

Transformaciones químicas

Andrés Cedillo, AT-250

cedillo@xanum.uam.mx

www.fqt.izt.uam.mx/cedillo

6. Termoquímica

- 6.1. Definiciones
- 6.2. Calorimetría
- 6.3. Entalpía
- 6.4. Cálculos termoquímicos
- 6.5. Entalpía de formación
- 6.6. 1ª ley de la termodinámica

6.1. Definiciones

La termoquímica es el estudio de la **transferencia de energía** asociada con una **reacción química**

- Energía (E): capacidad de realizar un trabajo
 - **Sistema**: parte del universo que se estudia
 - **Alrededor** o medio ambiente: resto del universo
 - Se deben definir los límites o fronteras del sistema e identificar sus **características**.

6.1. Definiciones ...2

El **estado** de un sistema se describe por el conjunto de propiedades que son independientes.

Ejemplo: 50.0 g de agua líquida a 50 °C y 1.00 bar.

Una **propiedad de estado** es aquella sólo depende del estado actual del sistema.

Ejemplos: m, V, C, E, \dots

Si X es una propiedad de estado, el cambio en esta propiedad no depende de cómo ocurre el proceso:

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

Ejemplo: *el calor si depende, => no es propiedad de estado.*

6.1. Definiciones ...3

- Formas de **transferencia de energía**
 - **Trabajo (W)**: transferencia de energía **venciendo una resistencia** o fuerza de oposición.
 - **Calor (q)**: forma de transferencia de energía **de un cuerpo caliente a uno frío**

Dirección y signo del calor (q es un cambio en la energía)

$q > 0$, hacia el sistema, proceso **endotérmico**



$q < 0$, sale del sistema, proceso **exotérmico**



6.1. Definiciones ...4

El calor tiene **unidades de energía**, en el SI son joules (J). Históricamente, se usa la caloría, que es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g agua en un grado.

En general, determinar q es complicado, pero a P constante, $q = C \Delta T$, en donde C es la **capacidad calorífica**. Como C es una propiedad extensiva, normalmente se reporta el **calor específico**, $c = C / m$.

6.1. Definiciones ...5

Ejercicio. A partir de la definición de una caloría, calcule el calor específico del agua.

Ejercicio. Calcule el calor cuando 1.000 *mol* de agua se enfría de 100 °C a 10 °C.

	$c / JK^{-1} g^{-1}$	$c / JK^{-1} g^{-1}$	
CO ₂ (g)	0.834	Cu (s)	0.382
H ₂ O (g)	1.87	Fe (s)	0.446
H ₂ O (l)	4.18	NaCl (s)	0.866
etanol	1.72		

6.2. Calorimetría

Un **calorímetro** es un instrumento que se usa para medir el calor de un proceso.

Se usan paredes aislantes, para evitar las pérdidas de energía. Así

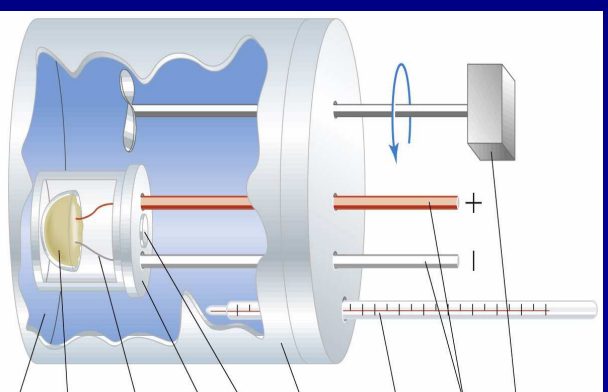
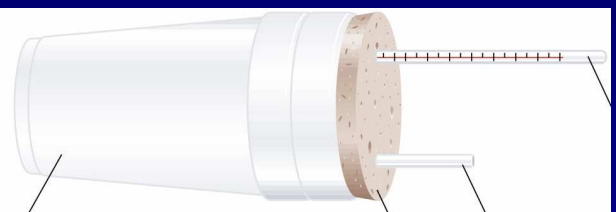
$$q_{\text{sistema}} = - q_{\text{calorímetro}}$$

en donde

$$q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{calorímetro}} \Delta T_{\text{calorímetro}}$$

6.2. Calorimetría ...2

Ejemplos de calorímetros



6.2. Calorimetría ...3

Se le llama **calibración** de un calorímetro a la determinación de su capacidad calorífica.

Normalmente se usa un proceso conocido, como una reacción química o un cambio de estado del agua.

Ejercicio. Dentro de un calorímetro se realiza una reacción química que desprende 93.3 kJ y la temperatura cambia de 20.0 a $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro.

Ejercicio. La reacción entre hidrógeno y cloro gaseosos para formar cloruro de hidrógeno se realiza en un calorímetro con $C_{\text{cal}} = 9.33 \text{ kJ K}^{-1}$. Cuando 1.00 g de hidrógeno reaccionan con la cantidad necesaria de cloro, la temperatura se eleva de 20.00 a $29.82 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule el calor de la reacción.

6.3. Entalpía

Muchas reacciones químicas ocurren a **presión constante**.

La **entalpía** (H) es una propiedad de estado y el cambio en entalpía a presión constante coincide con el calor.

$$\Delta H_p = q_p.$$

A presión constante, **calor de reacción** y **entalpía de reacción** son sinónimos. El **signo** del cambio en la entalpía tiene el mismo significado que con el calor.

6.4. Cálculos termoquímicos

Recuerde que el calor es una **propiedad extensiva**.

Ejemplo. Al disolver 1.00 g de NH_4NO_3 (s) en 1.00 L de agua, se absorben 351 J en forma de calor. Si se disuelve un mol de nitrato de amonio (80.05 g) se absorben $\Delta H = 351 \text{ J/g} \times 80.05 \text{ g} = 28.1 \text{ kJ}$.

Se le llama **ecuación termoquímica** a la combinación de la ecuación balanceada y el calor de reacción para el **número de moles indicado en el balanceo**.



Ejercicio. Escriba la ecuación termoquímica para la reacción de un mol de hidrógeno con un mol de cloro para formar cloruro de hidrógeno. Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica.

6.4. Cálculos termoquímicos ...2

Consideraciones importantes

1. El calor es proporcional a la cantidad de materia.

Ejemplo. Calcule ΔH cuando reacciona 1.00 g de cloro en la reacción
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$.

Quando reacciona 1 mol de cloro, se producen ΔH_r .
Quando reaccionan 2 mol de cloro, se producen $2\Delta H_r$.

$$\frac{\Delta H}{n_{\text{Cl}_2}} = \frac{\Delta H_r}{1 \text{ mol}} = -185 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = n_{\text{Cl}_2} (-185 \text{ kJ mol}^{-1}) = 2.61 \text{ kJ}$$

Ejercicio. Para la reacción anterior, calcule la entalpía de reacción cuando a) se forma 1.00 mol de HCl, b) se forman 2.50 L de HCl, a 50.0 °C y 725 torr.

6.4. Cálculos termoquímicos ...3

2. El **calor de fusión** corresponde al paso del estado sólido al líquido, mientras que el **calor de vaporización** es del líquido al vapor.

3. **Al invertir una reacción, ΔH cambia de signo.**

Ejemplo. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H_r^{(1)} = -571.6 \text{ kJ}$.



4. La entalpía de reacción es la misma si la reacción ocurre en un paso o en una sucesión de reacciones (**Ley de Hess**). Recuerde que la entalpía es una **propiedad de estado**.

6.4. Cálculos termoquímicos ...4

Ejercicio. Dadas las ecuaciones termoquímicas siguientes,
 $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}, \quad \Delta H_f^{(1)} = -393,5 \text{ kJ},$
 $2\text{CO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{CO}_2 \text{ (g)}, \quad \Delta H_f^{(2)} = -566,0 \text{ kJ},$
 $\text{C (s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO (g)}, \quad \Delta H_f^{(3)} = -110,5 \text{ kJ},$
verifique la ley de Hess para la formación de un mol de CO_2 a partir de sus elementos.

6.5. Entalpía de formación

En una **reacción de formación** se produce un mol de un compuesto a partir de sus elementos, en **estado estable**, a la temperatura y presión de interés. (Tablas a 298.15 K y 1 bar.)

Ejemplo. La reacción de formación del cloruro de plata es
 $\text{Ag (s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{AgCl (s)}.$

6.5. Entalpía de formación ...2

La **entalpía de formación** de un compuesto ΔH_f° es el cambio en entalpía de la reacción de formación de dicho compuesto.

Ejemplo. A 298 K y 1.00 bar,

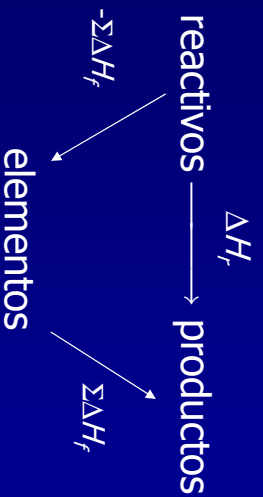


Observaciones

La entalpía de formación de un elemento en su estado estable es cero.

Dado que los cationes no se pueden aislar de su aniones, la entalpía de formación de los iones es disolución es relativa. Se usa como referencia el ion hidrógeno, $\Delta H_f^\circ(\text{H}^+(\text{ac})) = 0.00 \text{ kJ mol}^{-1}$.

6.5. Entalpía de formación ...3



$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_f(\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f(\text{reactivos})$$

6.5. Entalpía de formación ...4

Ejemplo. Calcule la entalpía de reacción de $2 \text{Al}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= 2 \text{ mol} \Delta H_f^\circ(\text{Fe}(\text{s})) + 1 \text{ mol} \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) \\ &\quad - 2 \text{ mol} \Delta H_f^\circ(\text{Al}(\text{s})) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) \\ &= 1 \text{ mol}(-1675.7 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - 1 \text{ mol}(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -851.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

X	$\Delta H_f^\circ(\text{X}) / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1675.7
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-824.2
$\text{Al}^{3+}(\text{ac})$	-531.0
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$	64.8
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103.8
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8

Ejercicio. La combustión de un mol de benceno líquido, C_6H_6 , produce 3267.4 kJ. Obtenga la entalpía de formación del benceno.

Ejercicio. Calcule la entalpía de reacción de los casos siguientes. Use la tabla de entalpías de formación.

- $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{Cu}(\text{s})$.
- $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 15/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. La entalpía de vaporización molar del benceno y el agua es 33.6 y 44.0 kJ mol⁻¹.

6.6. 1ª ley de la termodinámica

De la conservación de la energía,

$$\Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{alrededor}}$$

Tomando en cuenta las diferentes formas de transferencia de energía,

$$\Delta E = q + w.$$

Si $w > 0$, el trabajo se realiza sobre el sistema.

Si $w < 0$, el trabajo lo hace el sistema.

Ejercicio. Calcule el cambio en la energía de un gas que recibe 20 J de calor y realiza 12 J de trabajo expandiéndose.

6.6. 1ª ley de la termodinámica ...2

Una reacción de combustión se puede realizar de varias formas.

Abierta	q	w
	$\approx \Delta E$	≈ 0
Motor de combustión interna	$\approx 0.8\Delta E$	$\approx 0.2\Delta E$
Celda de combustible	$\approx 0.1\Delta E$	$\approx 0.9\Delta E$

La **entalpía** es una propiedad relacionada con la energía,

$$H = E + PV.$$

Así, $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$. Para un gas ideal, $PV = nRT$, por tanto, en una reacción,

$$\Delta(PV) = RT \Delta n_g.$$

Ejercicio. Calcule el cambio en energía y en entalpía para la combustión de un mol de acetileno, C_2H_2 (g), a 298 K.