécula  $\text{H}_2$ )
- Formación de un enlace C-C
- Formación de dos enlaces C-H

Por tanto: 
$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{\text{C=C}}^0 + \Delta H_{\text{H-H}}^0 - \Delta H_{\text{C-C}}^0 - 2\Delta H_{\text{C-H}}^0$$

$$\Delta H_R^0 = [(611) + (436) - (347) - 2(415)] \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 = -130 \text{ kJ/mol}$$

**Reacción exotérmica.** Se desprenden 130 kJ por mol de  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3(\text{g})$  formado.

El dato tabulado para la entalpía de hidrogenación estándar del etileno(g) es de  $-137 \text{ kJ mol}^{-1}$  lo que confirma que el procedimiento seguido es solo aproximado.