

República Bolivariana de Venezuela

Ministerio de Educación

Instituto Universitario de Tecnología Industrial

Rodolfo Loero Arismendi

Química Industrial

Química General I

Caracas, 2001

Termoquímica

Uno de los aspectos más importantes de la química es la producción y flujo de energía. Comemos alimentos a fin de producir la energía necesaria para mantener nuestras funciones biológicas. El estudio de la energía y sus transformaciones se conoce como termodinámica. Esta área de estudio se inició durante la Revolución Industrial cuando estudiaron las relaciones entre calor, trabajo y el contenido energético de los combustibles en un esfuerzo por maximizar el rendimiento de las máquinas de vapor. La termodinámica es importante no sólo para la química sino también para otras áreas de la ciencia y la ingeniería, como veremos en los siguientes capítulos de este texto.

LA NATURALEZA DE LA ENERGIA

El concepto de materia siempre ha sido fácil de comprender porque podemos ver y tocar la materia. La energía, en cambio, es un concepto más abstracto. Para entender mejor esta importante idea, consideramos un proceso sencillo que nos obligue gastar energía, como levantar una pesa. Cuando levantamos una pesa contra la fuerza de la gravedad efectuamos trabajo. De forma similar, cuando aumentamos la distancia entre un protón y un electrón, realizamos trabajo para vencer la fuerza de atracción entre ellos. El trabajo, w , que efectuamos al mover objetos contra una fuerza es igual al producto de la fuerza, F , por la distancia, d , que el objeto se mueve:

ENERGIA CINETICA Y POTENCIAL

La energía cinética es la energía del movimiento. La magnitud de la energía cinética, E_k , de un objeto depende de su masa m y de su velocidad v :

Esta ecuación expresa cuantitativamente lo que nos enseña la experiencia: que tanto la masa como la velocidad de un objeto determinan qué tanto trabajo puede realizar. Un objeto también puede poseer energía en virtud de su posición relativa a otros objetos. Esta energía almacenada se denomina energía potencial, y es el resultado de las atracciones y repulsiones que un objeto experimenta en relación con otros objetos.

Las partículas cargadas también tienen energía potencial a causa de las fuerzas de atracción y repulsión electrostática entre ellas. Así, un electrón tiene energía potencial cuando está cerca de un protón, porque se atraen.

UNIDADES DE ENERGIA

La unidad SI para la energía es el joule, J, en honor de James Prescott Joule, un científico británico que investigó el trabajo y el calor; $1\text{ J} = 1\text{ Kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$. Una masa de 2 Kg que se mueve a una velocidad de 1 m/s posee una energía cinética de 1J:

Un joule no es una cantidad grande energía, y con frecuencia usaremos kilo joule (KJ) al hablar de la energía liberada o requerida por las ecuaciones químicas.

Tradicionalmente, los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas se han expresado en calorías, una unidad no SI que todavía se usa ampliamente en química, biología y bioquímica. Una caloría (cal) se definió originalmente como la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1°C. Hoy día la caloría se define en términos del joule:

Una unidad de energía relacionada que se emplea en nutrición es la Caloría nutricional (tome nota de la mayúscula): $1\text{ Cal} = 1000\text{ cal} = 1\text{ Kcal}$.

Primera Ley De Termodinámica

Una de las observaciones más importantes en la ciencia es que la energía no se crea ni se destruye: *la energía se conserva*. La energía se puede convertir de una u otra forma; ejemplo, la energía potencial se puede convertir en energía cinética, y esta puede servir para efectuar trabajo y generar calor. Cualquier energía que un sistema pierda deberá ser ganada por el entorno, y viceversa. Todo esto es conocido como **primera ley de la termodinámica**, que también puede denominarse *ley de la conservación de la energía*.

Esta Ley la podemos expresar como el cambio de energía interna, E de un sistema en cualquier proceso es igual al calor, q , agregado al sistema más el trabajo, w , hecho sobre el sistema por su entorno: .

Energía Interna

La energía total de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. Esta energía total se denomina **energía interna** del sistema. A causa de la gran variedad de tipos de movimientos e interacciones, no es posible determinar la energía exacta de ningún sistema de interés práctico. Lo que sí podemos hacer es medir los *cambios* de energía interna que acompañan a los procesos físicos y químicos.

Se define cambio de energía interna (E), como la diferencia entre la energía interna del sistema al término de un proceso y la que tenía al principio:

Las cantidades termodinámicas como E tienen tres partes: un número y una unidad que dan la magnitud del cambio, y un signo que da la dirección. Hay un E *positivo* cuando w , lo que indica que el sistema perdió energía a su entorno.

Procesos endotérmicos y exotérmicos

Un proceso **endotérmico** es donde el sistema absorbe calor, durante este proceso fluye calor hacia adentro del sistema desde su entorno; ejemplo, la fusión del hielo es un proceso endotérmico.

Otro proceso en donde se produce desprendimiento de calor se caracteriza como exotérmico, durante este proceso fluye calor hacia afuera del sistema, es decir hacia el entorno.

Funciones De Estado

La energía interna de un sistema no se puede conocer con exactitud, se puede obtener un valor fijo solo en

algunas condiciones dadas; estas condiciones que influyen sobre la energía incluyen la temperatura y la y la presión. La energía total de un sistema es proporcional a la cantidad total de materia del sistema; la energía es una propiedad extensiva.

La energía interna de un sistema es una función de estado, una propiedad de un sistema que se determina especificando su condición, o su estado (en términos de temperatura, presión, ubicación, y demás). El valor de una función de estado no depende de la historia específica de la muestra, sólo de su condición actual. Puesto que E es una función de estado, E depende sólo de los estados inicial y final del sistema y no de cómo ocurrió el cambio.

Entalpía

Entalpía, es definida una cantidad para tratar el calor absorbido o liberado a presión constante y es denotada con el símbolo H . Al igual que la energía interna, la entalpía es una función de estado; la entalpía de un sistema no depende de la historia del sistema, sino sólo de su condición actual.

Cuando se habla de energía interna, no la podemos medir en el sistema, pero sí podemos medir el cambio de energía interna E , de forma similar no podemos medir la entalpía de un sistema, pero sí podemos medir el cambio de entalpía, que es representado con el símbolo H . El cambio de entalpía, H , es igual al calor, q_p , que el sistema gana o pierde cuando el proceso se lleva a cabo a presión constante:

El subíndice P del calor q indica el caso especial en el que la presión es constante. Sólo en esta condición especial de presión constante el calor que se transfiere es igual al cambio de entalpía. Puesto que H equivale a una cantidad de calor, el signo de H indica la dirección de la transferencia de calor durante un proceso que ocurre a presión constante. Un valor positivo de H (y, por ende, un valor positivo de q_p), indica que el sistema gana calor de su entorno y que el proceso es endotérmico. Si H es negativo, el sistema liberó calor al entorno en un proceso exotérmico.

Entalpías de Reacción

Dado que , el cambio de entalpía para una reacción química está dado por la entalpía de los productos menos la de los reactivos:

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se denomina *entalpía de reacción* o simplemente *calor de reacción*, y suele escribirse H_r .

Cuando una ecuación química balanceada y que indique el cambio de entalpía se denomina ecuación termoquímica.

El cambio de entalpía que acompaña una reacción también puede representarse en un *diagrama de entalpía*. La entalpía de un sistema suele tomarse como una medida de cuánto calor está almacenado en el sistema como energía potencial.

Las siguientes pautas sirven para utilizar las ecuaciones termoquímicas y los diagramas de entalpía:

- La entalpía es una propiedad extensiva: este hecho implica que la magnitud de H es directamente proporcional a la cantidad de reactivo consumido en el proceso.
- El cambio de entalpía para una reacción tiene la misma magnitud pero signo opuesto que H para la reacción inversa: cuando invertimos una reacción, invertimos los papeles de los productos y los reactivos; los reactivos de una reacción se convierten en los productos de la reacción inversa, y viceversa.
- El cambio de entalpía para una reacción depende del estado de los reactivos y de los productos: el cambio de entalpía asociado a un proceso químico dado suele tener gran importancia. H_r se puede determinar

directamente por experimentación o calcularse a partir del conocimiento de los cambios de entalpía asociados a otras reacciones invocando la primera ley de la termodinámica.

Calorimetría

El valor de H se puede determinar experimentalmente midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante. Al fluir calor hacia adentro o hacia fuera de un sistema, la temperatura de la sustancia cambia. Mediante experimentos se puede determinar el flujo de calor asociado a la reacción química midiendo el cambio de la temperatura que produce. La medición de flujos de calor se llama **calorimetría**; un aparato que mide flujo de calor es un calorímetro.

Capacidad Calorífica y Calor Específico

Se define la capacidad calorífica de un objeto como la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura en 1 K (o 1°C). Cuanto mayor es la capacidad calorífica de un cuerpo, más calor se necesita para producir una elevación de temperatura dada.

En el caso de sustancias puras, la capacidad calorífica suele reportarse para cierta cantidad de la sustancia. La capacidad calorífica de 1 mol de una sustancia se denomina **capacidad calorífica molar**. La capacidad calorífica de 1 g de una sustancia es su *capacidad calorífica específica*, o simplemente su **calor específico**. El calor específico de una sustancia se puede determinar experimentalmente midiendo el cambio de temperatura, T , que experimenta una masa conocida, m , de la sustancia cuando gana o pierde una cantidad específica de calor, q :

Ley de Hess

Para algunos casos es posible calcular H para una reacción a partir de los valores de H tabulados para otras reacciones. Así, no es necesario efectuar mediciones calorimétricas para todas las reacciones.

Como la entalpía es una reacción de estado, el cambio de entalpía, H , asociado a cualquier proceso químico depende solo de la cantidad de materia que sufre el cambio y de la naturaleza del estado inicial de los reactivos y el estado final de los productos. Esto implica que si cierta reacción se puede efectuar en un paso o en una serie de pasos, la suma de los cambios de entalpía asociado a los pasos individuales debe ser igual al cambio de entalpía asociado al proceso de un solo paso.

La **ley de Hess** dice que *si una reacción se efectúa en una serie de pasos, H para la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía para los pasos individuales*. El cambio de entalpía global para el proceso es independiente del número de pasos y de la naturaleza específica del camino por el cual se lleva a cabo la reacción. Por tanto, podemos calcular H para cualquier proceso, en tanto encontremos una ruta para la cual se conozca el H de cada paso. Este importante hecho nos permite usar un número relativamente pequeño de mediciones experimentales para calcular H de un número enorme de reacciones distintas.

La ley de Hess ofrece una forma útil de calcular cambios de energía que son difíciles de medir directamente.

Entalpías de formación

Existen tablas muy amplias de *entalpías de vaporización* (H para convertir líquidos en gases), *entalpía de fusión* (H para derretir sólidos), *entalpías de combustión* (H para quemar una sustancia de oxígeno), etc. Un proceso de especial importancia que se emplea para tabular datos termoquímicos es la formación de un compuesto a partir de los elementos que lo constituyen. El cambio de entalpía asociado a este proceso se denomina **entalpía de formación** y se designa con H_f , donde el subíndice indica que la sustancia se formó a partir de sus elementos.

La magnitud de cualquier cambio de entalpía depende de las condiciones de temperatura, presión y estado (gas, líquido, o sólido, forma cristalina) de los reactivos y productos. Para poder comparar las entalpías de diferentes reacciones, es conveniente definir un conjunto de condiciones, llamadas *estado estándar*, en el que se tabula la mayor parte de las entalpías. El estado estándar de una sustancia es su forma pura a presión atmosférica (1 atm), y la temperatura de interés, que por lo regular se escoge como 298 °K (25°C). La **entalpía estándar** de una reacción se define como el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos están en su estado estándar. Una entalpía estándar es denotada como H° , donde el superíndice ° indica condiciones de estado estándar.

La **entalpía estándar de formación** de un compuesto, H_f° , es el cambio de entalpía de la reacción que forma 1 mol del compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en su estado estándar. Por lo regular los valores de H_f° a 298 °K, si un elemento existe en más de una forma en las condiciones estándar, se usa la forma más estable del elemento para la reacción de formación. Por definición la *entalpía estándar de formación de la forma más estable de cualquier elemento es cero* porque no se requiere una reacción de formación si el elemento ya está en su estado estándar.