Termoquímica

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

eacastaneda@uc.cl

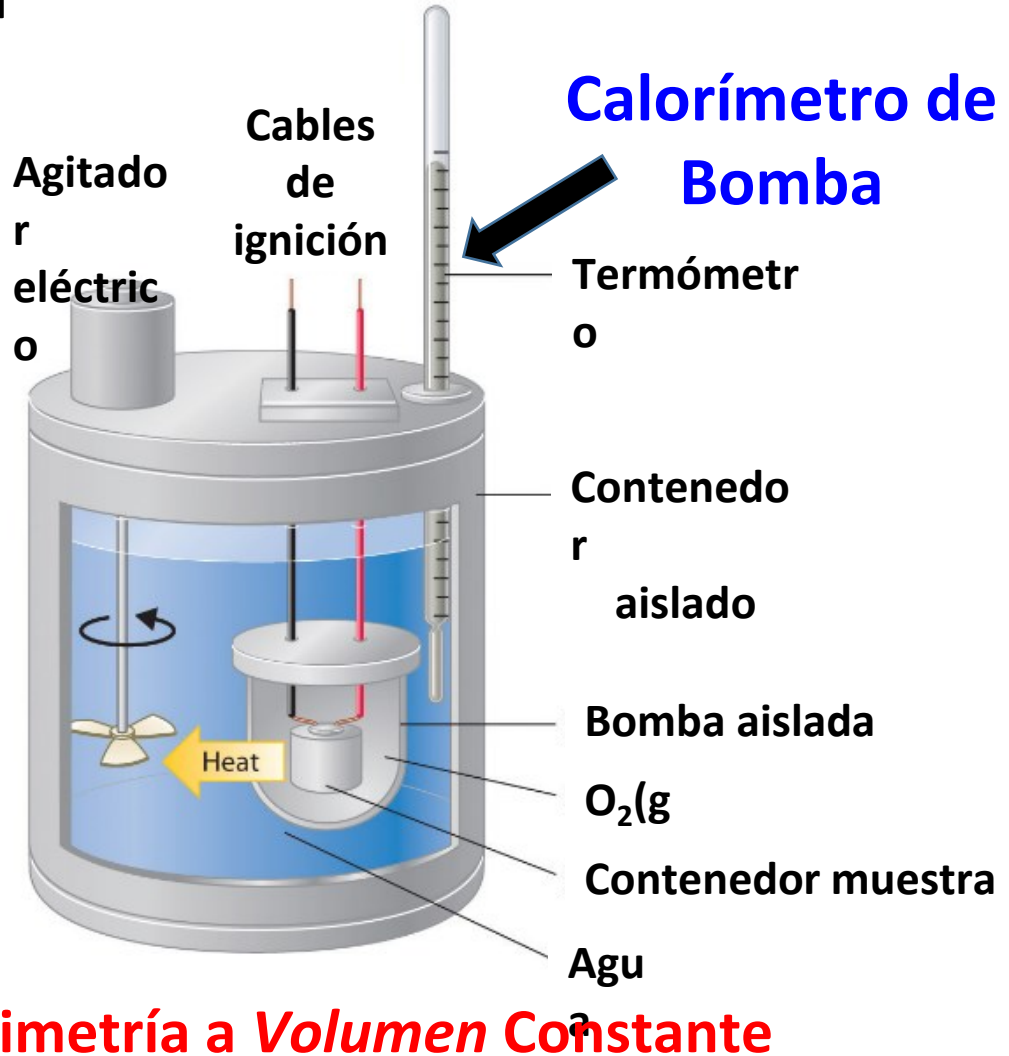
Calorimetría: La Ciencia que Mide el Calor

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



Calorimetría a *Presión* Constante

Calorímetro de Bomba



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 ^{o}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

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

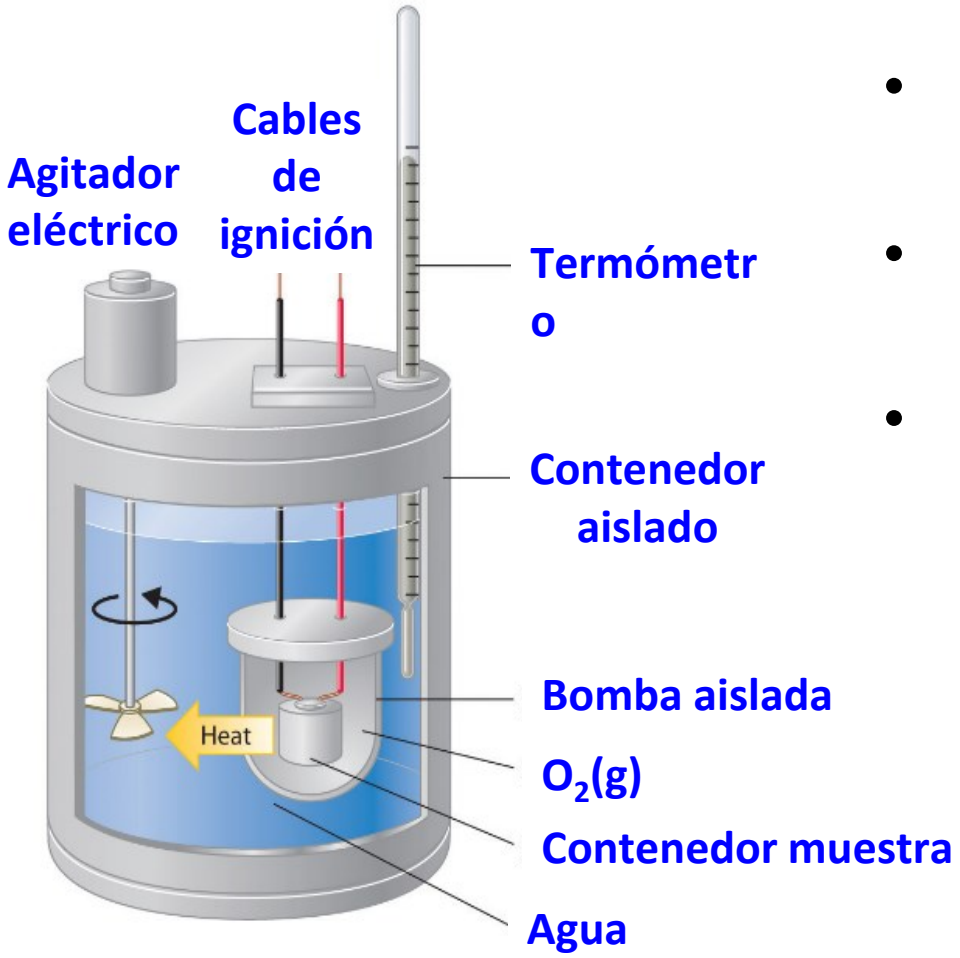
$$q = 2{,}6 \times 10^4\,J \xrightarrow{\textit{Signo?}} q = -2{,}6 \times 10^4\,J$$

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 $\Delta H = \boldsymbol{q}$

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:

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

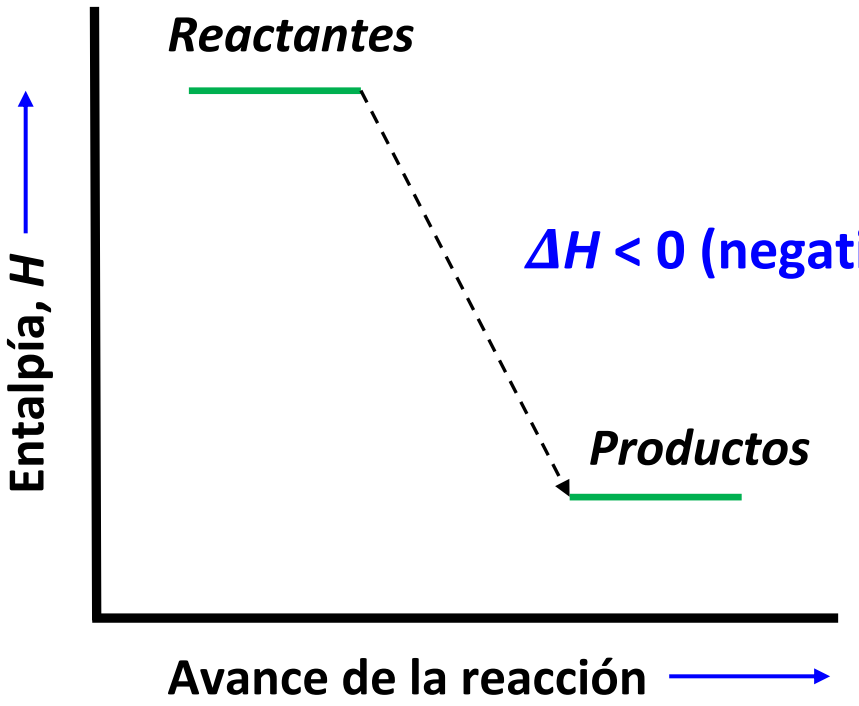
$$5{,}8\ g\ CH_4 \times \frac{1\ mol\ CH_4}{16{,}0\ gCH_4} = 0{,}36\ moles\ CH_4$$

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

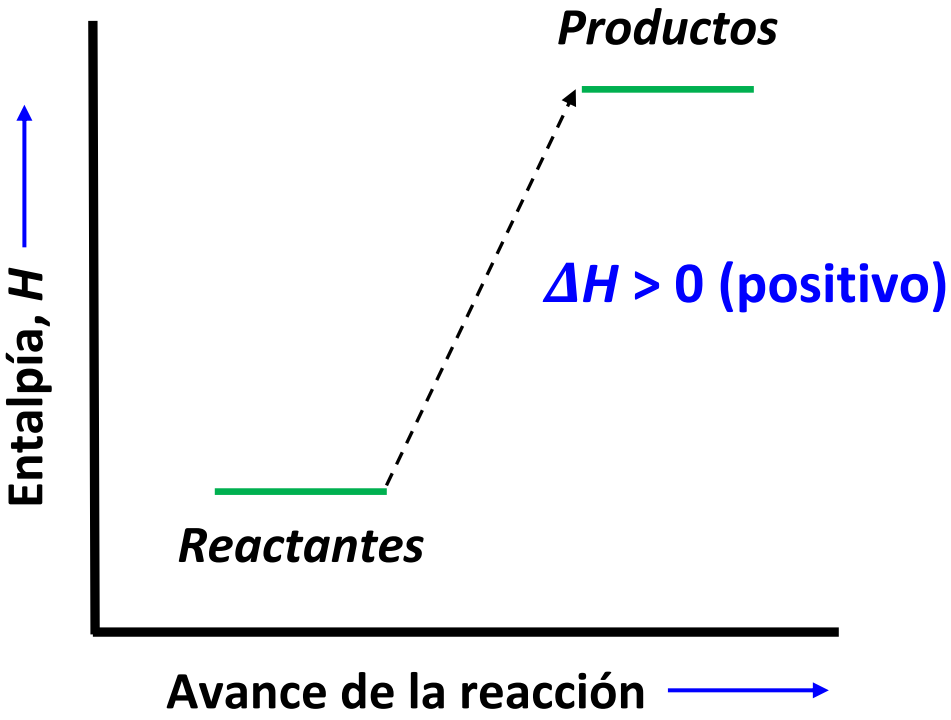
$$\Delta H = -320\ kJ$$

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

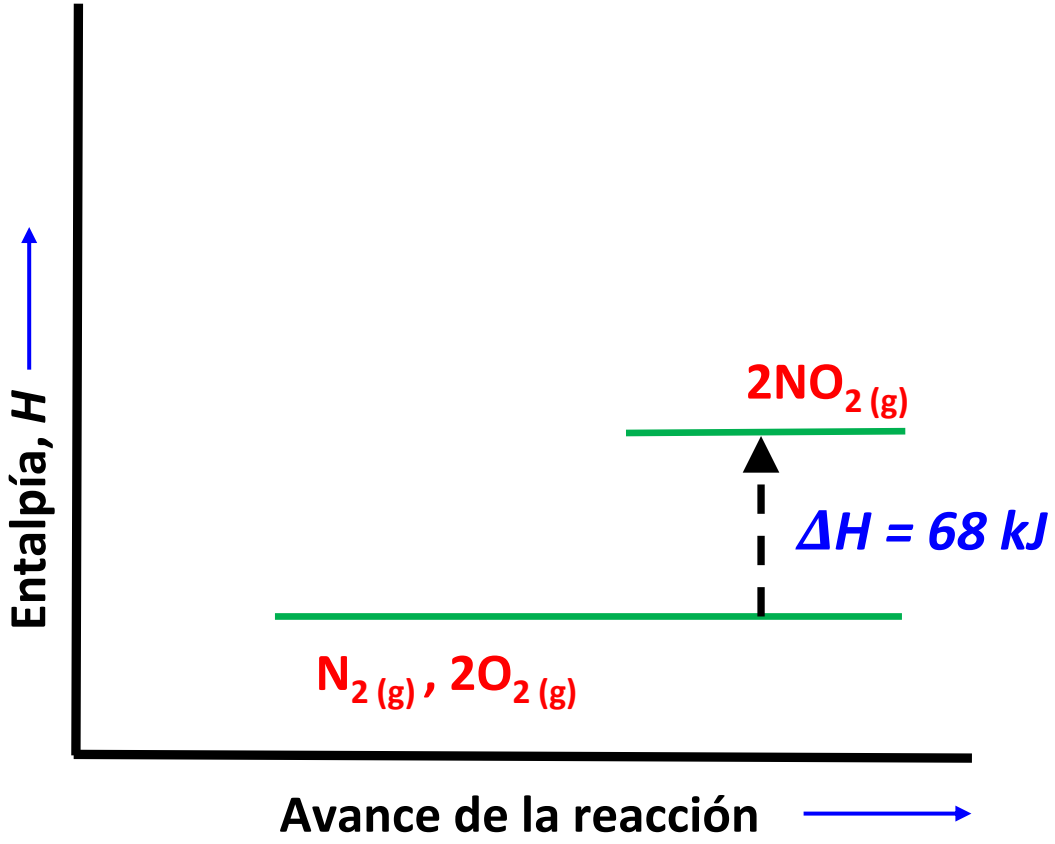
- Esto significa que para una reacción química (*Reactantes* → *Productos*), el cambio en entalpía es el mismo, ya sea que la reacción ocurra en uno o en una serie de pasos

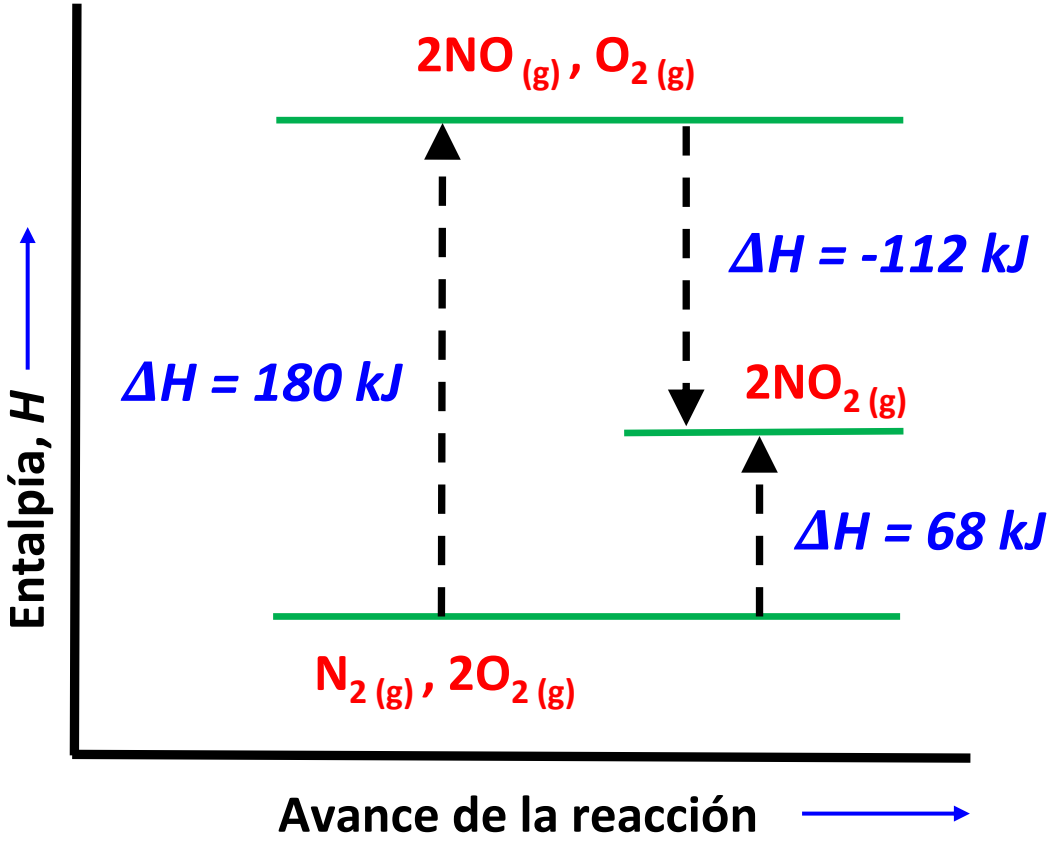
$$N_{2\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \rightarrow 2NO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_1 = 68\ kJ$$

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

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

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

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

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

¿Cómo puedo resolver este tipo de ejercicios?

1) Debemos ver la ecuación química a la cual debemos llegar.
En este caso, tenemos el paso de grafito a diamante y nos piden calcular la entalpía de este proceso.
Nos entregan dos ecuaciones, ¿Qué hacemos ahora?.
2) Debemos construir la reacción que nos pide el enunciado con las que reacciones químicas con sus respectivas entalpías.

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

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

$$C_{grafito}(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -394\ kJ$$

$$C_{diamante}(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -396\ kJ$$

3) Necesitamos plantear una reacción química donde el grafito se encuentre en los reactantes y diamante en los productos. Tenemos una ecuación donde tenemos el grafito en los reactantes.
4) Si nos damos cuenta esta reacción muestra el paso de diamante a CO_2, tenemos al diamante en los reactantes, pero nosotros queremos que esté en los productos. ¿Qué podemos hacer?

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

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

$$C_{grafito}(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -394 \text{ kJ}$$

$$C_{diamante}(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -396 \text{ kJ}$$

5) Necesitamos que esta ecuación pase a formar diamante a partir de CO_2, para lo cual "invertiremos" la reacción y cambiaremos el signo de la ecuación:

$$CO_2(g) \rightarrow C_{diamante}(s) + O_2(g) \qquad \Delta H = -(-396) \text{ kJ}$$

Ahora veremos si tenemos todo lo necesario para resolver el problema…

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

Ahora debemos sumar las reacciones. Deben fijarse que si hay dos especies igual en lados contrarios estas se van a restar.

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

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

Finalmente llegamos a la resolución de nuestro ejercicio

- 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:

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

(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

¿Cómo podemos resolver este ejercicio?

Podemos ir resolviendo por pasos y trabajando con todas las ecuaciones al mismo tiempo o podemos ir trabajando con menos. Lo importante es que lleguemos siempre a la reacción que nos piden.
Recuerden que la entalpía es una propiedad extensiva….

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

Podemos notar que de las ecuaciones que nos entregan, (a) tiene el reactante de interés y (b) la especie que debemos tener como producto…. Pero se encuentra como reactante. Así que invertiremos la ecuación (b), recuerden cambiar el signo

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

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

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

(a) $2B(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s)$ $\Delta H = -1273$ kJ

$-$ (b) $B_2O_3(s) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + 3O_2(g)$ $\Delta H = -(-2035$ kJ$)$

Sum: $B_2O_3(s) + 2B(s) + \frac{3}{2}O_2(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + B_2H_6(g) + 3O_2(g)$ $\Delta H = 762$ kJ

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

No hemos llegado a la ecuación que nos piden, tenemos otras especies químicas que no deben estar ahí… Pero podemos seguir utilizando las otras ecuaciones

Debemos mantener en mente que queremos llegar a esto

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

Pero como nos quedó esto…

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

La ecuación (c) nos sirve, pero necesitamos hacer unos ajustes para poder ir eliminando los oxígenos y dejar en los reactantes el hidrógeno. Multiplicaremos por 3 esta ecuación en donde amplificamos todos los coeficientes estequiométricos y también la entalpía …

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

Hay un detalle importante, debemos seguir sumando las entalpías a la que ya habíamos calculado….

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

Con esta ecuación aún no acaba el ejercicio…… Hay que eliminar el H_2O…

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

La ecuación (d) nos va a ayudar para eliminar el H_2O presente en reactantes y productos, pero debemos nuevamente hacer un pequeño ajuste y amplificar x3:

$$\begin{array}{rrl} & 2B(s) + 3H_2(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + 3H_2O(l) & \Delta H = -96 \text{ kJ} \\ 3 \times \text{(d)} & 3[H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)] & \Delta H = 3(44 \text{ kJ}) \\ \hline & 2B(s) + 3H_2(g) + 3H_2O(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow B_2H_6(g) + 3H_2O(l) + 3H_2O(g) & \Delta H = +36 \text{ kJ} \end{array}$$

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

Conceptos Útiles

- Proceso Isobárico: Se mantiene la presión constante.
- Proceso isotérmico: Se mantiene la temperatura constante.
- Proceso isocórico: Se mantiene el volumen constante.
- Adiabático: Proceso termodinámico donde el intercambio de calor del sistema con el entorno es 0.

Bibliografía

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