

63.01 / 83.01 Química

Departamento de Química

Termoquímica I

Autora: María Andrea Ureña

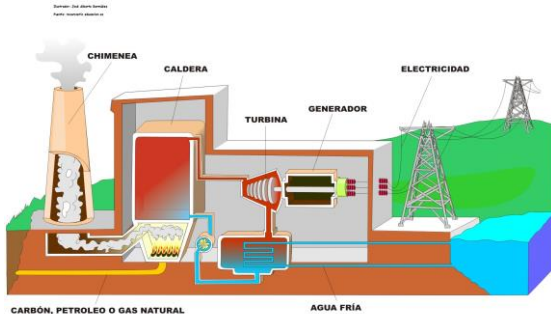


Contenido de esta presentación:

- Termoquímica
- Entalpía de reacción
- Ecuación termoquímica
- Estado estándar
- Entalpía estándar de reacción
- Entalpía estándar de formación
- Ley de Lavoiser y Laplace
- Ley de Hess
- Entalpía estándar de Combustión
- Consideraciones importantes

Termoquímica

La **termoquímica** es la rama de la termodinámica que estudia la energía puesta en juego en un **cambio químico** o **reacción química**.



- Calor que se puede obtener de un combustible
- Diseño de plantas de productos químicos
- Estudios de procesos biológicos

REACCION QUÍMICA:

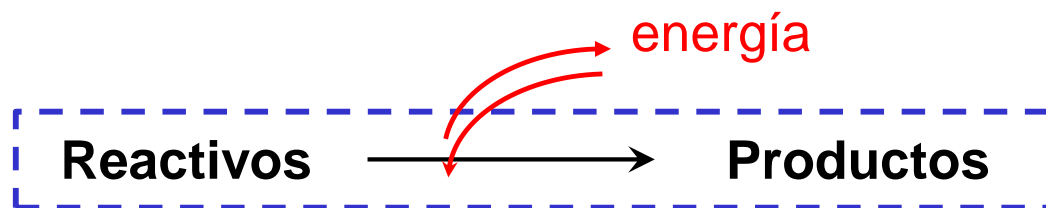
Una reacción química es todo proceso donde se rompen y/o forman enlaces químicos.

Toda reacción química obedece a dos leyes fundamentales:

La ley de la conservación de la masa (ley de Lavoisier): durante una reacción química no se puede generar ni destruir materia.

La ley de la conservación de la energía: (Primer Principio): la energía no se puede crear ni destruir, se puede transferir o transformar.

Ahora nuestro **sistema termodinámico** va a ser la **reacción química**, y nuestro sistema va a intercambiar energía con el entorno cuando pase de reactivos a productos .

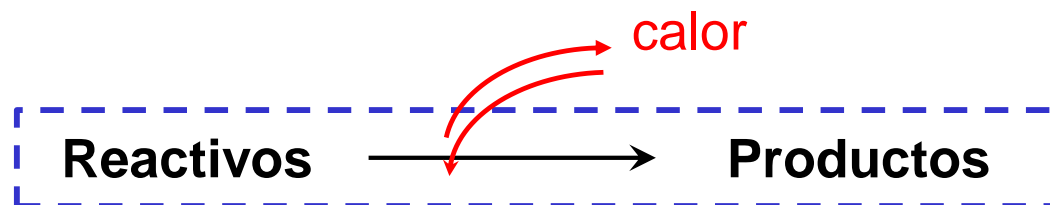


La ruptura o formación de enlaces químicos involucran cierta energía.

Energía en forma de onda electromagnética ➡ FOTOQUÍMICA

Energía en forma de electricidad ➡ ELECTROQUÍMICA

Energía en forma de calor y trabajo ➡ TERMOQUÍMICA



Si una reacción **libera calor**, es una **REACCIÓN EXOTÉRMICA** ($Q < 0$)

Si una reacción **absorbe calor**, es una **REACCIÓN ENDOTÉRMICA** ($Q > 0$)

A la cantidad de calor involucrado en una reacción química se lo llama

→ **CALOR DE REACCIÓN**

**Presión
constante**



ENTALPÍA DE REACCIÓN
(ΔH)

La entalpia de reacción es la cantidad de calor liberado o absorbido en una reacción química que se lleva a cabo a presión constante

Entalpía de una reacción (ΔH)

La entalpía de reacción es la cantidad de calor liberado o absorbido en una reacción química cuando los reactivos a una determinada temperatura y presión se convierten en productos a la misma temperatura y presión

Reacción química:



Reactivos
Estado inicial

Productos
Estado final

Dado que:

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

Entalpía de reacción $\Delta H = H_{(\text{productos})} - H_{(\text{reactivos})}$

La entalpía de reacción es sólo la involucrada en la ruptura de enlaces químicos y en la formación de nuevos enlaces

Entalpía de reacción $\Delta H = H_{(\text{productos})} - H_{(\text{reactivos})}$

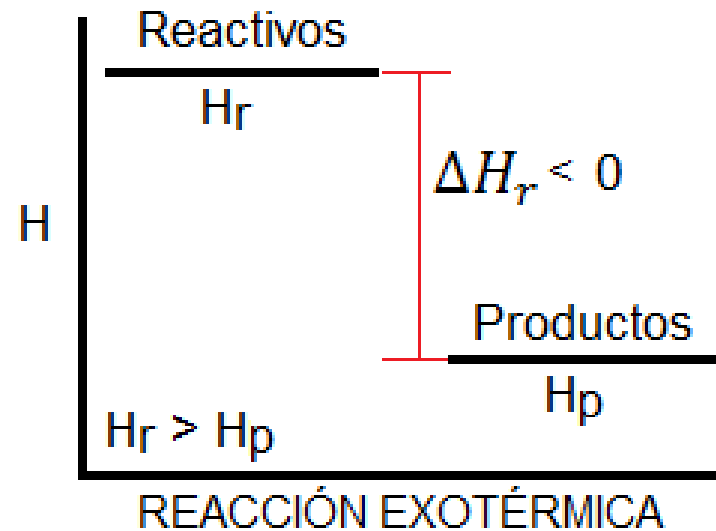
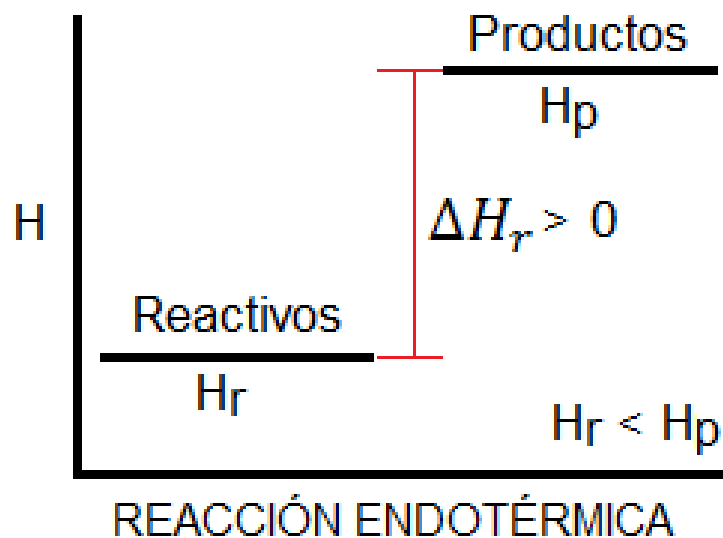
Si $H_{(\text{productos})} > H_{(\text{reactivos})}$

$\Delta H > 0$ ENDOTERMICA

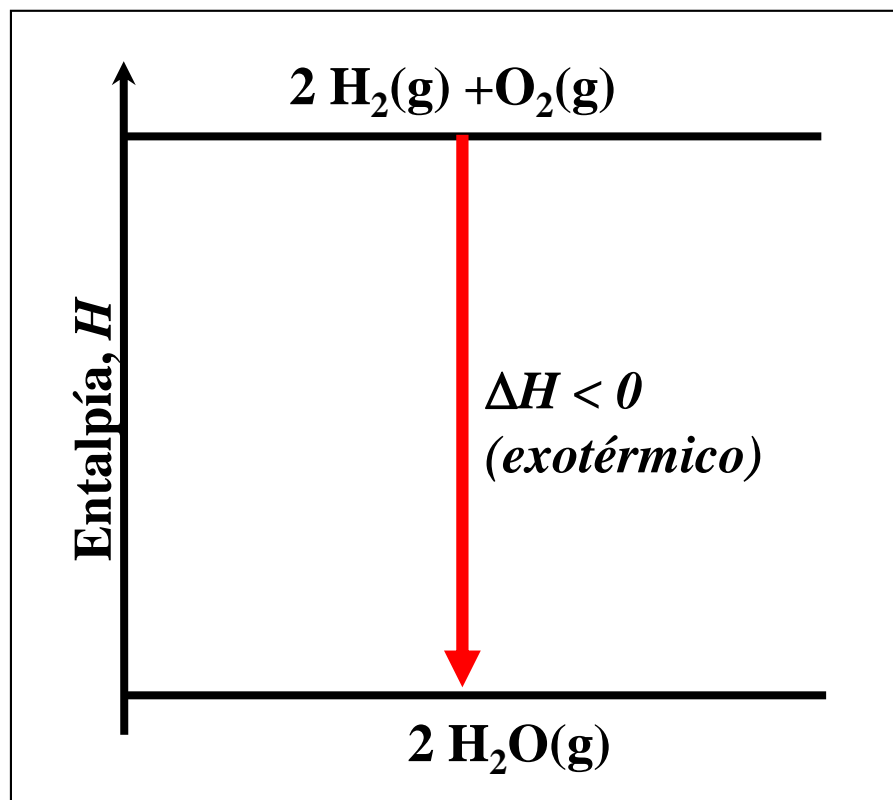
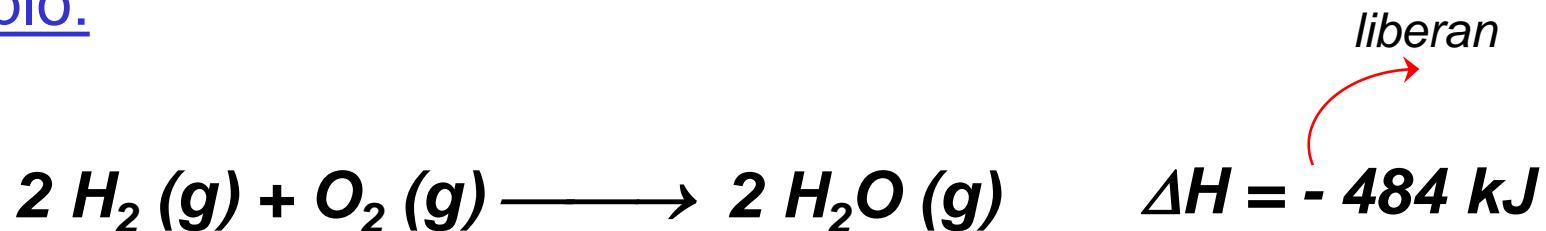
Si $H_{(\text{productos})} < H_{(\text{reactivos})}$

$\Delta H < 0$ EXOTERMICA

Convención egipta. Si el sistema gana energía $\Delta H > 0$



Ejemplo:



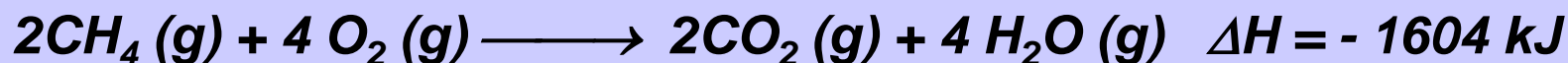
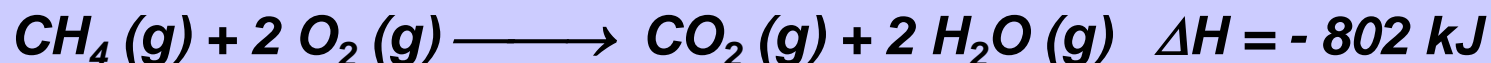
Ecuación Termoquímica

Una ecuación química balanceada, con su valor de ΔH y especificando los estados físicos de todas las especies se denomina ecuación termoquímica.



- El valor de ΔH corresponde a como ha sido balanceada la ecuación. Es decir: “se liberan 484KJ cuando reaccionan 2 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ con 1mol de $\text{O}_2(\text{g})$ para formar 2 moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ”.
- El ΔH_r tiene el mismo valor numérico (-484) pero en unidades de KJ/mol (mol de reacción), y no KJ. Se dice por mol, para significar por número de moles de cada sustancia indicado por su coeficiente estequiométrico en la ecuación química.

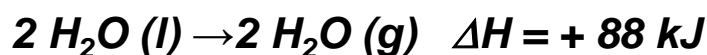
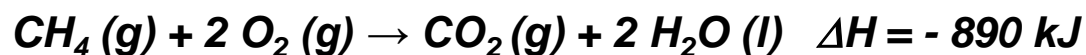
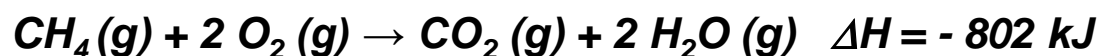
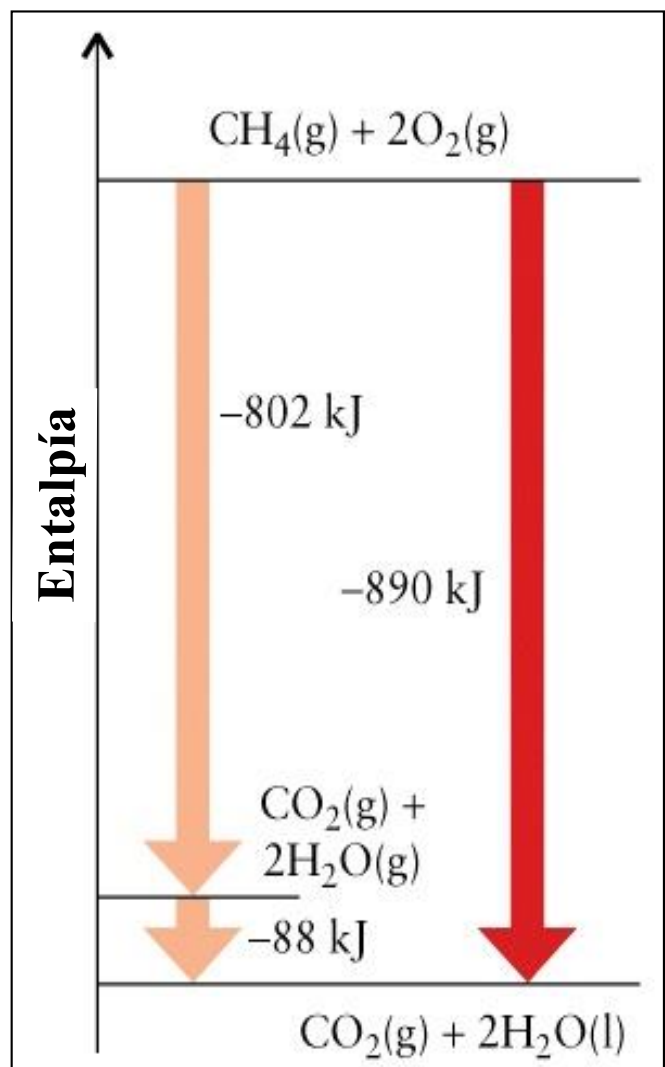
1. La entalpía es una propiedad extensiva.



2. El cambio de entalpía para una reacción depende del estado de los reactivos y los productos.



El cambio de entalpía para una reacción depende del estado de los reactivos y los productos



Estado de referencia o estándar

- La entalpía de una reacción depende de los estados físicos de los reactivos y productos.
- La entalpía de reacción también depende de las condiciones (como la presión y temperatura).



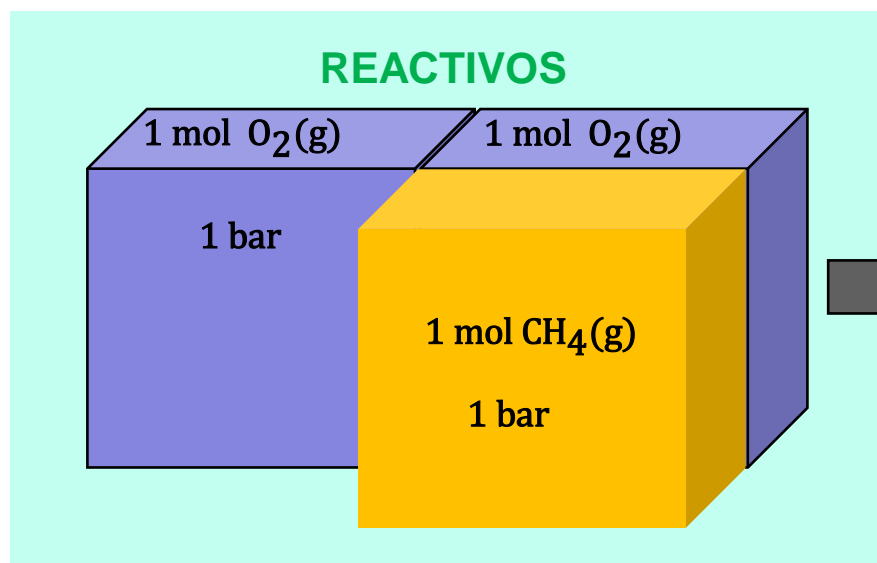
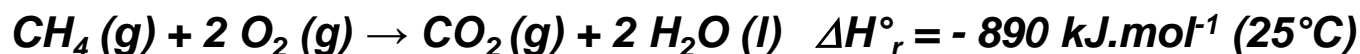
Es necesario **especificar el estado** de cada sustancia reactivos y productos.

El **estado estándar** de una sustancia a una temperatura especificada es el estado de su forma pura a 1 bar.

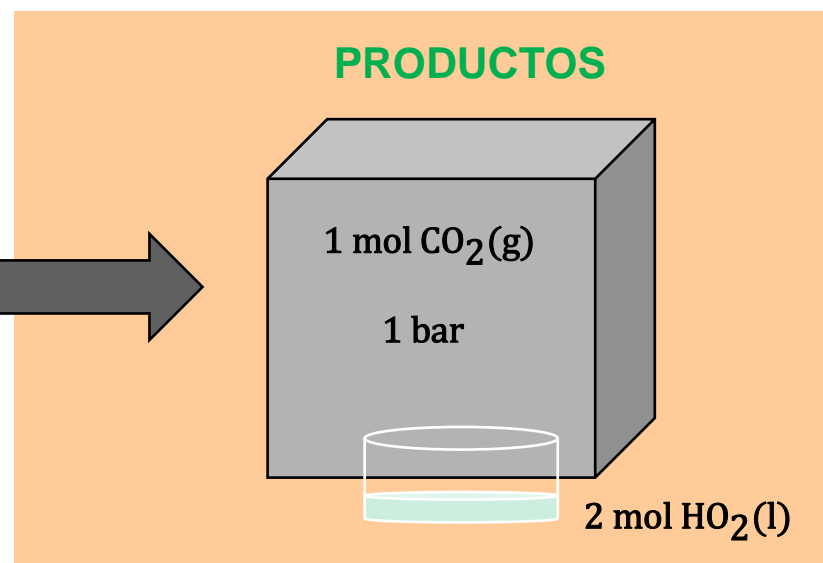
- **Presión estándar (P°): 1 bar (antes 1atm) $1\text{atm}=1,01325\text{ bar}$**
- **Temperatura especificada (de debe indicar, las tablas reportan a 25°C)**
- **Sólidos y líquidos en el estado puro a 1 bar y la T especificada.**
- **Gases considerados con comportamiento de gas ideal**

Entalpía estándar de reacción ΔH_r°

La entalpía estándar de reacción es la entalpía de la reacción cuando los reactivos en sus estados estándar se transforman en productos en sus estados estándar (a 1 bar, y a la temperatura especificada)



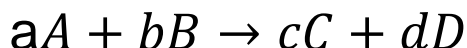
Reactivos en estado estándar, puros y separados



Productos en estado estándar, puros y separados

ENTALPIA MOLAR ESTANDAR

Para una reacción:



$$\Delta H_r^o = \{cH_m^o(C) + dH_m^o(D)\} - \{aH_m^o(A) + bH_m^o(B)\}$$

donde $H_m^o(J)$ es la **entalpía molar estándar de la especie J** a la temperatura de interés. Sus unidades son KJ.mol^{-1}

ΔH_r^o es “por mol” porque en esta expresión aparecen las entalpias molares. Significa por “a moles de A”, por “b moles de B”, “por c moles de C”, “por d moles de D”

$$\Delta H_r^o = \sum_{\text{productos}} \nu H_m^o - \sum_{\text{reactivos}} \nu H_m^o$$

donde en cada caso, las entalpias molares estándar de las especies están multiplicadas por sus coeficientes estequiométricos ν , un número sin unidades

Sin embargo, no podemos medir los valores absolutos de entalpías molares de las sustancias $H_m^o(J)$.

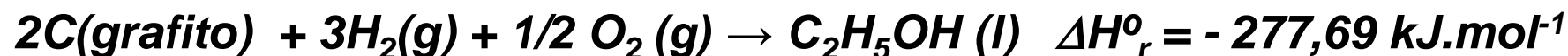
Solo se pueden presentar **valores relativos** a una referencia arbitraria ya que en termodinámica nos interesan los cambios de H.

Para solucionar este problema utilizamos las **entalpías molares estándar de formación**

En donde se toma como referencia arbitraria la entalpia molar estándar de formación de los elementos en el estado estándar y su forma estable

Entalpía estándar de formación ΔH_f°

La **entalpía molar estándar de formación** de un compuesto es la entalpía estándar de la reacción para la formación de un mol de dicho compuesto a partir de sus elementos en su forma mas estables en el estado estándar (1bar) a la temperatura especificada.

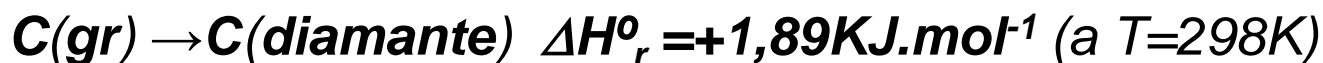


$$\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH, l) = - 277,69 \text{ kJ/mol}$$

La **entalpía de formación estándar** de un elemento en su forma mas estable es cero. $\Delta H_f^\circ (O_2, g) = 0$, $\Delta H_f^\circ (C, \text{grafito}) = 0$

La **entalpía de formación estándar** de un elemento en su forma mas estable es cero. $\Delta H^{\circ}_f(O_2, g)=0$, $\Delta H^{\circ}_f(C, \text{grafito})=0$

La **entalpía de formación estándar** de un elemento que **NO** está en su forma mas estable no es cero. $\Delta H^{\circ}_f(C, \text{diamante})=+1,89\text{KJ.mol}^{-1}$ (a $T=298\text{K}$)

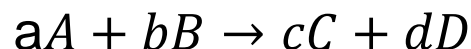


Entalpía estándar de formación ΔH_f° a 298K y 1 bar

Sustancia	$\Delta H_f^\circ / \text{Kcal.mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-68,32
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-57,80
$\text{CH}_{4(\text{g})}$	-17,90
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{g})}$	+12,50
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}$	-20,24
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$	+54,19
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}$	-57,02
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{l})}$	-66,36
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-94,05
$\text{NH}_{3(\text{g})}$	-11,04
$\text{SO}_{2(\text{g})}$	-70,96

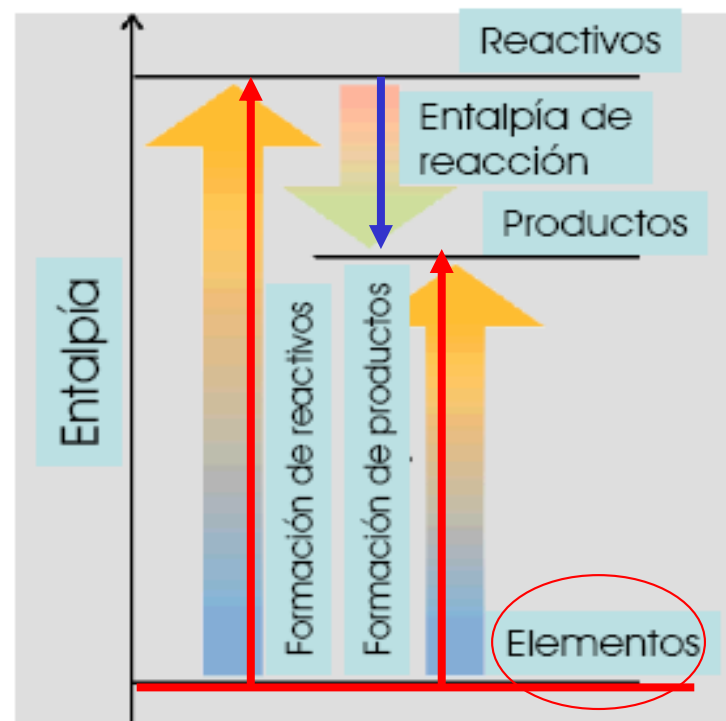
Cálculo de entalpía de reacción estándar a partir de entalpías estándares de formación

Para una reacción:



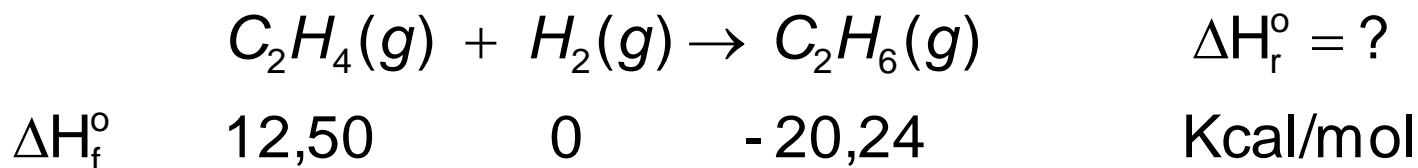
$$\Delta H_r^o = \underbrace{\{cH_f^o(C) + dH_f^o(D)\}}_{\text{productos}} - \underbrace{\{aH_f^o(A) + bH_f^o(B)\}}_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_r^o = \sum_{\text{productos}} \nu H_f^o - \sum_{\text{reactivos}} \nu H_f^o$$



Ejemplo:

Calcular de la entalpía estándar de reacción a partir de las entalpías estándares de formación de los reactivos y productos



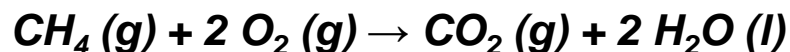
$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{productos}} \nu H_f^\circ - \sum_{\text{reactivos}} \nu H_f^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \{1\Delta H_f^\circ(C_2H_6, g)\} - \{1\Delta H_f^\circ(C_2H_4, g) + 1\Delta H_f^\circ(H_2, g)\}$$

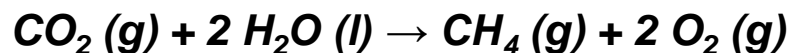
$$\Delta H_r^\circ = \left\{1(-20,24 \frac{Kcal}{mol})\right\} - \left\{1(12,5 \frac{Kcal}{mol}) + 1(0)\right\} = -32,74 \text{ kcal/mol}$$

Ley de Lavoiser y Laplace

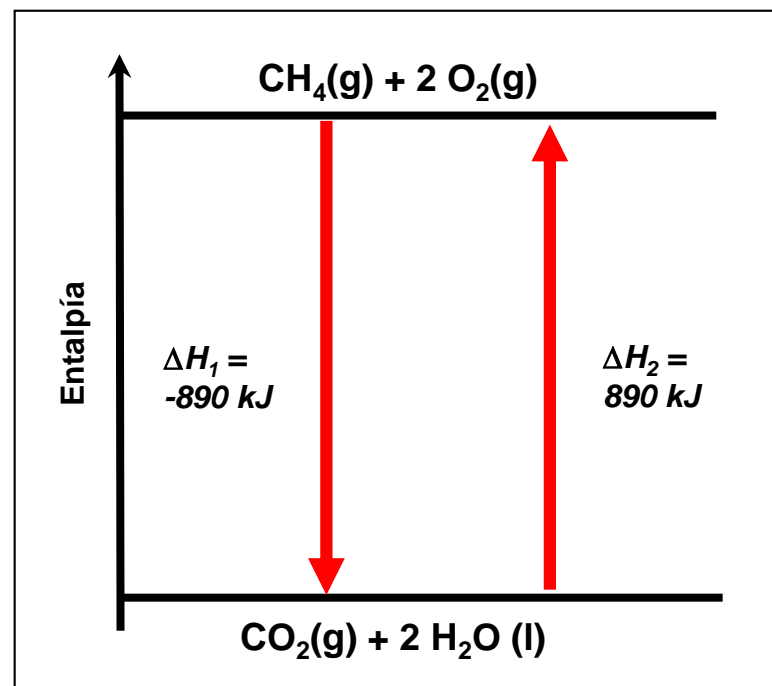
“Una reacción que es exotérmica en una dirección es endotérmica en la dirección opuesta”



$$\Delta H = -890 \text{ kJ}$$

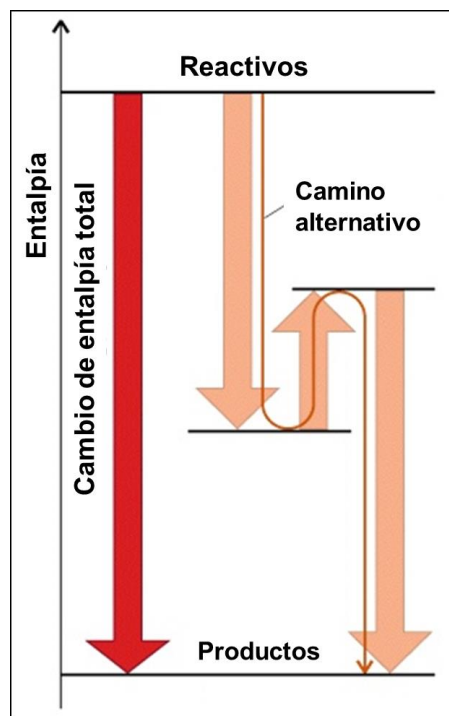


$$\Delta H = +890 \text{ kJ}$$



Ley de Hess

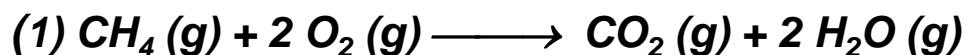
“Si una reacción se efectúa en una serie de pasos, ΔH para la reacción global será igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos individuales”



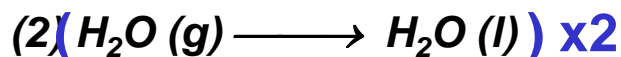
La importancia de la ley de Hess es que la información sobre una reacción de interés, de difícil determinación directa, puede obtenerse a partir de datos de otras reacciones.

Ejemplo:

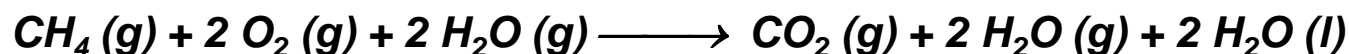
$$\Delta H = ?$$



$$\Delta H = -802 \text{ kJ}$$

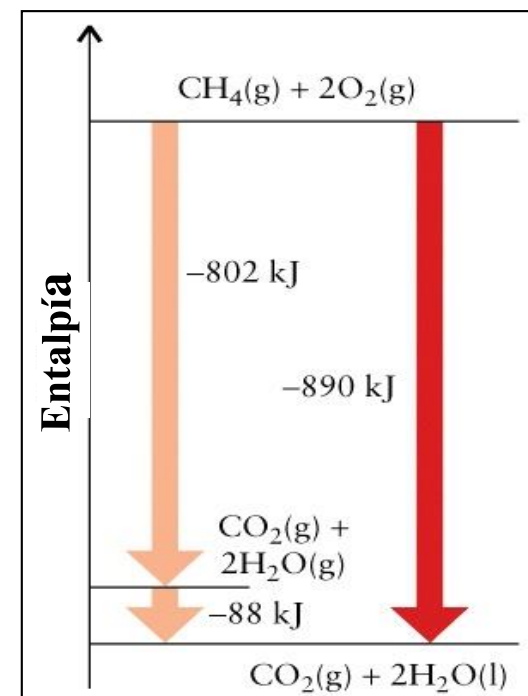
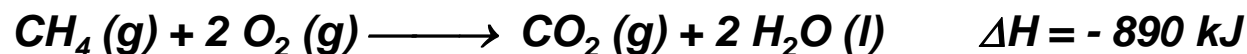


$$2 \times (\Delta H = -44 \text{ kJ})$$



$$\Delta H = -890 \text{ kJ}$$

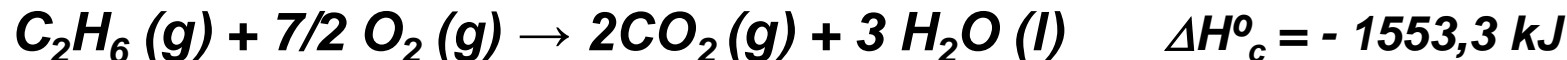
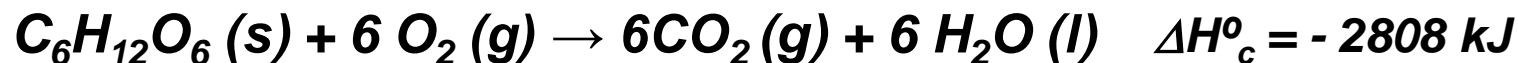
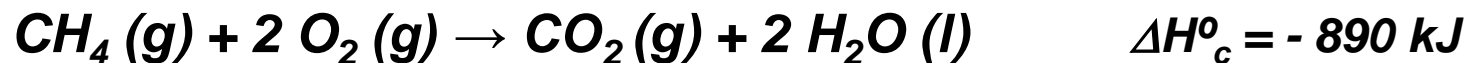
La ecuación neta es:



Entalpía estándar de combustión ΔH_c°

La **entalpía estándar de combustión** es la entalpía estándar de reacción para la **combustión de un mol de sustancia** que se quema (que reacciona con el O_2) en una reacción de combustión completa en condiciones estándar.

➤ Los productos de combustión de un compuesto orgánico (C, H, O) son dióxido de carbono gaseoso y agua líquida



Ejemplo:

Cálculo de la entalpía de reacción estándar a partir de los calores estándares de combustión



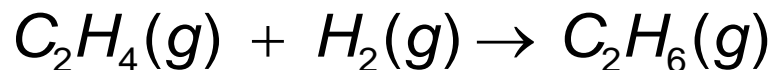
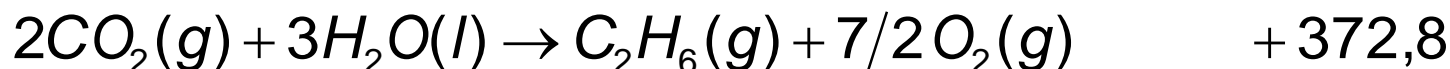
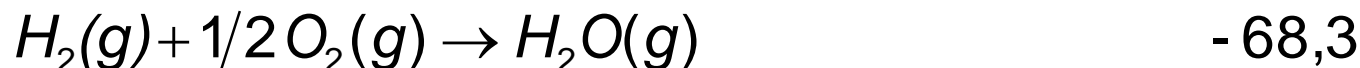
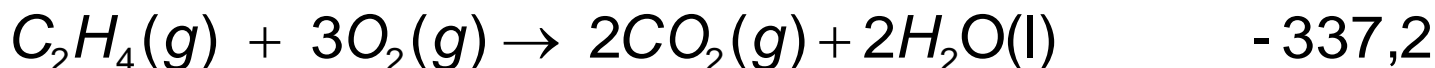
$$\Delta H_c^{\circ}(C_2H_4, g) = -337,2 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^{\circ}(H_2, g) = -68,3 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^{\circ}(C_2H_6, g) = -372,8 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

	$\Delta H_c^{\circ} \text{ (Kcal / mol)}$
$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$	- 337,2
$H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	- 68,3
$C_2H_6(g) + 7/2 O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$	- 372,8

ΔH_c° (Kcal / mol)



$$\Delta H_r^\circ = -337,2 + (-68,3) + 372,8 = -32,74 \text{ Kcal/mol}$$

Termoquímica: consideraciones importantes

En termoquímica, se establecen las siguientes convenciones:

1) La temperatura de reactivos y productos es la misma. En consecuencia, los cambios energéticos que se obtendrán a partir de un experimento termoquímico, corresponderán a una reacción hipotética, donde la temperatura de los reactivos y productos es la misma.

$$T_f = T_i$$

2) En los experimentos termoquímicos el proceso se lleva a cabo sin que se produzcan trabajos extras. El único trabajo que se considera se debe a los eventuales cambios de volumen del sistema. En estas condiciones:

$$\Delta U = Q + \left(- \int_i^f P_{ext} dV \right)$$

REACCIONES A VOLUMEN CONSTANTE

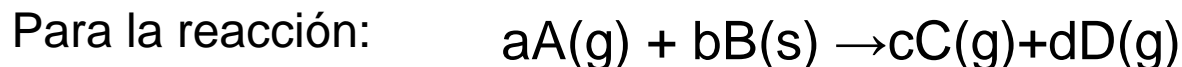
$$\Delta U = U_f - U_i = Q + W$$

$$\Delta U = U_f - U_i = Q_V$$

- El calor absorbido o liberado en una reacción química que ocurre a volumen constante Q_V , es igual a la variación de energía interna.
- *Cuidado acá el calor no es igual a la entalpía de reacción.*

REACCIONES A PRESIÓN CONSTANTE

$$Q_p = \Delta H = H_f - H_i$$



A presión cte: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + P(V_f - V_i)$ $H = U + P.V$

A presión y temperatura cte: $V_i = n_A RT / P$ $V_f = (n_C + n_D) RT / P$

$$\Delta V = \left[\underbrace{(n_C + n_D)}_{n_f} - \underbrace{n_A}_{n_i} \right] RT / P$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

Desestimo el V de sólidos y líquidos. Considero a los gases ideales

- El calor absorbido o liberado en una reacción química que ocurre a presión y temperatura constante Q_p , es igual a la variación de entalpía.

OJO!!!! La variación de energía interna no es cero aunque T sea constante

Resumiendo:

REACCIONES A VOLUMEN CONSTANTE

$$Q_V = \Delta U = U_f - U_i$$

REACCIONES A PRESIÓN CONSTANTE

$$Q_P = \Delta H = H_f - H_i$$

Reacciones con fases gaseosas:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaseosos}} RT$$

Reacciones en fase líquida o sólidos únicamente:

$$\Delta H \cong \Delta U$$

