

Termoquímica

Objetivos

Introducción a la termodinámica

- Sistema, alrededores, universo
- Energía, calor y trabajo
- Primera ley de la termodinámica

Termoquímica

- Entalpía de reacción
- Entalpía estándar de formación
- Ley de Lavoisier – Laplace
- Ley de Hess
- Entalpía de cambio de estado
- Calorimetría

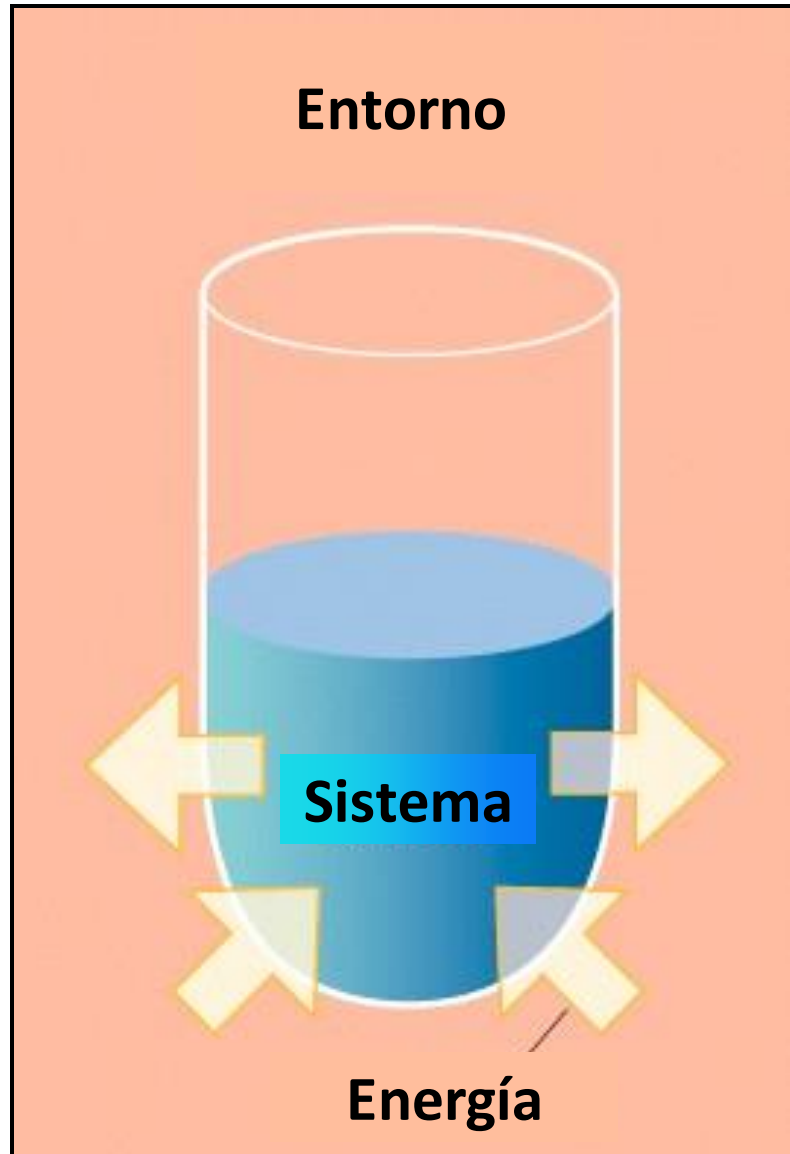
Termodinámica

(Del griego: calor y potencia)

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

Esta área de estudio se inició durante la Revolución Industrial cuando se intentó maximizar el rendimiento de las máquinas de vapor.

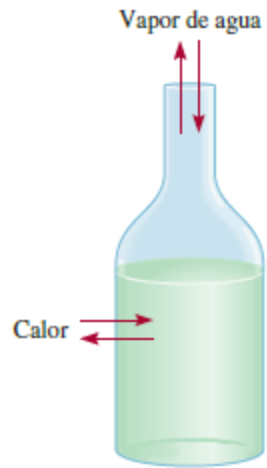
Se examinarán las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía.



Un **sistema** es la porción del universo aislada para su estudio.

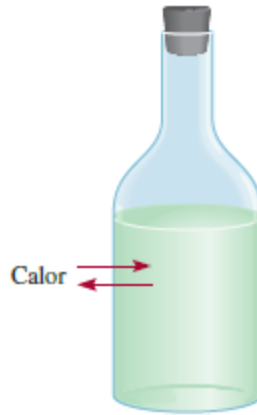
El sistema más el **entorno** conforman el universo.

Tipos de sistemas



Abierto

Intercambio de
materia y
energía con los
alrededores



Cerrado

Intercambio de
energía, pero no
de materia con
los alrededores



Aislado

No hay intercambio
de materia ni de
energía con los
alrededores

Propiedades de los sistemas

- Los estudios se realizan sobre distintos sistemas para medir sus propiedades.
- Se clasifican en:
 - Extensivas (dependen de la cantidad de masa)
 - Intensivas (no dependen de la cantidad de masa)
- Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado, tendrá un valor particular para cada propiedad termodinámica.

Funciones de estado

- Son propiedades del sistema con un valor que sólo depende del estado del mismo. También llamadas funciones de estado termodinámico.
- Los cambios de una función de estado, sólo dependen del estado inicial y del estado final, sin importar la trayectoria por la cual ocurrió ese cambio.
- Ejemplos de funciones de estado: volumen, presión, temperatura.
- NO son funciones de estado: calor, trabajo
- Más adelante, se describirán otras funciones de estado termodinámico como por ejemplo la *energía interna* y la *entalpía*.

Energía

Capacidad para realizar trabajo o suministrar calor

Unidades de energía:

Unidades SI: Joule (J)

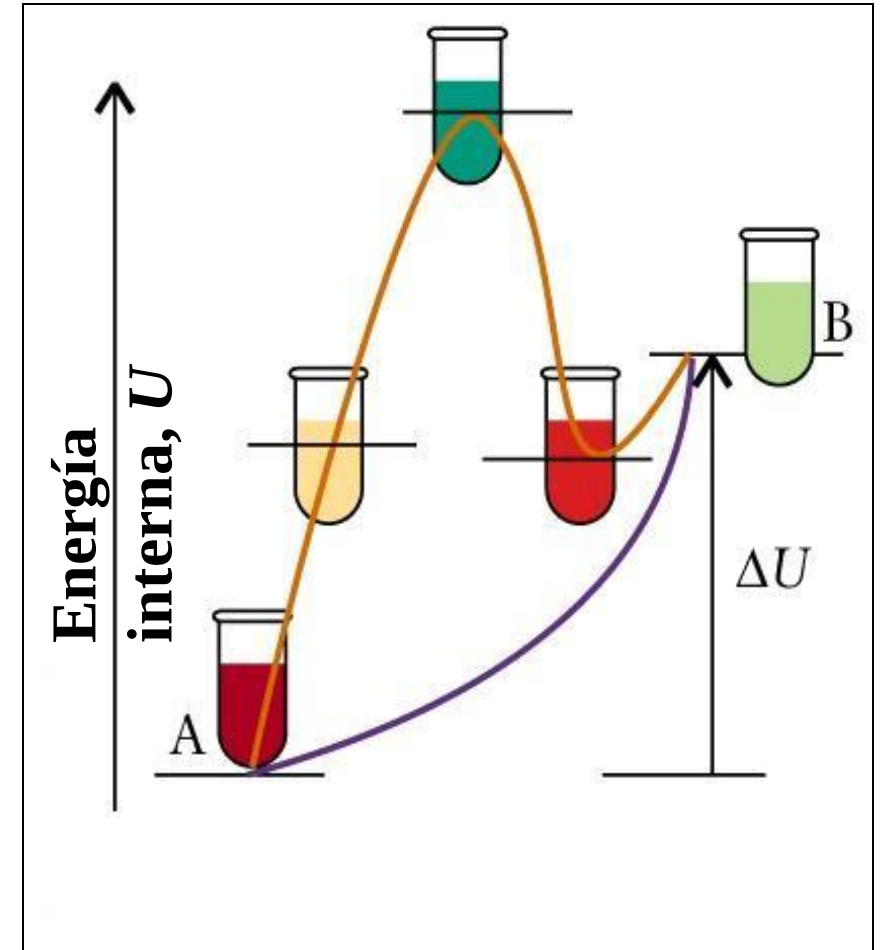
$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

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

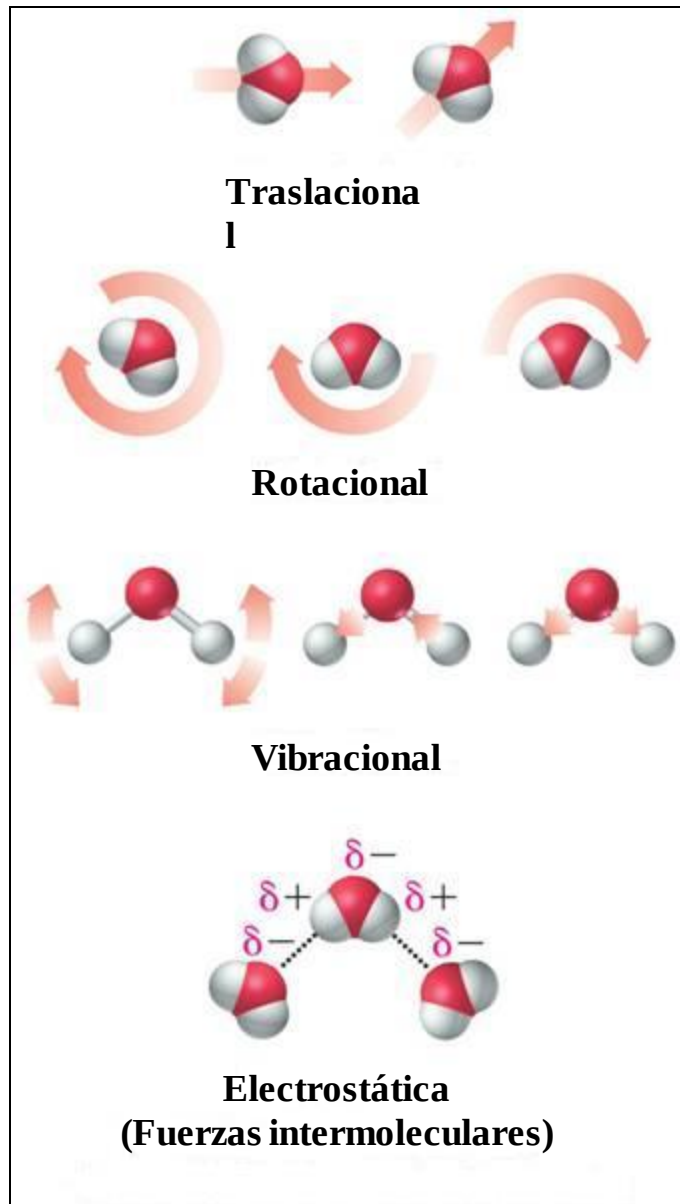
Energía interna

- La energía total de un sistema es la suma de todas las energías de sus partes componentes y se denomina *energía interna*.
- Se representa con la letra U . *Es una función de estado*.
- No se puede determinar la energía exacta de un sistema, pero sí se puede medir el cambio de energía interna que acompaña un proceso.

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



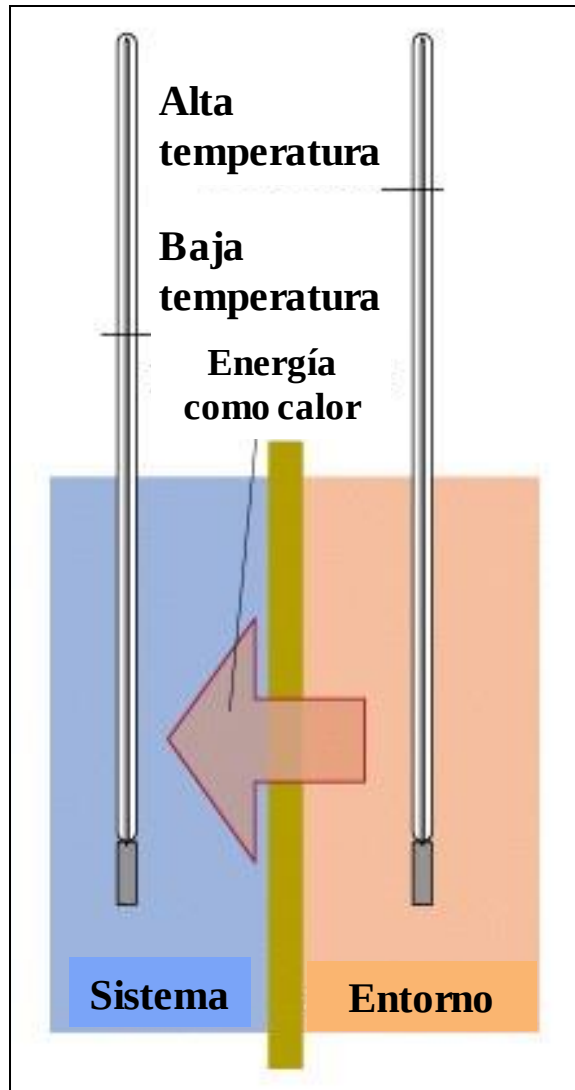
El valor de ΔU será siempre el mismo, independientemente del camino que me lleve desde A hacia B.



En un conjunto de moléculas la energía interna estará determinada por:

- 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.

Calor (q)



El calor es una manera de **transferir energía** que se traduce en un aumento de la temperatura del sistema (ΔT).

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

C = Capacidad calorífica

ΔT = Variación de temperatura

Capacidad calorífica

Es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del sistema un grado centígrado.

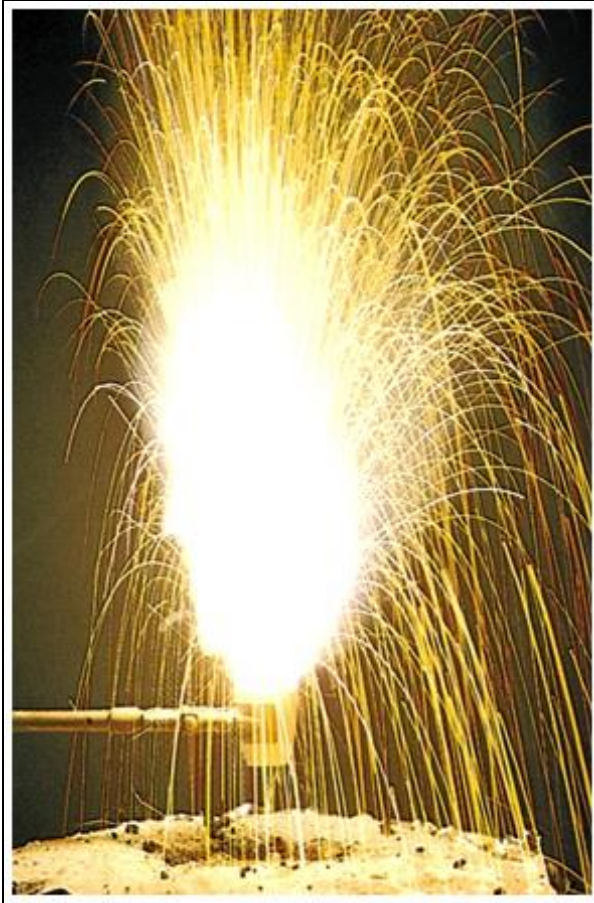
Unidades: J / °C

Calor específico

Es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de sustancia un grado centígrado.

Unidades: J / g °C

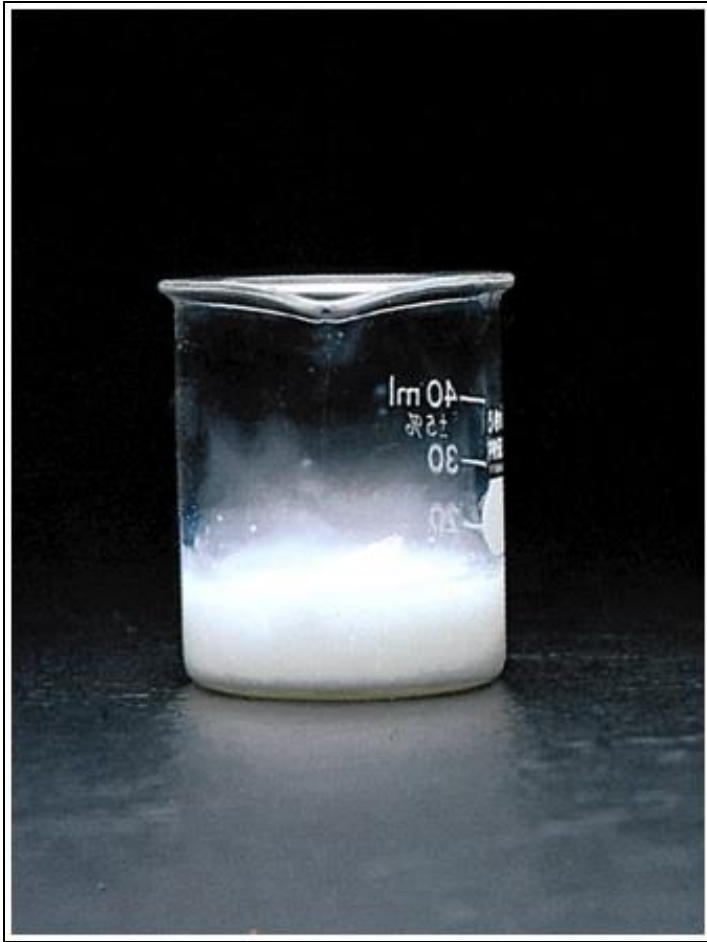
Procesos endotérmicos y exotérmicos



Durante un proceso exotérmico fluye calor desde el sistema hacia el entorno.



Procesos endotérmicos y exotérmicos



Durante un proceso endotérmico fluye calor desde el entorno hacia el sistema.



Trabajo (w)

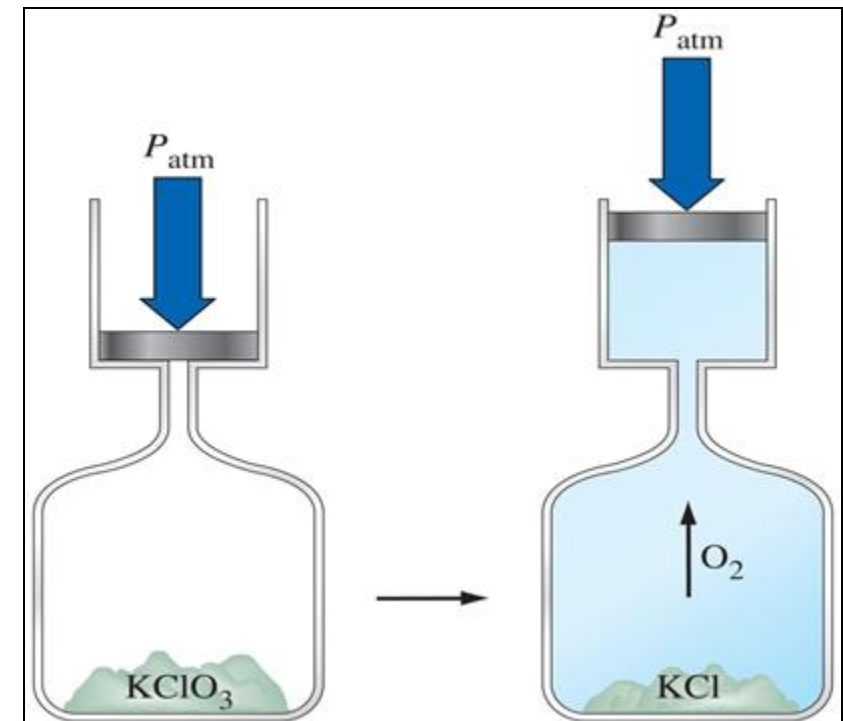
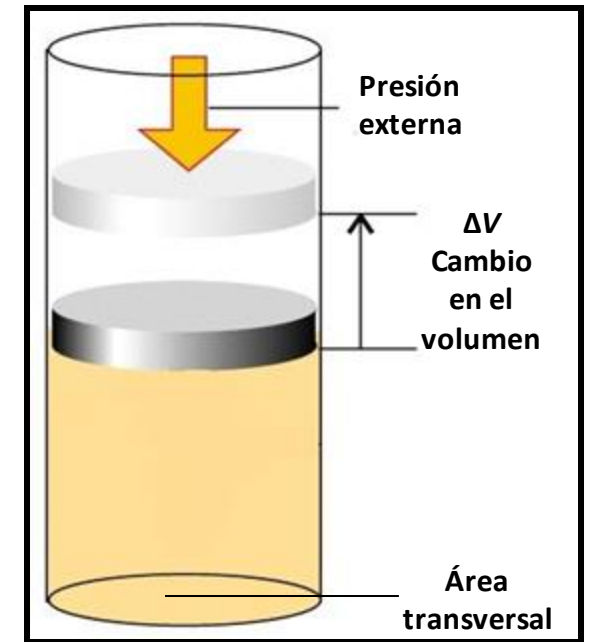
- Trabajo

- Cambio de energía en el cual un cuerpo se desplaza una distancia, d , contra una fuerza, F

$$w = F \cdot d$$

- En el contexto de esta clase sólo consideraremos el trabajo realizado por la expansión de un gas en contra de una presión atmosférica (P) constante. Trabajo de expansión:

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



Convención de signos para el calor (q) y trabajo (w)



Primera ley de la termodinámica

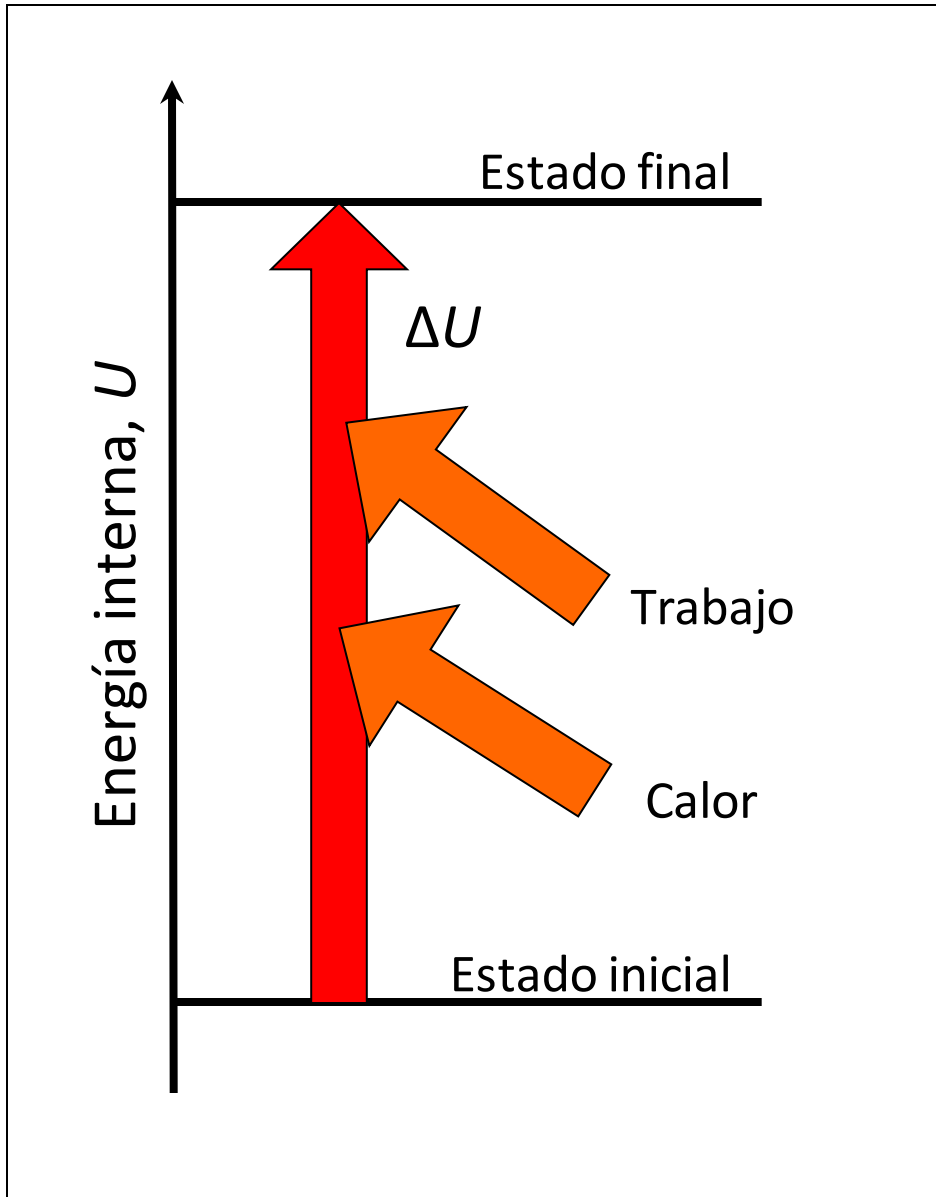
También llamada ley de la conservación de la energía

Postulados:

“La energía se conserva”

“La energía interna de un sistema aislado es constante”

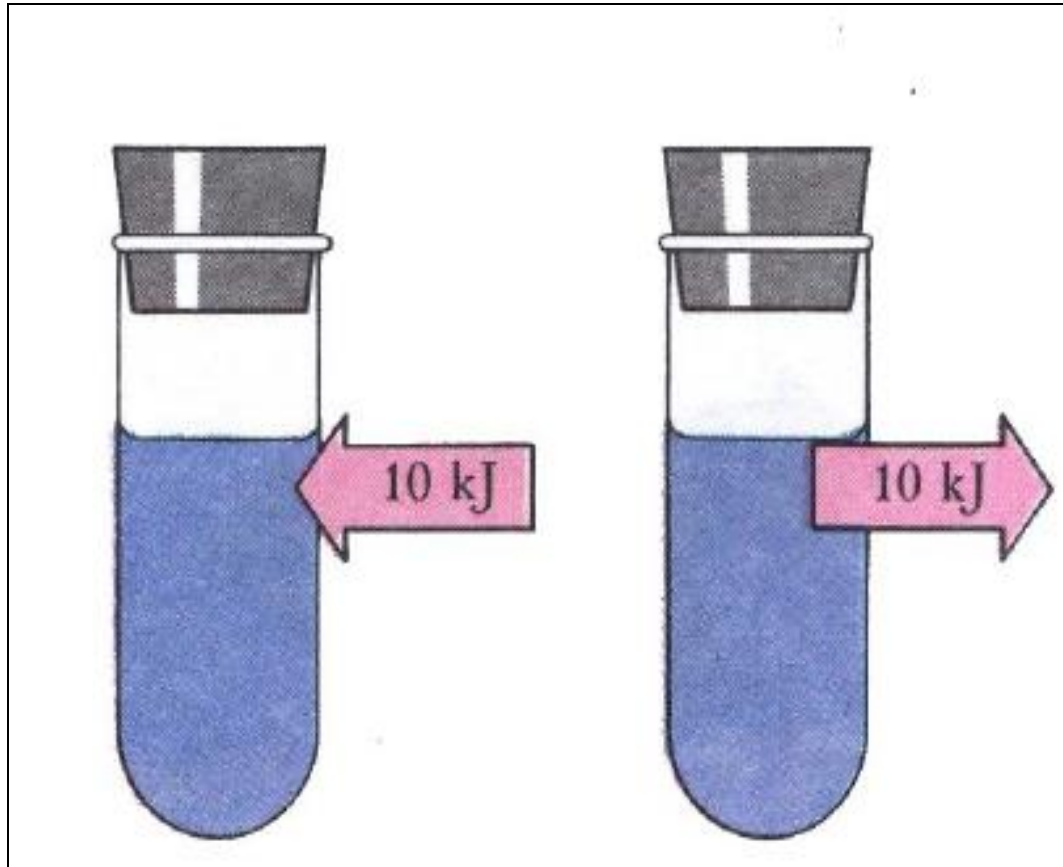
Expresión matemática de la primera ley de la termodinámica



$$\Delta U = q + w$$

La variación de energía interna de un **sistema** (ΔU) es la suma del calor y del trabajo y va acompañada por un cambio de energía del **entorno** igual a $-\Delta U$, de modo tal que la *energía total del universo permanece constante*.

Entalpía



$\Delta H = +10 \text{ kJ}$

$\Delta H = -10 \text{ kJ}$

- Se define como:

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

- Representa el **calor a presión constante**.
- Es una **función de estado**.

Calor en procesos realizados a volumen o presión constante

- El calor en un proceso a volumen constante (q_v)

- $\Delta U = q + w = q - P \cdot \Delta V$
- Si $\Delta V = 0$,

$$\Delta U = q_v$$

- El calor en un proceso a presión constante (q_p)

- $\Delta U = q + w = q_p - P \cdot \Delta V$
- $q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$
- $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

$$\Delta H = q_p$$

Relación entre ΔH y ΔU

Partiendo de la definición de entalpía:

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

y reemplazando a partir de

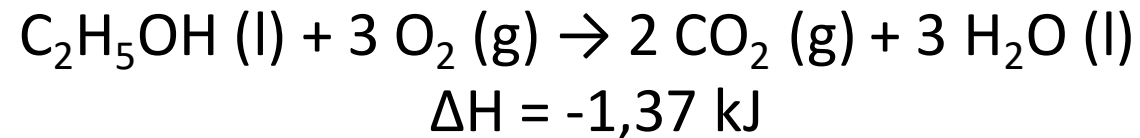
$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

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

Termoquímica

Estudio de las relaciones entre reacciones químicas o procesos físicos y la liberación o absorción de calor.

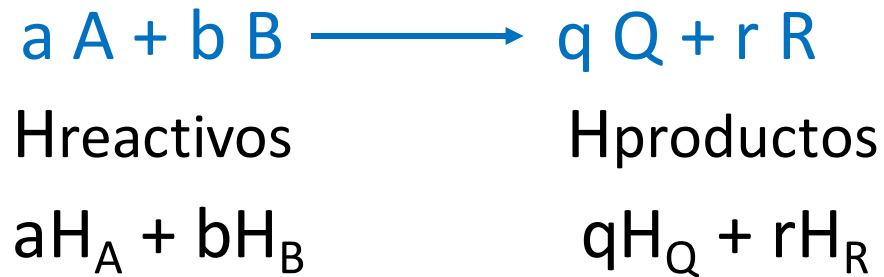
Una ecuación química ajustada, con su valor de ΔH , se denomina *ecuación termoquímica*.



Se debe indicar el estado de agregación y la forma alotrópica, si existiera, de todos los reactivos y productos.

Entalpía de reacción

Calor que se absorbe o se libera cuando ocurre una reacción química o proceso químico, a presión constante y temperatura definida



$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

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

Entalpía de reacción estándar (ΔH_r°)

Todos los reactivos y productos deben estar a presión estándar

- Presión estándar (P°): 101,32 kPa (1 atm)
- NO especifica la temperatura

Estado estándar

- 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 1 M*.

Entalpía estándar de formación molar (ΔH_f°)

La entalpía estándar de formación molar, ΔH_f° , de una sustancia es el cambio de entalpía para la reacción en la que se forma un mol de la sustancia en un estado específico a partir de sus elementos en sus estados más estables.

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

- La entalpía estándar de formación molar de cualquier elemento en su forma más estable es cero. Ejemplo:

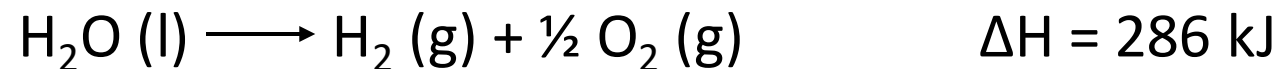
$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_3) = 142,2 \text{ kJ/mol}$$

Ley de Lavoisier - Laplace

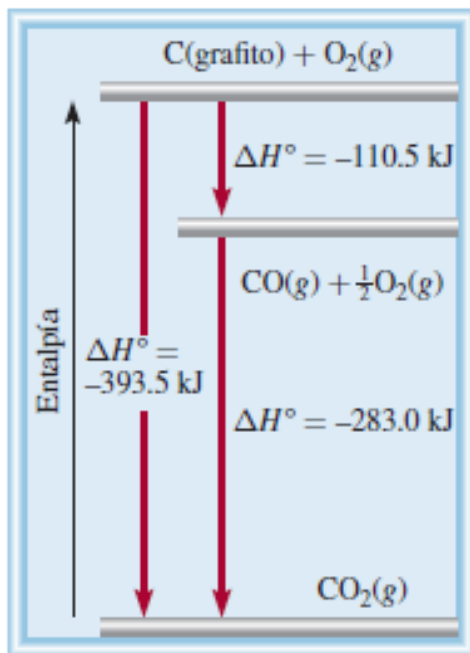
El cambio térmico que acompaña a una reacción química en una dirección es de magnitud exactamente igual, pero de signo opuesto al que va asociado a la misma reacción en sentido inverso.

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

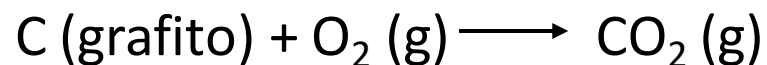


Ley de Hess

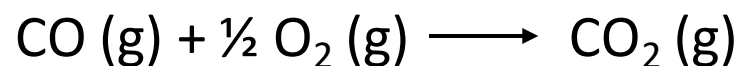
La variación de entalpía para una reacción es la misma tanto si tiene lugar en una o varias etapas.



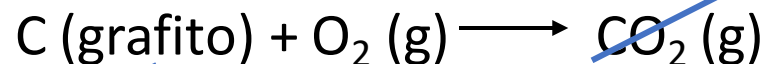
$$\Delta H_r^\circ = ?$$



$$\Delta H_r^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r^\circ = -283,0 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

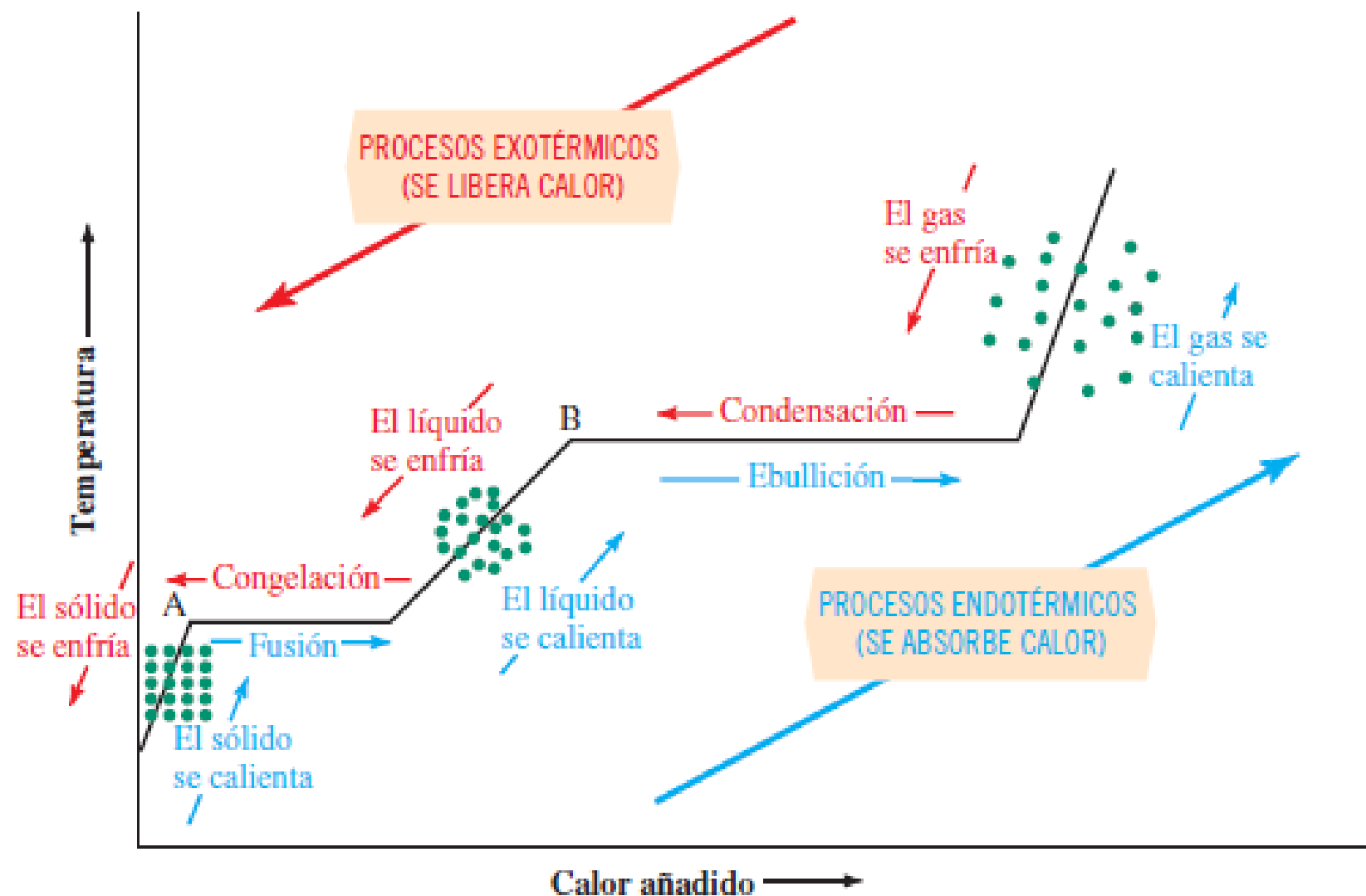


$$\Delta H_r^\circ = +283,0 \text{ kJ/mol}$$

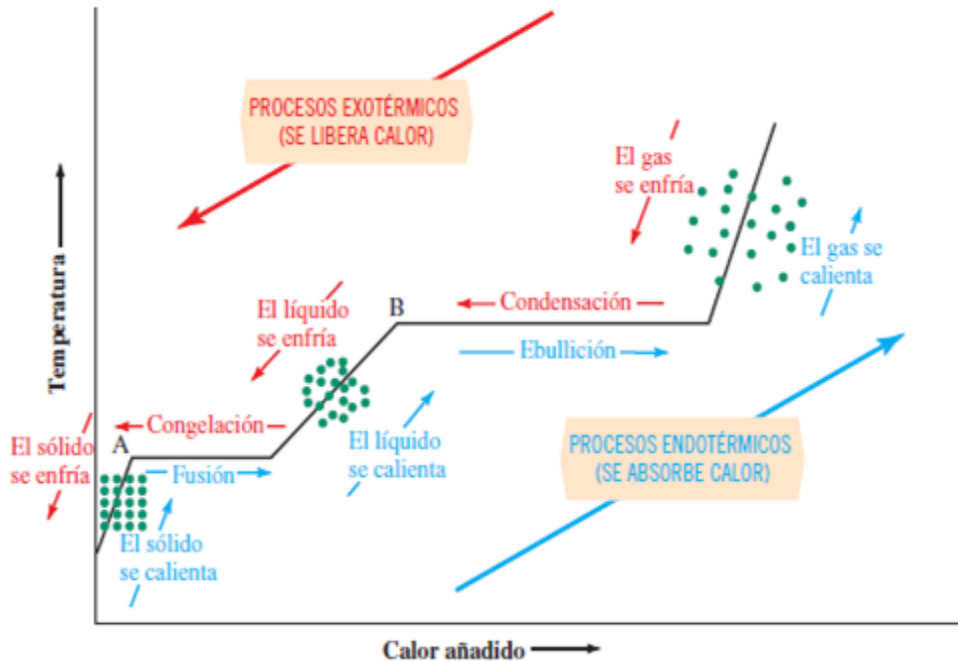


$$\Delta H_r^\circ = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

Entalpía de cambio de estado



Entalpía de cambio de estado



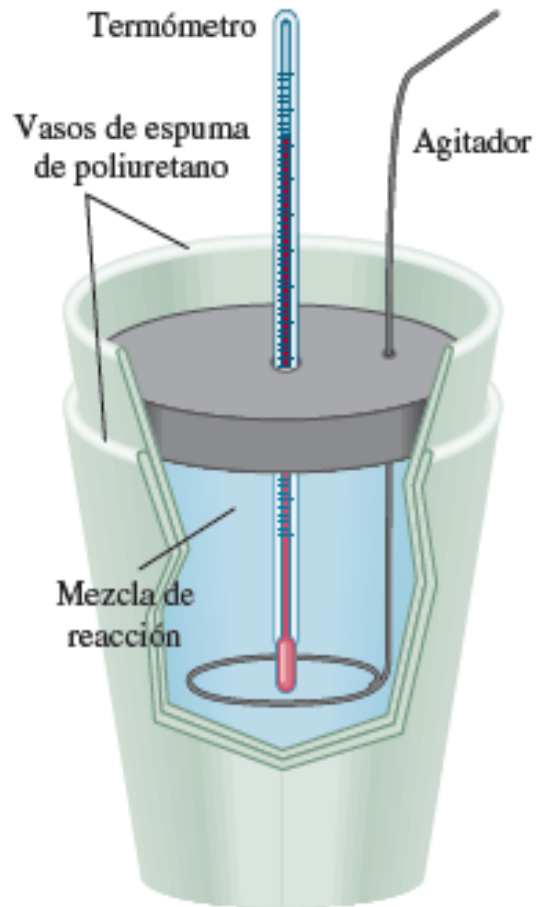
- Entalpía de cambio de estado
 - Variación de entalpía que acompaña al cambio de estado físico de una sustancia. Ej.: ΔH fusión (sólido a líquido); ΔH vaporización (líquido a gas)
- Calor latente (l)
 - Variación de entalpía que acompaña a 1 g de sustancia para que pase de un estado a otro (por ejemplo: líquido a gas). Valor constante para cierta sustancia.

$$q = m \cdot l$$

- Calor específico (Ce)
 - Cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de sustancia en 1°C. Unidades: J/g °C

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

Calorimetría



Determinación del intercambio de calor en una reacción química, a través de la medición de cambios de temperatura

- Volumen constante: bomba calorimétrica
- Presión constante: calorímetro ($q_p = \Delta H$)

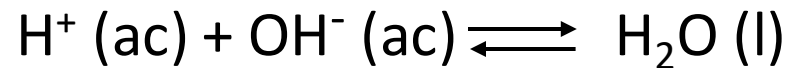
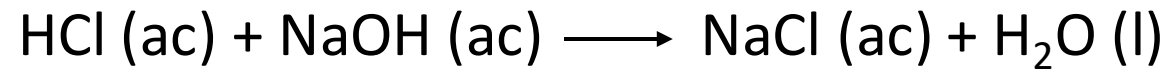
La calibración del calorímetro se realiza a través de una reacción de la cual se conoce la cantidad de calor que libera o absorbe (q). Se mide la variación de temperatura (ΔT) que produce y se calcula la constante del calorímetro (k), en $J/^\circ C$.

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

Luego se mide la variación de temperatura que produce la reacción de interés y, conociendo el valor de k , se calcula el calor liberado o absorbido (q).

Entalpía de neutralización (ΔH_n)

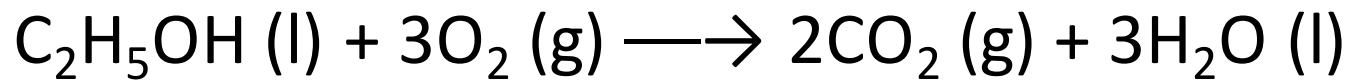
Variación de entalpía que acompaña a la reacción entre 1 equivalente de ácido y 1 equivalente de base para dar sal y agua



$$\Delta H_n = -58,1 \text{ kJ/Eq}$$

Entalpía de combustión

También llamado calor de combustión



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

- Variación de entalpía (ΔH) que acompaña la reacción de 1 mol de un compuesto con oxígeno (g) generando dióxido de carbono (g) y agua (l).
- Los compuestos orgánicos, en presencia de oxígeno, dan lugar a reacciones de combustión.
- Es un proceso de oxidación acompañado de desprendimiento de energía en forma de luz y calor. Es un proceso exotérmico.

Repaso

Introducción a la termodinámica

- Sistema, alrededores, universo
- Energía, calor y trabajo
- Primera ley de la termodinámica

Termoquímica

- Entalpía de reacción
- Entalpía estándar de formación
- Ley de Lavoisier – Laplace
- Ley de Hess
- Entalpía de cambio de estado
- Calorimetría

Bibliografía

- Química – La ciencia central. Brown, LeMay, Bursten. Editorial Pearson Prentice Hall. Capítulo 5.
- Química. Chang, R. Editorial McGraw-Hill. Capítulo 6.
- Química. Whitten, Davis, Peck, Stanley. Cengage Learning Editores. Capítulo 15.