Termoquímica

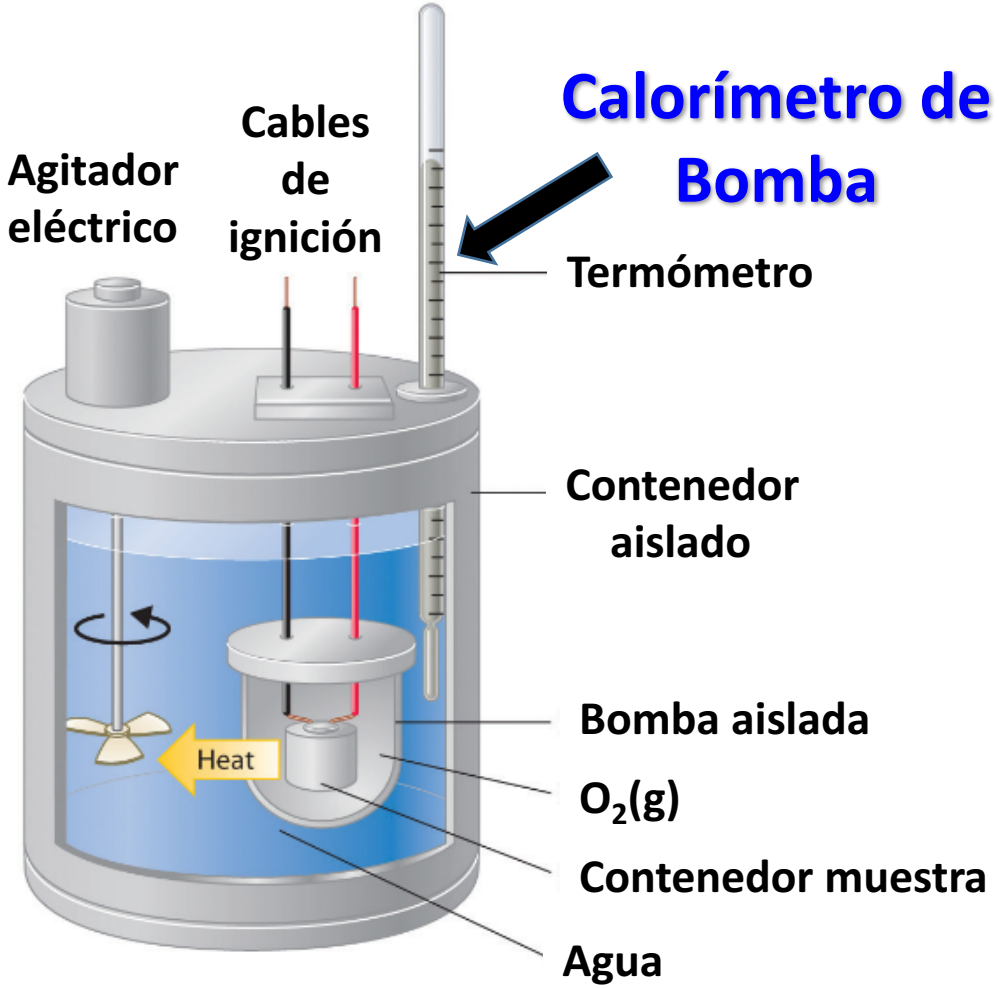
- Calorimetría y Capacidad Calórica
- El Concepto de Entalpía como Función de Estado
- Ley de Hess

Calorimetría: La Ciencia que Mide el Calor

- La cantidad de calor que se intercambia durante una reacción puede ser medida experimentalmente. La técnica de medición se denomina Calorimetría



Calorimetría a *Presión* Constante



Calorimetría a *Volumen* Constante

Calorimetría y Capacidad Calórica

- La cantidad de energía en forma de ***q***, necesaria para modificar la T de una sustancia depende de:
    - Cuanto deba cambiar la T
    - La cantidad de sustancia
    - La naturaleza de la sustancia

- Una forma de ver esto es a través de la definición de caloría (cal):

"Cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C"

- La cantidad de ***q*** necesaria para modificar la T de una sustancia en 1 grado se llama ***capacidad calórica***

- Si el sistema es 1 mol de sustancia, se denomina capacidad calórica *molar*

- Si el sistema es 1 g de sustancia, se denomina capacidad calórica *específica*

Para el agua: $\frac{1{,}00\ cal}{g\ ^oC} = \frac{4{,}18\ J}{g\ ^oC} = 4{,}18\ J\ g^{-1}\ ^oC^{-1}$

MATERIAL	SPECIFIC HEAT (Joules/gram • °C)
Liquid water	4.18
Solid water (ice)	2.11
Water vapor	2.00
Dry air	1.01
Basalt	0.84
Granite	0.79
Iron	0.45
Copper	0.38
Lead	0.13

- La ecuación que relaciona ***q***, con el cambio de T, la cantidad de sustancia y la naturaleza de la sustancia es la siguiente:

$$q = C \times \Delta T \times m$$

Donde:

q = calor cedido o absorbido

C = capacidad calórica específica del material (en $\frac{J}{°C \cdot g}$)

ΔT = diferencia en T del conjunto

m = masa

Ejemplo

- Cuántas calorías se requieren para calentar 100 g de cobre (capacidad calórica = 0,093 cal/g·K) desde 10 °C hasta 100 °C?

$$q = C \times \Delta T \times m \longrightarrow q = 0{,}093 \frac{cal}{K \cdot g} \times (373{,}15\ K - 283{,}15\ K) \times 100\ g$$

$$q = 0{,}093 \frac{cal}{K \cdot g} \times (90\ K) \times 100\ g = 837 cal$$

Ejemplo: Calorimetría a Presión Constante

- Cuando 1,00 L de una solución 1,00 M de nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$) a 25,0 °C se mezcla con 1,00 L de una solución 1,00 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) a 25,0 °C en un calorímetro, un precipitado de sulfato de bario sólido ($BaSO_4$) es formado y la temperatura de la mezcla se incrementa a 28,1 °C. Calcule el calor por mol de $BaSO_4$ formado. Asuma que el calorímetro absorbe una cantidad despreciable de calor, que la capacidad calórica específica de la solución es 4,18 J/°C·g y que la densidad de la solución final es 1,0 g/mL.

$$Ba^{+2}\,(aq) \quad + \quad SO_4^{-2}\,(aq) \longrightarrow BaSO_4\,(s)$$

Q producido por la reacción + Q absorbido por la solución = 0

$$q = C \times \Delta T \times m \longrightarrow q = 4{,}18 \frac{J}{°C \cdot g} \times (28{,}1°C - 25{,}0°C) \times 2000\ g$$

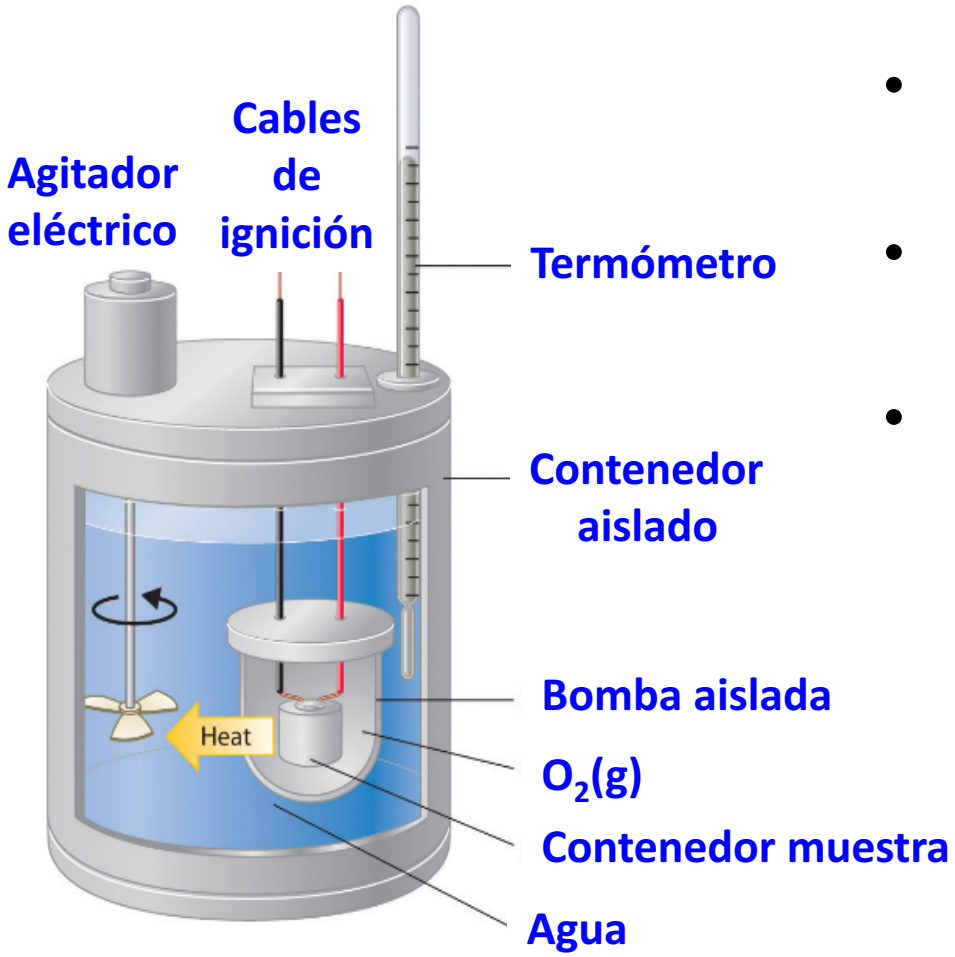
$$q = 2{,}6 \times 10^4\ J \xrightarrow{\textit{Signo?}} q = -2{,}6 \times 10^4\ J$$

Cuánto $BaSO_4$ formamos? $\longrightarrow C \times V = moles \longrightarrow 1{,}00 \frac{mol}{L} \times 1{,}00\ L = 1\ mol$

$$\therefore q = -2{,}6 \times 10^4 \frac{J}{mol}$$

Calorimetría a Volumen Constante

- Como vimos anteriormente, la calorimetría también puede realizarse a volumen constante



- Esto se realiza en un calorímetro de bomba
- La reacción ocurre dentro de la bomba, a ***V*** = constante
- Bajo estas condiciones, no hay trabajo termodinámico

$$\Delta E = q_v + w = q_v$$

Ejemplo: Combustión de Octano (C_8H_{18}) a Volumen Constante

- Una muestra de 0,5269 g de octano es introducida en un calorímetro de bomba que posee una capacidad calórica de 11,3 kJ/^oC (incluye el agua, termómetro, metal, etc.). El octano es combustionado con exceso de oxígeno y la temperatura se incrementa en 2,25 ^oC. Calcule la cantidad de energía liberada en esta reacción en kJ/mol. **(Respuesta: -5,50 x 10^3 kJ/mol)**

El Concepto de Entalpía

- Hasta el momento la energía de un sistema se ha relacionado a 3 conceptos fundamentales: ***q, w y ΔE***

- Una propiedad relacionada e igualmente importante es la de *Entalpía*, ***H***

$$H = E + PV$$

E = Energía interna de un sistema

P = Presión del sistema

V = Volumen del sistema

- Puesto que ***E, P*** y ***V*** son todas funciones de estado, entonces ***H*** es también una función de estado

El Concepto de Entalpía

- Que es exactamente la Entalpía? Consideremos un proceso a presión constante y dónde el único trabajo permitido es presión-volumen ($W = -P\Delta V$)

$$\Delta E = q_p + w \qquad (\textit{Primera ley de la termodinámica})$$

$$\Delta E = q_p - P\Delta V \longrightarrow \boxed{q_p = \Delta E + P\Delta V}$$

- Asimismo:

$$H = E + PV \longrightarrow \Delta H = \Delta E + \Delta PV \longrightarrow \boxed{\Delta H = \Delta E + P\Delta V} \quad (P = \textit{Constant})$$

$$\therefore \Delta H = q_p$$

El Concepto de Entalpía

- Esto nos lleva a una conclusión importante:

"A presión constante (dónde solo ocurre trabajo PV), el cambio en entalpía del sistema es igual al flujo de energía del sistema"

- Para una reacción química, el cambio de entalpía es dado por:

$$\Delta H = H_{productos} - H_{reactantes}$$

- El cambio en entalpía de un sistema no tiene un significado interpretable físicamente, excepto a presión constante, dónde ΔH = ***q***

Calor en Reacciones Química

- Las reacciones químicas involucran el rompimiento y formación de enlaces químicos

- Si más energía es liberada que consumida en este reordenamiento, entonces se libera calor y la reacción es **exotérmica**. Si lo contrario ocurre, la reacción es **endotérmica**

- Existen diferentes tipos de calores de reacción:

a) **Calor de disolución** (cuando una sustancia se disuelve y sus enlaces se rompen por solvatación)
b) **Calor de combustión** (cuando una sustancia se quema en presencia de oxígeno)
c) **Calor de neutralización** (cuando un ácido y una base reaccionan para neutralizarse)
d) **Calor de formación** (cuando una sustancia se forma a partir de sus elementos en estado estándar)
e) **Calor de precipitación** (cuando una reacción produce un precipitado)
f) **Calor de vaporización** (cuando una sustancia liquida se vaporiza)
g) **Etc.**

Química en Contexto: Heat Packs

- Heat packs son populares entre montañistas y deportistas afines, como elementos de emergencia ante posibles eventos de temperatura extrema e hipotermia



- Al contacto con el aire ambiental, estos liberan una gran cantidad de calor, suficiente para mantener la temperatura hasta por 6 horas

- Estos paquetes de energía están hechos de hierro en polvo altamente dispersado y otros aglutinantes, y reaccionan de la siguiente manera:

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3\,(s)} \qquad \Delta H = -1652\ kJ$$

Ejemplo

- Un mol de metano (CH_4) es combustionado a presión constante, y en el proceso se liberan 890 kJ de energía en forma de calor. Calcule el ΔH para un proceso en el cual se combustiona 5,8 g de metano a presión constante

Del problema:

$$q_p = \Delta H = -890\,\frac{kJ}{mol}$$

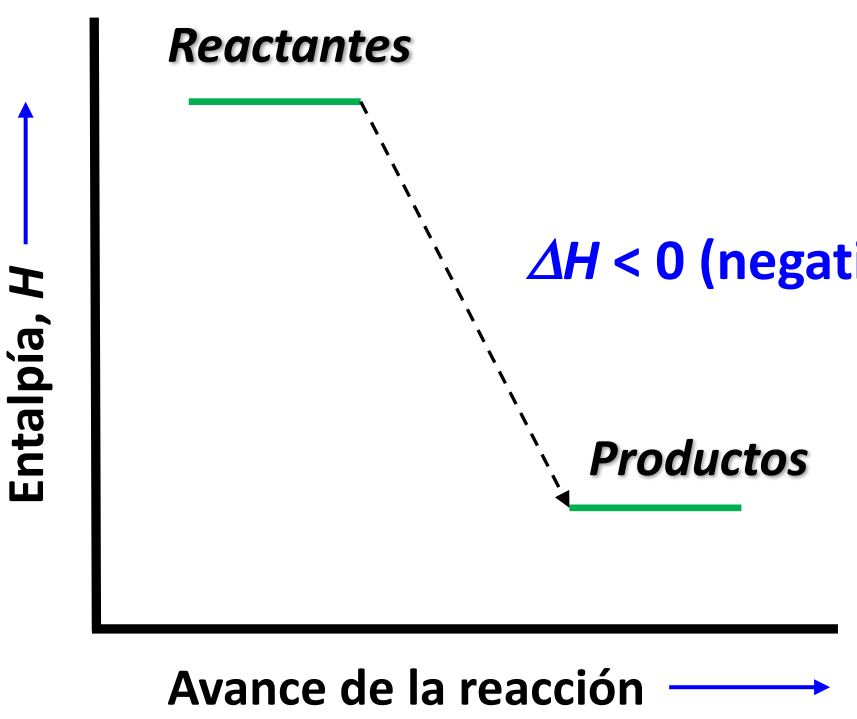
$$5{,}8\ g\ CH_4 \times \frac{1\ mol\ CH_4}{16{,}0\ g CH_4} = 0{,}36\ moles\ CH_4$$

$$0{,}36\ moles\ CH_4 \times \frac{-890\ kJ}{1\ mol\ CH_4} = -320\ kJ$$

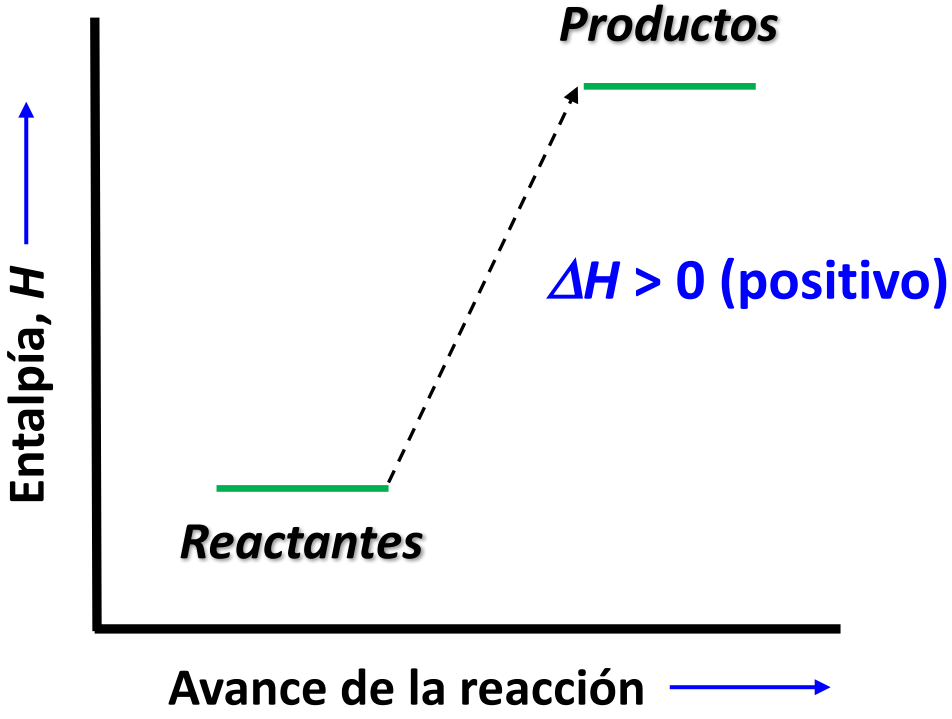
$$\Delta H = -320\ kJ$$

Representación de Entalpía y Ley de Hess

$$\Delta H = q_p$$



Reacción Exotérmica



Reacción Endotérmica

- Dado que la entalpía es una función de estado, el cambio de un estado inicial a uno final es independiente de la trayectoria

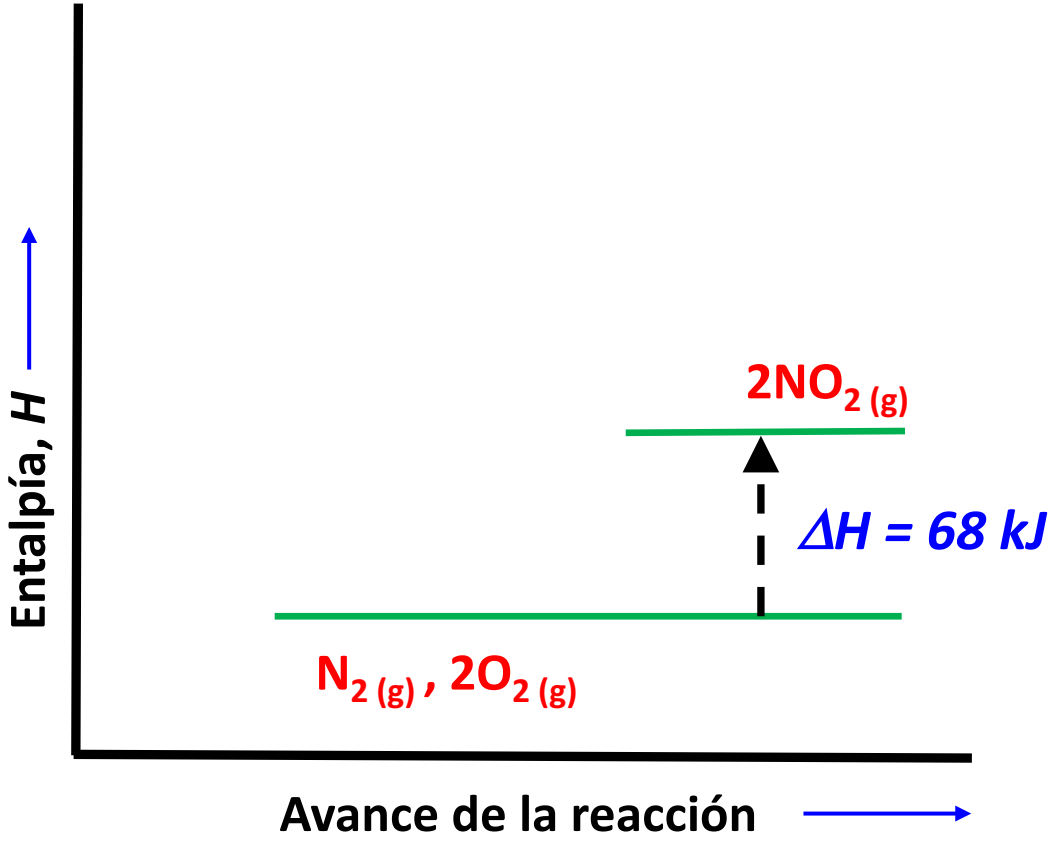
- Esto significa que para una reacción química (*Reactantes* → *Productos*), el cambio en entalpía es el mismo, ya sea que la reacción ocurra en uno o en una serie de pasos

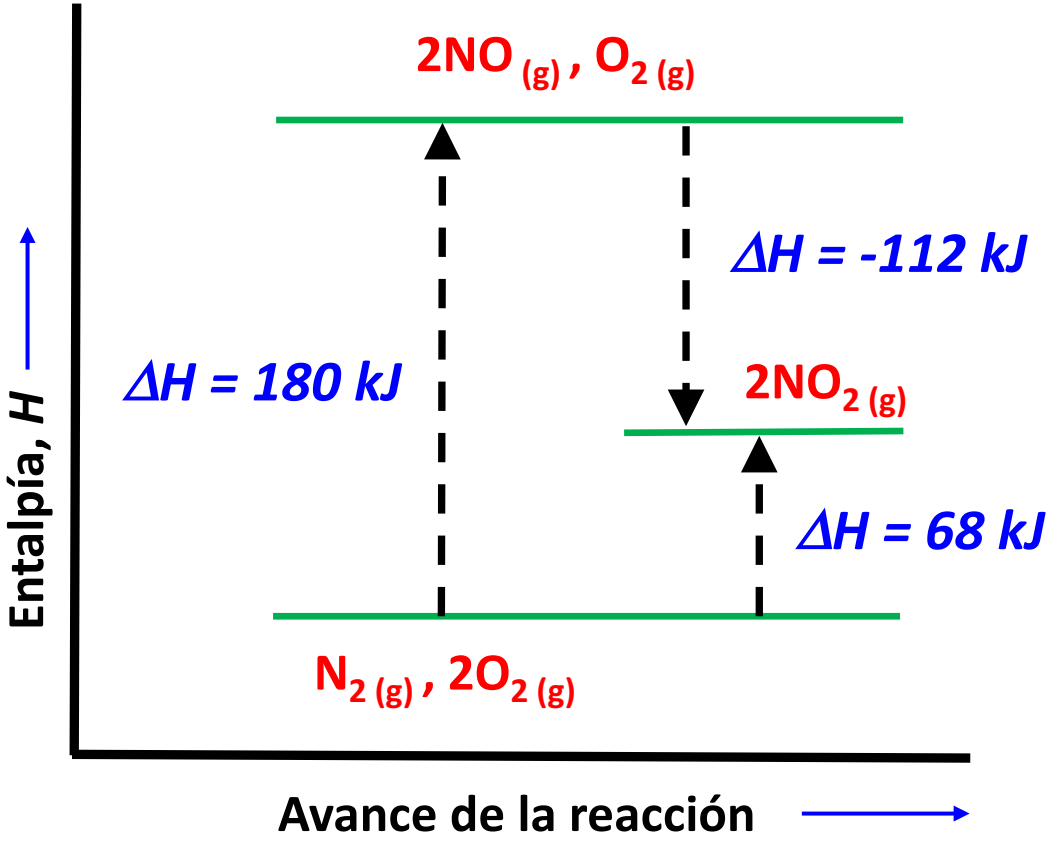
$$N_{2\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \rightarrow 2NO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_1 = 68\ kJ$$

$$N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} \qquad \Delta H_2 = 180\ kJ$$

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_3 = -112\ kJ$$

Reacción Neta: $N_{2\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \rightarrow 2NO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_2 + \Delta H_3 = 68\ kJ$


Entalpía, H
2NO2 (g)
ΔH = 68 kJ
N2 (g) , 2O2 (g)
Avance de la reacción


Entalpía, H
2NO (g) , O2 (g)
ΔH = -112 kJ
ΔH = 180 kJ
2NO2 (g)
ΔH = 68 kJ
N2 (g) , 2O2 (g)
Avance de la reacción

Ley de Hess

- Una razón por la que el concepto de entalpía es tan útil es porque podemos calcular calores de reacción a partir de un número pequeño de medidas:

"Si un proceso ocurre en varias etapas (incluso hipotéticamente) la variación de entalpía del proceso global, es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales"

- Si la reacción es invertida, el signo de ΔH también es invertido

- La magnitud de ΔH es directamente proporcional a las cantidades de reactantes y productos. Si los coeficientes de una reacción balanceada son multiplicados por un entero, los valores de ΔH también son multiplicados por el mismo número

Ejemplos

- El carbono existe primariamente en dos formas: grafito y diamante. Usando las entalpías de combustión provistas para ambas sustancias, calcule el ΔH para la conversión de grafito a diamante

$$C_{(grafito)}\,(s) \longrightarrow C_{(diamante)}\,(s) \qquad \Delta H = ?$$

$$\begin{aligned} C_{grafito}(s) + O_2(g) &\rightarrow CO_2(g) & \Delta H &= -394 \text{ kJ} \\ C_{diamante}(s) + O_2(g) &\rightarrow CO_2(g) & \Delta H &= -396 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- Solución:

$$\begin{aligned} C_{grafito}(s) + O_2(g) &\rightarrow CO_2(g) & \Delta H &= -394 \text{ kJ} \\ CO_2(g) &\rightarrow C_{diamante}(s) + O_2(g) & \Delta H &= -(-396) \text{ kJ} \\ \hline C_{grafito}(s) &\rightarrow C_{diamante}(s) & \Delta H &= 2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- El diborano (B_2H_6) es un compuesto inorgánico que en algún momento fue considerado como un combustible alternativo para cohetes en el programa espacial norteamericano. Calcule el ΔH para la síntesis de diborano a partir de sus elementos, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2B(s) + 3H_2(g) \longrightarrow B_2H_6(g)$$

	ΔH
(a) $2B(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s)$	−1273 kJ
(b) $B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(g)$	−2035 kJ
(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$	−286 kJ
(d) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$	44 kJ

$$2B(s) + 3H_2(g) \longrightarrow B_2H_6(g)$$

$$\begin{array}{lll}
\text{(a)} & 2B(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) & \Delta H = -1273 \text{ kJ} \\
-\text{(b)} & B_2O_3(s) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + 3O_2(g) & \Delta H = -(-2035 \text{ kJ}) \\
\hline
\text{Sum:} & B_2O_3(s) + 2B(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + B_2H_6(g) + 3O_2(g) & \Delta H = 762 \text{ kJ}
\end{array}$$

$$2B(s) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \qquad \Delta H = 762 \text{ kJ}$$

$$\begin{array}{lll}
 & 2B(s) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) & \Delta H = 762 \text{ kJ} \\
3 \times \text{(c)} & 3[H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)] & \Delta H = 3(-286 \text{ kJ}) \\
\hline
\text{Sum:} & 2B(s) + 3H_2(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) + 3H_2O(l) & \Delta H = -96 \text{ kJ}
\end{array}$$

$$2B(s) + 3H_2(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H = -96 \text{ kJ}$$

$$2B(s) + 3H_2(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H = -96 \text{ kJ}$$

$$3 \times \text{(d)} \qquad 3[H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)] \qquad \Delta H = 3(44 \text{ kJ})$$

$$2B(s) + 3H_2(g) + 3H_2O(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow B_2H_6(g) + 3H_2O(l) + 3H_2O(g) \qquad \Delta H = +36 \text{ kJ}$$

$$2B(s) + 3H_2(g) \longrightarrow B_2H_6(g) \qquad \Delta H = +36 \text{ kJ}$$

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 8aEd. Capitulo 7. “Termoquímica”