

Termoquímica

Notas

Diapositiva 3

La termodinámica estudia la energía, el calor, el trabajo y los cambios que ellos producen en los estados de los sistemas.

El estudio de la termodinámica se inició durante la Revolución Industrial del siglo XVIII, cuando se intentó maximizar el rendimiento de las máquinas de vapor para optimizar el sistema productivo. El objetivo de esta clase es introducir nociones básicas de Termodinámica que nos permiten estudiar los cambios de energía asociados a las reacciones químicas.

Diapositiva 4

Un sistema es la parte de universo sujeta a estudio. Por ejemplo, en una reacción de neutralización entre un ácido y una base, el sistema sería un recipiente conteniendo 50 mL de ácido clorhídrico (HCl) al cual se le agregan 50 mL de hidróxido de sodio (NaOH).

Alrededores o entorno es todo lo que se encuentra por fuera del sistema.

El *Universo* está constituido por el sistema y los alrededores.

Diapositiva 5

Los sistemas se clasifican de acuerdo a su capacidad de intercambiar materia y energía con el entorno. Es por ello que podemos definir tres tipos de sistemas.

1. Abierto: Un sistema abierto puede intercambiar materia y energía, generalmente en forma de calor, con sus alrededores. Por ejemplo, un recipiente abierto con cierta cantidad de agua en su interior.
2. Cerrado: Si se cierra el recipiente de tal manera que el vapor de agua no se escape o condense en el recipiente, se crea un sistema cerrado que permite la transferencia de energía en forma de calor, pero no de materia.
3. Aislado o adiabático: Un sistema adiabático no permite el intercambio de energía ni de materia. Si colocamos la masa de agua en un termo perfecto constituiremos un sistema aislado.

Diapositiva 6

Se pueden realizar estudios sobre distintos sistemas para medir sus propiedades.

Todas las propiedades mensurables de la materia corresponden a *propiedades extensivas* o *propiedades intensivas*.

- Propiedad extensiva: El valor medido de una propiedad extensiva depende de la cantidad de masa que se considere (peso, volumen).
- Propiedad intensiva: El valor medido de una propiedad intensiva no depende de la cantidad de masa que se considere (densidad, temperatura).

Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado, tendrá un valor particular para cada propiedad termodinámica.

Diapositiva 7

El valor de una *función de estado* sólo depende del estado del sistema, sin importar cómo el sistema llegó a ese estado. Son *funciones de estado termodinámico*. Un cambio de una función de estado describe una diferencia entre un estado inicial y uno final, independientemente de la trayectoria por la cual ocurre el cambio.

El volumen, la presión o la temperatura de un sistema son funciones de estado mientras que el calor o el trabajo no son funciones de estado.

Se describirán a continuación funciones de estado termodinámicas como la *energía interna* y la *entalpía*.

Diapositiva 8

La energía puede definirse como la capacidad que posee un sistema para realizar trabajo o transferir calor.

La unidad de energía en el Sistema Internacional es el **joule (J)**.

La **caloría (cal)** es una unidad de energía aún habitual en bioquímica: 1 cal es la energía necesaria para aumentar 1 °C la temperatura de 1 g de agua.

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Diapositiva 9

La *energía interna (U)* de un sistema es la energía total del sistema y corresponde a la sumatoria de todas las energías de las partes que lo componen. Se representa con la letra "U".

No se puede determinar la energía exacta de un sistema, pero sí se puede determinar en forma experimental los cambios o variaciones de energía interna.

La letra griega delta, Δ , simboliza la variación o cambio.

La diferencia entre la energía interna de los productos y la energía interna de los reactivos de una reacción química o cambio físico, ΔU , está dada por la ecuación:

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

La variación de energía interna de un sistema es una *función de estado*, no depende de cómo se llegó del estado inicial (A) al estado final (B), más allá del camino por el cual se llegue de A a B, la variación de la energía interna será la misma.

Diapositiva 10

Si tomamos como ejemplo la energía interna de un conjunto de moléculas, la misma estará determinada por la energía asociada al movimiento molecular (energía traslacional, rotacional y vibracional), las fuerzas de atracción entre los electrones y los núcleos, por las fuerzas de repulsión que existen entre los electrones y entre los núcleos de moléculas individuales, así como por la interacción entre las moléculas:

- Energía cinética traslacional
- Rotación molecular
- Vibración de los enlaces
- Fuerzas intermoleculares
- Energía asociada a los enlaces químicos
- Energía asociada a los electrones, de acuerdo con el nivel que ocupen

Es imposible medir con exactitud todas estas contribuciones, de manera que no podemos calcular con certeza la energía total de un sistema. Por eso se habla de *variación de la energía interna (ΔU)* de un sistema.

Diapositiva 11 y 12

El *calor* es una forma de transferir energía entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas, desde un objeto más caliente hacia otro más frío.

Este tipo de transferencia de energía es directamente proporcional al cambio en la temperatura (ΔT), según:

$$q = C \cdot \Delta T$$

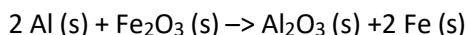
En esta ecuación matemática, C es la *capacidad calorífica* y se define como la cantidad de calor que se requiere para elevar $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ la temperatura de un sistema. Sus unidades son $\text{J}/^{\circ}\text{C}$.

Se puede definir también el *calor específico* (C_e), que es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de sustancia en $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sus unidades son $\text{J/g }^{\circ}\text{C}$.

Diapositiva 13 y 14

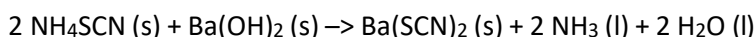
De acuerdo a si un proceso libera calor al medio o lo absorbe del entorno, se definen los procesos exotérmicos y endotérmicos.

Durante un *proceso exotérmico*, fluye calor desde el sistema hacia el entorno, por ejemplo, en la imagen que corresponde a la siguiente reacción, se libera energía en forma de calor:



Ejemplos de procesos exotérmicos: todas las reacciones de combustión, la neutralización, la condensación, la solidificación, etc.

Por el contrario, durante un *proceso endotérmico*, fluye calor desde el entorno hacia el sistema, como se puede visualizar en la imagen, según:



Ejemplos de procesos endotérmicos: la evaporación, algunos procesos de disolución como la disolución del KI , NH_4NO_3 , etc.

Diapositiva 15

El *trabajo* es una forma de transferir energía en el cual un cuerpo se desplaza una distancia, d , contra una fuerza, F :

$$w = F \cdot d$$

En los desarrollos de los conceptos termodinámicos que veremos a continuación, trabajaremos principalmente con un tipo de trabajo, denominado *trabajo de expansión*.

La expansión o compresión de un gas corresponde a un tipo de trabajo mecánico en el cual existe una variación del volumen de ese gas (ΔV), a una presión atmosférica constante. Cuando se expande, el gas empuja el pistón hacia arriba en contra de la presión atmosférica externa P , que es constante. El trabajo que realiza el gas sobre los alrededores es:

$$w = -P \cdot \Delta V$$

donde ΔV , el cambio de volumen, está dado por $V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$.

El signo menos en la ecuación se debe al convenio para w . Para la expansión de un gas (trabajo hecho por el sistema), $\Delta V > 0$, por tanto, $-P \cdot \Delta V$ es una cantidad negativa. Para la compresión de un gas (se realiza un trabajo sobre el sistema), $\Delta V < 0$ y $-P \cdot \Delta V$ es una cantidad positiva.

Diapositiva 16

En concordancia con todo lo expresado anteriormente, utilizaremos las siguientes convenciones de signos para el calor (q) y el trabajo (w):

- q es positivo: el sistema absorbe calor de los alrededores (endotérmico)
- q es negativo: el sistema libera calor hacia los alrededores (exotérmico)
- w es positivo: los alrededores realizan trabajo sobre el sistema
- w es negativo: el trabajo es realizado por el sistema sobre los alrededores

Diapositiva 17 y 18

La relación entre el calor y el trabajo con la energía interna está determinada por la *primera ley de la termodinámica*.

Los postulados de la *primera ley de la termodinámica* o *ley de conservación de la energía* son:

- La energía del universo se conserva
- La energía interna de un sistema aislado es constante

La *variación de la energía interna* (ΔU) de un sistema es la suma del intercambio de calor (q) entre el sistema y sus alrededores, y el trabajo (w) realizado por o sobre el sistema:

$$\Delta U = q + w$$

Si lo pensamos en términos de una reacción química, la diferencia entre la energía interna de los productos y la energía interna de los reactivos de una reacción química o cambio físico, ΔU , está dada por la ecuación:

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}} = q + w$$

Esto significa que la energía interna de un sistema sólo puede modificarse mediante un intercambio de calor con el entorno o por la realización de trabajo.

La primera ley de la termodinámica establece que la energía no se puede crear ni destruir, sólo se puede convertir de una forma a otra. De esta forma, la variación de energía interna de un sistema (ΔU) va acompañada por un cambio de energía del entorno igual a $-\Delta U$, de modo tal que la energía total del universo permanece constante.

Diapositiva 19

La **entalpía** es una *función de estado* definida por la suma de la energía interna (U) más el producto de la presión por el volumen.

$$H = U + P \cdot V$$

Representa el calor liberado o absorbido en un proceso que se realiza a presión constante (q_p).

Diapositiva 20 y 21

Procesos a volumen constante

Recordando que $\Delta U = q + w = q - P \cdot \Delta V$

Cuando el volumen se mantiene constante de modo que el sistema no puede expandirse y realizar trabajo, la variación del volumen es igual a cero ($\Delta V = 0$) y, por lo tanto, el término de trabajo es igual a cero ($w = 0$). La expresión de ΔU queda entonces:

$$\Delta U = q_v$$

donde q_v es el calor intercambiado a volumen constante.

Procesos a presión constante

Si el sistema puede cambiar el volumen y permanecer a la misma presión, parte del calor suministrado se usa para aumentar la energía interna y parte se utiliza para el trabajo de expansión.

Definiendo como cambio de entalpía (ΔH) como el calor intercambiado a presión constante (q_p):

$$\Delta U = q_p + w \text{ (proviene de la definición de la Primera Ley)}$$

$$\text{Como } w = -P \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = q_p - P \cdot \Delta V$$

Reordenando los términos tenemos:

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Entonces:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Si se considera la ecuación general del gas ideal,

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Entonces:

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

Reemplazando, se puede establecer la relación entre ΔH y ΔU según:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Siendo Δn la variación del número de moles en estado gaseoso entre productos y reactivos:

Δn = número de moles de productos en estado gaseoso – número de moles de reactivos en estado gaseoso

$R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ (constante de los gases ideales expresada en J/K mol)

T = Temperatura expresada en Kelvin (K)

Diapositiva 22

El área de la química que estudia las relaciones entre reacciones químicas o procesos físicos y la liberación o absorción de calor se llama *termoquímica*.

La ecuación química igualada correctamente que incluye el valor de cambio de entalpía (ΔH) se denomina *ecuación termoquímica* y debe especificar el estado de agregación (sólido, líquido, gaseoso) y también la forma alotrópica, si existiera, de todos los reactivos y productos.

La ecuación termoquímica muestra tanto los cambios de entalpía como las relaciones de masa. El ejemplo de la diapositiva corresponde a la ecuación termoquímica que describe la combustión de 1 mol de etanol líquido.

Diapositiva 23

La *entalpía de reacción* es el calor que se absorbe o se libera cuando ocurre una reacción química a presión constante y temperatura definida.

Para una reacción química:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reactivos}}$$

La entalpía de reacción puede ser positiva o negativa dependiendo del proceso.

- Sistema absorbe calor - Proceso endotérmico $\rightarrow \Delta H > 0$
- Sistema libera calor - Proceso exotérmico $\rightarrow \Delta H < 0$

Diapositiva 24

La *entalpía de reacción estándar* (ΔH_r° , donde el símbolo “°” indica que se trata de condiciones estándar) corresponde a reacciones en las que los reactivos y productos se encuentran en sus

estados estándar. El estado estándar se define como el estado cuando todos los componentes de la reacción se encuentran a presión estándar (1 atm). No se especifica la temperatura.

- Para una sustancia pura en fase líquida o sólida, el estado estándar es el *líquido o sólido puro*.
- Para un *gas*, el estado estándar es el gas a una presión de *1 atm*.
- Para una sustancia en *solución*, el estado estándar se refiere a una *concentración de 1 M*.

Diapositiva 25

La *entalpía estándar de formación molar* (ΔH_f°) es la variación de entalpía que acompaña a la reacción de formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos en su estado estándar (a 1 atm y a una temperatura determinada).

A partir de la entalpía estándar de formación molar, se puede calcular la entalpía estándar de reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

Donde “m” y “n” representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y “Σ” (sigma) significa “la suma de”.

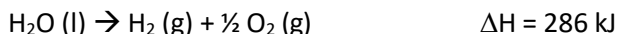
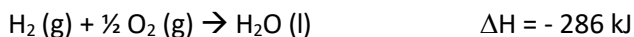
La entalpía estándar de formación molar de un elemento en su estado más estable es cero. Por ejemplo, para el oxígeno, forma más estable, $\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0$; mientras que, para el ozono, variedad alotrópica del oxígeno, $\Delta H_f^\circ (\text{O}_3) = 142,2 \text{ kJ/mol}$.

Diapositiva 26

La termoquímica posee dos herramientas que permiten determinar diversos parámetros de las reacciones química: a) la *ley de Lavoisier y Laplace* y b) la *ley de Hess*.

Ley de Lavoisier – Laplace: 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 a la misma reacción en sentido inverso.

Es decir que una reacción que es endotérmica en una dirección es exotérmica en la dirección opuesta.



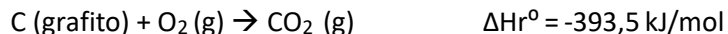
Diapositiva 27

Ley de Hess o ley de la constancia de la suma de los calores: El cambio de entalpía de una reacción es el mismo, aunque ocurra en un solo paso o en una serie de pasos.

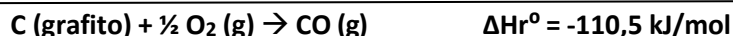
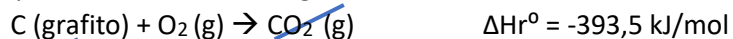
En otras palabras, si podemos separar la reacción de interés en una serie de reacciones para las cuales podamos medir el valor de ΔH_r° , podemos calcular ΔH_r° para la reacción total. La ley de Hess está basada en que, debido a que la entalpía es una función de estado, ΔH sólo depende del estado inicial y final (es decir, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y productos). El cambio de entalpía sería el mismo, ya sea si la reacción global tiene lugar en un paso o en varios. Considerando la reacción cuyo ΔH_r° no puede medirse de manera directa:



El ΔH_r° de las siguientes reacciones sí son obtenidos experimentalmente:



Por combinación de esas dos reacciones, es posible obtener la ecuación deseada. Se invierte la segunda reacción y se suma a la primera. Al invertir la segunda reacción, su ΔH_r° cambia de signo:



Diapositiva 28

Esquema que representa el calor en función de la temperatura para analizar la variación de entalpía que acompaña al cambio de estado físico de una sustancia.

Diapositiva 29

La *entalpía de cambio de estado* es la variación de entalpía que acompaña al cambio de estado físico de una sustancia. Ejemplo: Entalpía de fusión (sólido a líquido), entalpía de vaporización (líquido a gas).

El *calor latente (l)* tiene un valor constante y es la variación de entalpía que acompaña a 1 g de sustancia para que pase de un estado a otro (por ejemplo: líquido a gas).

$$q = m \cdot l$$

Como se mencionó anteriormente, el *calor específico (Ce)* es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de sustancia en 1 °C. Sus unidades son J/g °C. La siguiente ecuación relaciona el calor con la variación de temperatura, donde "m" es la masa de sustancia:

$$q = m \cdot Ce \cdot \Delta T$$

Diapositiva 30

La *calorimetría* es la medición del intercambio de calor que ocurre en una reacción o proceso. Este intercambio de calor se determina midiendo cambios de temperatura.

Las determinaciones del calor absorbido o cedido en una reacción química pueden realizarse bajo dos condiciones:

- a volumen constante y se lleva a cabo en una *bomba calorimétrica*.
- a presión constante en un *calorímetro*.

Un *calorímetro* es un recipiente aislado térmicamente, en cuyo interior se coloca un termómetro. En general, está formado por un vaso de precipitado, un agitador, un termómetro, recubierto por un material aislante.

Como se mencionó anteriormente, la *capacidad calorífica (C)* de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar 1 °C la temperatura de un sistema. Sus unidades son J/°C.

Debido a que la presión es constante, el cambio de calor para el proceso (q) es igual al cambio de entalpía (ΔH).

En la práctica, primero se calibra el calorímetro usando una reacción de la cual ya se conoce la cantidad de calor que se libera o se absorbe. La ecuación que se aplica en este caso es:

$$q = k \cdot \Delta T$$

$$k = q / \Delta T$$

donde “k” es una constante que depende de la masa y del calor específico (C_e) de los componentes del calorímetro (vaso, agitador, termómetro), que se llama *constante del calorímetro* y cuyas unidades son J/° (o cal/°).

La calibración consiste en averiguar el valor de la constante del calorímetro.

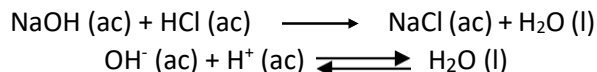
Una vez conocido ese valor, se realiza la medición de la variación de temperatura de la reacción cuyo calor quiere averiguarse y se aplica la misma fórmula.

$$q = k \cdot \Delta T$$

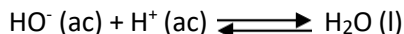
Diapositiva 31

La *entalpía de neutralización* es la variación de entalpía que acompaña a la reacción entre un equivalente gramo de ácido y un equivalente gramo de base, para dar sal y agua.

Ejemplo:



Cuando un ácido y una base fuerte reaccionan estequiométricamente para dar lugar a la formación de una sal muestran siempre la misma entalpía.

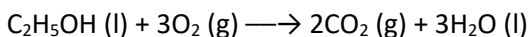


$$\Delta H = -58,07 \text{ kJ/Eq}$$

Diapositiva 32

Los compuestos orgánicos, en presencia de oxígeno, dan lugar a reacciones de combustión.

La *entalpía de combustión* o calor de combustión corresponde a la variación de entalpía (ΔH) que acompaña la reacción de 1 mol de un compuesto con oxígeno generando dióxido de carbono y agua. La reacción debe ser completa, no quedando ningún otro producto. El calor de combustión tiene siempre signo negativo por ser un proceso exotérmico, en el cual se libera calor.



$$\Delta H_{298 \text{ K}} = -1,37 \text{ kJ/mol}$$

Diapositiva 33

Repaso

Diapositiva 34

Bibliografía