

UNIDAD 6. TERMOQUÍMICA

LOS CAMBIOS ENERGÉTICOS QUE OCURREN DURANTE LAS REACCIONES QUÍMICAS PUEDEN TENER LA MISMA IMPORTANCIA, O MÁS, QUE LOS PRODUCTOS FORMADOS.

ALGUNAS DEFINICIONES:

SISTEMA: PORCIÓN DEL UNIVERSO QUE SE DESEA ESTUDIAR
EL RESTO ES EL AMBIENTE, O ENTORNO

SISTEMAS:

ABIERTO: INTERCAMBIA MASA Y ENERGÍA CON EL ENTORNO

CERRADO: INTERCAMBIA SÓLO ENERGÍA CON EL AMBIENTE

AISLADO: NO HAY INTERCAMBIO DE MASA NI DE ENERGÍA

ENERGÍA: SÓLO SE PUEDE RECONOCER POR SUS EFECTOS.
SE LA DEFINE COMO LA CAPACIDAD DE REALIZAR TRABAJO.

$$w = F \times d$$

ALGUNAS FORMAS DE ENERGÍA:

ENERGÍA CINÉTICA: DEBIDA AL MOVIMIENTO DE UN CUERPO

ENERGÍA POTENCIAL: DEBIDA A LA POSICIÓN DE UN OBJETO

ENERGÍA SOLAR (RADIANTE)

ENERGÍA TÉRMICA. ASOCIADA CON MOVIMIENTO ALEATORIO DE
TÓMOS Y MOLÉCULAS

UNIDAD 6. TERMOQUÍMICA

LOS CAMBIOS ENERGÉTICOS QUE OCURREN DURANTE LAS REACCIONES QUÍMICAS PUEDEN TENER LA MISMA IMPORTANCIA, O MÁS, QUE LOS PRODUCTOS FORMADOS.

ALGUNAS DEFINICIONES:

SISTEMA: PORCIÓN DEL UNIVERSO QUE SE DESEA ESTUDIAR
EL RESTO ES EL AMBIENTE, O ENTORNO

SISTEMAS:

ABIERTO: INTERCAMBIA MASA Y ENERGÍA CON EL ENTORNO

CERRADO: INTERCAMBIA SÓLO ENERGÍA CON EL AMBIENTE

AISLADO: NO HAY INTERCAMBIO DE MASA NI DE ENERGÍA

ENERGÍA: SÓLO SE PUEDE RECONOCER POR SUS EFECTOS.
SE LA DEFINE COMO LA CAPACIDAD DE REALIZAR TRABAJO.

$$w = F \times d$$

ALGUNAS FORMAS DE ENERGÍA:

ENERGÍA CINÉTICA: DEBIDA AL MOVIMIENTO DE UN CUERPO

ENERGÍA POTENCIAL: DEBIDA A LA POSICIÓN DE UN OBJETO

ENERGÍA SOLAR (RADIANTE)

ENERGÍA TÉRMICA. ASOCIADA CON MOVIMIENTO ALEATORIO DE
TÓMOS Y MOLÉCULAS

HAY QUE DISTINGUIR ENTRE ENERGÍA QUÍMICA Y TEMPERATURA

CALOR: CORRESPONDE A TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE DOS CUERPOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

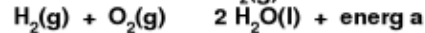
ENERGÍA QUÍMICA: DEPENDE DEL TIPO DE ÁTOMOS Y SU ORGANIZACIÓN DENTRO DE UNA SUSTANCIA. SE LA PUEDE CONSIDERAR COMO ENERGÍA POTENCIAL, POR LAS POSICIONES RELATIVAS DE LOS ÁTOMOS

LAS DISTINTAS FORMAS DE ENERGÍA SE PUEDEN INTERCAMBIAR. SI UNA FORMA DESAPARECE, APARECE OTRA. ASÍ, LA ENERGÍA TOTAL DEL UNIVERSO PERMANECE CONSTANTE. ES LA LEY DE LA CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA.

CAMBIOS ENERGÉTICOS EN LAS REACCIONES QUÍMICAS.

LA TERMOQUÍMICA ESTUDIA EL CALOR PUESTO EN JUEGO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS.

EJEMPLO: COMBUSTIÓN DEL $H_2(g)$ LIBERA ENERGÍA

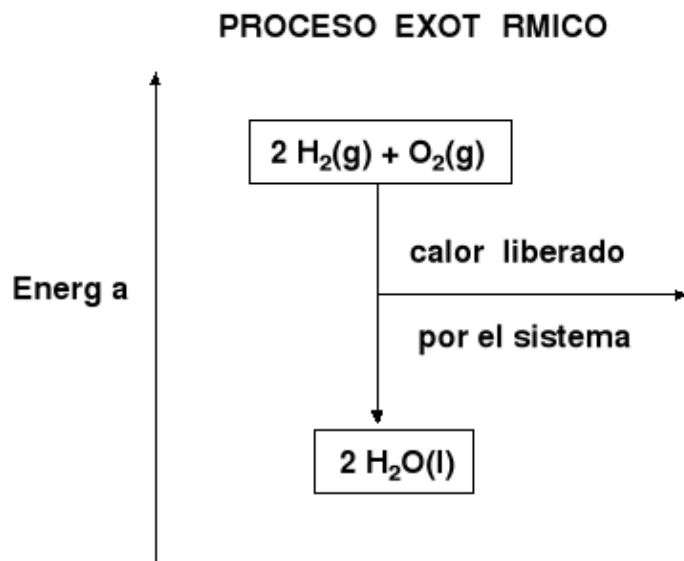


CUALQUIER PROCESO QUE CEDE CALOR AL AMBIENTE SE LLAMA

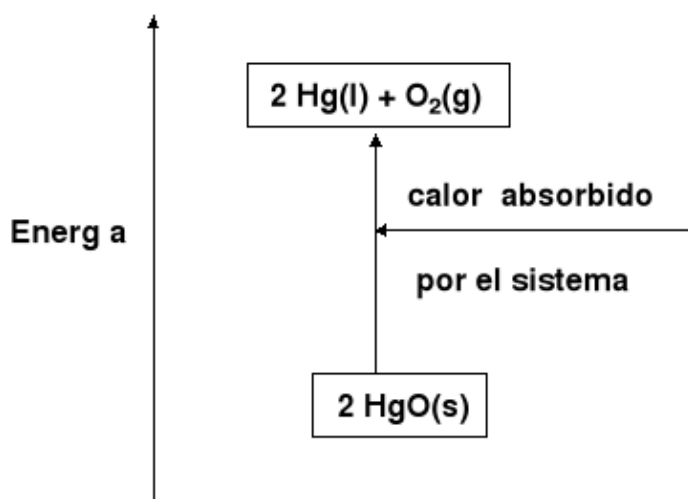
EXOTÉRMICO

UN PROCESO ENDOTÉRMICO ABSORBE CALOR DEL AMBIENTE

EJ: DESCOMPOSICIÓN DEL ÓXIDO DE MERCURIO(II)



PROCESO ENDOTERMICO



EN UN PROCESO EXOTERMICO, LA ENERGÍA DE LOS PRODUCTOS ES MENOR QUE LA ENERGÍA DE LOS REACCIONANTES. LA DIFERENCIA DE ENERGÍA ES ENTREGADA POR EL SISTEMA AL AMBIENTE.

EN UNA REACCIÓN ENDOTÉRMICA OCURRE LO CONTRARIO: LA ENERGÍA DE LOS PRODUCTOS ES MAYOR QUE LA ENERGÍA DE LOS REACCIONANTES. EL AMBIENTE SUMINISTRA CALOR AL SISTEMA.

ENTALPÍA.

PARA EXPRESAR EL CALOR ABSORBIDO O LIBERADO EN UN PROCESO A PRESIÓN CONSTANTE SE USA LA ENTALPÍA (H). CAMBIO DE ENTALPÍA DURANTE EL PROCESO = ΔH . ES IGUAL AL CALOR PUESTO EN JUEGO DURANTE EL PROCESO A PRESIÓN CONSTANTE.

LA ENTALPÍA DE REACCIÓN ES LA DIFERENCIA ENTRE LAS ENTALPÍAS DE PRODUCTOS Y DE REACCIONANTES

$$\Delta H(\text{reacción}) = H(\text{productos}) - H(\text{reaccionantes})$$

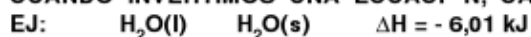
ENDOTERMICO: $\Delta H > 0$

EXOTERMICO: $\Delta H < 0$

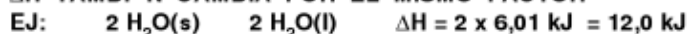
IMPORTANTE: EN $\text{H}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ $\Delta H = 6,01 \text{ kJ}$

LA ENERGÍA INDICADA CORRESPONDE A 1 MOL DE $\text{H}_2\text{O}(s)$ QUE SE TRANSFORMA EN 1 MOL DE $\text{H}_2\text{O}(l)$

CUANDO INVERTIMOS UNA ECUACIÓN, CAMBIA EL SIGNO DE ΔH



SI MULTIPLICAMOS UNA ECUACIÓN TERMOQUÍMICA POR UN FACTOR n , ΔH TAMBIÉN CAMBIA POR EL MISMO FACTOR



AL ESCRIBIR ECUACIONES TERMOQUÍMICAS, DEBEMOS INDICAR LOS ESTADOS FÍSICOS DE TODOS LOS REACCIONANTES Y PRODUCTOS

CALORIMETRÍA

ES LA MEDICIÓN DE CANTIDADES DE CALOR PUESTAS EN JUEGO

CALOR ESPECÍFICO (s) ES LA CANTIDAD DE CALOR NECESARIA PARA ELEVAR EN 1 °C LA TEMPERATURA DE 1 GRAMO DE SUSTANCIA

CAPACIDAD CALORÍFICA (C) DE UNA SUSTANCIA ES LA CANTIDAD DE CALOR NECESARIA PARA ELEVAR EN 1 °C LA TEMPERATURA DE UNA CIERTA CANTIDAD DE SUSTANCIA

$$C = m \cdot s$$

EJEMPLO: $s(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$

LA CAPACIDAD CALORÍFICA DE 60 g DE AGUA ES

$$60,0 \text{ g} \times 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} = 251 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} \quad (\text{notar la diferencia en las unidades})$$

SI SE CONOCE EL CALOR ESPECÍFICO Y LA CANTIDAD DE SUSTANCIA, EL CAMBIO DE TEMPERATURA DE LA MUESTRA INDICARÁ CUÁNTO CALOR SE ABSORBE O ENTREGA

$$q = m \cdot s \cdot \Delta T$$

$$q = C \cdot \Delta T$$

q ES POSITIVO PARA CAMBIOS ENDOTÉRMICOS Y NEGATIVO PARA CAMBIOS EXOTÉRMICOS.

CALORES ESPECÍFICOS DE ALGUNAS SUSTANCIAS

Sustancia	$s \text{ (J/g} \cdot ^\circ\text{C)}$
$\text{H}_2\text{O(l)}$	4,184
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,46
Al	0,900
Cu	0,385
Au	0,129

CALORIMETRÍA A PRESIÓN CONSTANTE.

UN DISPOSITIVO PARA DETERMINAR EL CALOR DE REACCIÓN ES EL CALORÍMETRO A PRESIÓN CONSTANTE. SE PUEDE CONSTRUIR CON DOS VASOS DE POLIESTIRENO.

DENTRO DEL CALORÍMETRO SE MEZCLAN LAS SOLUCIONES QUE CONTIENEN LOS REACCIONANTES A IGUAL TEMPERATURA.

SE PUEDE DETERMINAR EL CALOR PRODUCIDO O ABSORBIDO POR LA REACCIÓN MIDIENDO LA TEMPERATURA.

COMO $P = \text{CONSTANTE}$, EL CALOR PUESTO EN JUEGO ES ΔH .

NECESITAMOS CONOCER LA CAPACIDAD CALÓRICA DEL CALORÍMETRO Y EL CAMBIO DE TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN.

ENTALPÍAS ESTÁNDAR DE FORMACIÓN Y DE REACCIÓN.

ΔH PARA UNA REACCIÓN SE PUEDE OBTENER A PARTIR DEL CALOR ABSORBIDO O LIBERADO EN UNA REACCIÓN A $P = \text{cte}$.

ΔH TAMBIÉN SE PUEDE OBTENER SI SE CONOCEN LAS ENTALPÍAS REALES DE TODOS LOS REACCIONANTES Y LOS PRODUCTOS. NO SE PUEDE DETERMINAR EL VALOR ABSOLUTO DE H , SINO QUE SOLAMENTE VALORES RELATIVOS (ΔH)

ENTALPÍA DE FORMACIÓN (CALOR DE FORMACIÓN) ΔH_f DE UN COMPUESTO ES EL CALOR (EN KJ) PUESTO EN JUEGO CUANDO SE SINTETIZA 1 MOL DE COMPUESTO A PARTIR DE SUS ELEMENTOS A $P = \text{cte}$.

ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN DE UN COMPUESTO ΔH_f° ES EL CALOR QUE RESULTA DE LA FORMACIÓN DE 1 MOL DE COMPUESTO A PARTIR DE SUS ELEMENTOS EN ESTADO ESTÁNDAR (1 atm). LA TEMPERATURA SERÁ SIEMPRE 25 °C.

PARA UNA REACCIÓN:

$$\Delta H (\text{reacción}) = \sum n \Delta H_f (\text{productos}) - \sum m \Delta H_f (\text{reaccionantes})$$

EL CALOR DE FORMACIÓN DE CUALQUIER ELEMENTO EN SU FORMA MÁS ESTABLE ES CERO

EJ: LA FORMA MÁS ESTABLE PARA EL OXÍGENO A 1 atm Y 25 °C ES O_2 Y PARA EL CARBONO ES EL GRAFITO

$$\begin{aligned} \text{ENTONCES: } \Delta H_f (O_2) &= 0 \\ \Delta H_f (C, \text{grafito}) &= 0 \end{aligned}$$

(PARA O_3 Y C(diamante) LOS CALORES ESTÁNDAR DE FORMACIÓN SON DIFERENTES DE CERO)

SUPONGAMOS QUE QUEREMOS DETERMINAR ΔH_f PARA CO_2

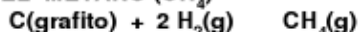
M TODO DIRECTO:



APLICANDO LO QUE HEMOS VISTO:

$$\Delta H_f (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ / mol}$$

AHORA, SI QUEREMOS CONOCER LA ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN DEL METANO (CH_4)



PERO EL METANO NO SE PUEDE PREPARAR DIRECTAMENTE A PARTIR DE CARBONO E HIDRÓGENO. ENTONCES, DEBEMOS APLICAR UN MODO INDIRECTO

LEY DE HESS.

CUANDO LOS REACCIONANTES SE CONVIERTEN EN PRODUCTOS, ΔH ES EL MISMO, SIN IMPORTAR EL CAMINO SEGUIDO. ES LA LEY DE LA SUMA DE LOS CALORES DE REACCIÓN.

EJ: EL GRAFITO ES LA FORMA MÁS ESTABLE DEL CARBONO EN CONDICIONES ESTÁNDAR, POR LO QUE EL DIAMANTE SE CONVIERTE LENTAMENTE EN GRAFITO

HAY QUE REALIZAR UN PROCEDIMIENTO INDIRECTO, PORQUE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE DIAMANTE EN GRAFITO ES MUY LENTA (TAL VEZ, MILLONES DE AÑOS). ASÍ, NO SE PUEDE COLOCAR EL DIAMANTE DENTRO DE UN CALORÍMETRO Y MEDIR ΔH

CALORES DE SOLUCIÓN Y DILUCIÓN

EN MUCHOS PROCESOS FÍSICOS, HAY ABSORCIÓN O LIBERACIÓN DE CALOR. TAMBIÉN, EN LA DISOLUCIÓN DE UNA SUSTANCIA, O EN LA DILUCIÓN DE UNA SOLUCIÓN HAY CAMBIOS DE ENTALPÍA.

CALOR DE DISOLUCIÓN.

EL CALOR DE DISOLUCIÓN ($\Delta H_{\text{SOLUCIÓN}}$) ES EL CALOR LIBERADO O ABSORBIDO CUANDO UN SOLUTO SE DISUELVE EN UN SOLVENTE.

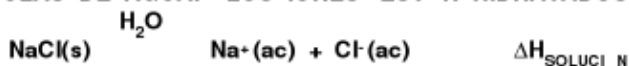
$\Delta H > 0$ PARA PROCESOS ENDOTÉRMICOS

$\Delta H < 0$ PARA PROCESOS EXOTÉRMICOS

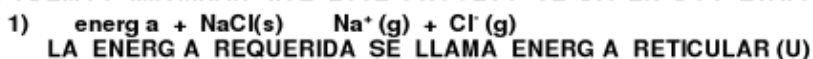
EJ: NaCl SE DISUELVE EN AGUA

EN EL SÓLIDO, LOS IONES Na^+ Y Cl^- ESTÁN UNIDOS FUERTEMENTE AL PRODUCIRSE LA DISOLUCIÓN, SE SEPARAN LOS IONES

Na^+ Y Cl^- SE ESTABILIZAN EN SOLUCIÓN POR SU INTERACCIÓN CON MOLÉCULAS DE AGUA. LOS IONES ESTÁN HIDRATADOS



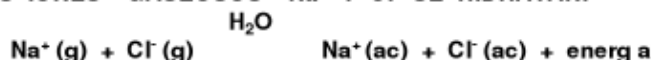
PODEMOS IMAGINAR QUE ESTE PROCESO SE DA EN DOS ETAPAS:



LA ENERGÍA RETICULAR ES LA ENERGÍA NECESARIA PARA SEPARAR COMPLETAMENTE 1 MOL DE COMPUESTO SÓLIDO IÓNICO EN SUS IONES GASEOSOS.

PARA NaCl, LA ENERGÍA RETICULAR VALE 788 kJ / mol

2) LOS IONES GASEOSOS Na^+ Y Cl^- SE HIDRATAN:



EL CALOR PUESTO EN JUEGO EN ESTA ETAPA SE LLAMA ENERGÍA DE HIDRATACIÓN (ΔH_{HIDRAT})

APLICANDO LA LEY DE HESS, SE PUEDE CONSIDERAR $\Delta H_{\text{SOLUCIÓN}}$ COMO LA SUMA DE U + ΔH_{HIDRAT}

EN LA TABLA SIGUIENTE, APARECEN CALORES DE SOLUCIÓN DE VARIOS COMPUESTOS IÓNICOS. DEPENDIENDO DE LA NATURALEZA DEL CATIÓN Y DEL ANIÓN, $\Delta H_{\text{SOLUCIÓN}}$ PUEDE SER POSITIVO O NEGATIVO

TABLA. CALORES DE SOLUCIÓN PARA ALGUNOS COMPUESTOS IÓNICOS

COMPUESTO	$\Delta H_{\text{SOLUCIÓN}}$ (kJ / mol)
LiCl	- 37,1
CaCl ₂	- 82,8
NaCl	4,0
KCl	17,2
NH ₄ Cl	15,2
NH ₄ NO ₃	26,2

CALOR DE DILUCIÓN.

CUANDO SE DILUYE UNA SOLUCIÓN, ES DECIR, AGREGAMOS SOLVENTE PARA DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DEL SOLUTO, SE LIBERA O SE ABSORBE CALOR. LA CANTIDAD DE CALOR ASOCIADA SE LLAMA

CALOR DE DILUCIÓN.

SI CIERTO PROCESO DE SOLUCIÓN FUE ENDOTÉRMICO Y LA SOLUCIÓN SE DILUYE, SE ABSORBE MÁS CALOR DEL AMBIENTE.

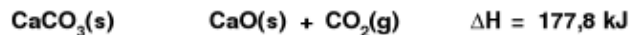
SI LA DISOLUCIÓN FUE EXOTÉRMICA, SE LIBERA MÁS CALOR AL DILUIR. RECORDAR EL CASO DEL ÁCIDO SULFÚRICO.

ALGUNOS EJEMPLOS

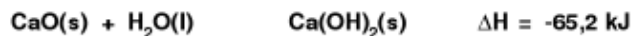
LA CAL.

SE LLAMA CAL AL ÓXIDO DE CALCIO, CaO , CAL VIVA, Y AL HIDRÓXIDO, Ca(OH)_2 , CAL APAGADA. ES UNA DE LAS SUSTANCIAS CONOCIDAS DESDE HACE MUCHO TIEMPO. SE LA HA USADO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN DESDE 1500 A. DE C.

LA CAL VIVA SE PREPARA POR CALENTAMIENTO DE LA PIEDRA CALIZA, SOBRE 2000 C



LA CAL APAGADA SE OBTIENE POR TRATAMIENTO DE LA CAL VIVA CON AGUA:



UNA MUESTRA DE 500 g DE AGUA REACCIONA CON UNA CANTIDAD EQUI-MOLAR DE CaO (AMBOS A 25 C) ¿CUÁL ES LA TEMPERATURA FINAL DEL PRODUCTO, Ca(OH)_2 ?

CALCULAR LA ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN DE Ca(OH)_2 A PARTIR DE ΔH_f DE $\text{CaO} = -635,6 \text{ kJ/mol}$ y $\text{H}_2\text{O} = -285,8 \text{ kJ/mol}$