

Energía de las Reacciones Químicas

Tema 14

Cristina Díaz Oliva
Dpto Química Física Aplicada.

Energía de las Reacciones Químicas

□ Gases

■ Leyes de los gases

- Ley de Boyle

- Ley de Charles

- Hipótesis de Avogadro

- Ley de Dalton de las presiones parciales

■ Ecuación de los gases ideales

■ Gases reales

Energía de las Reacciones Químicas

- Termodinámica
 - Sistemas termodinámicos
 - Trabajo, calor y energía
 - Primer principio
 - Entalpía
 - Entalpía de reacción
 - Entalpía estándar de formación
 - Ley de Hess
 - Ley de Kirchoff

GASES

Gases

- ❑ Fuerzas intermoleculares prácticamente inexistentes
- ❑ Movimiento aleatorio e independiente de las moléculas
- ❑ Adoptan la forma del recipiente que los contiene.
- ❑ El más compresible de los estados de la materia
- ❑ Se mezclan uniformemente dentro de un recipiente
- ❑ Densidades mucho menores que líquidos y sólidos

Leyes de los Gases

□ Ley de Boyle. Relación $P-V$

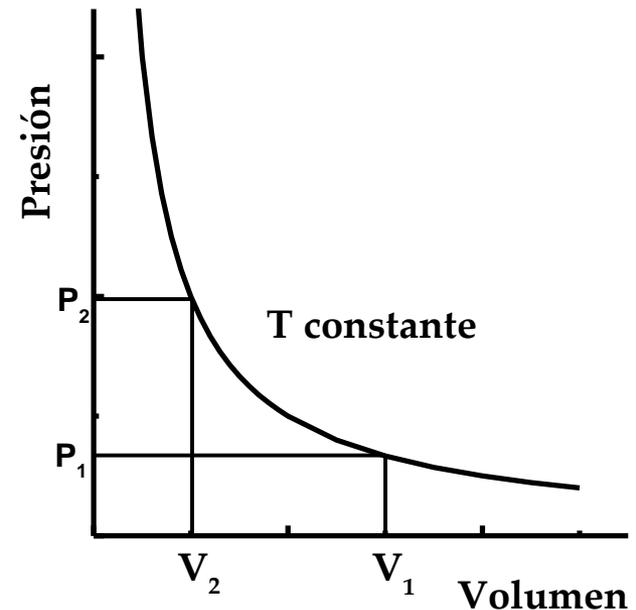
- A Temperatura constante, el volumen de una determinada cantidad de gas disminuye al aumentar la presión.

$$V = a \frac{1}{P}$$

$$PV = a = cte$$

- Para una muestra en distintas condiciones

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$



Leyes de los Gases

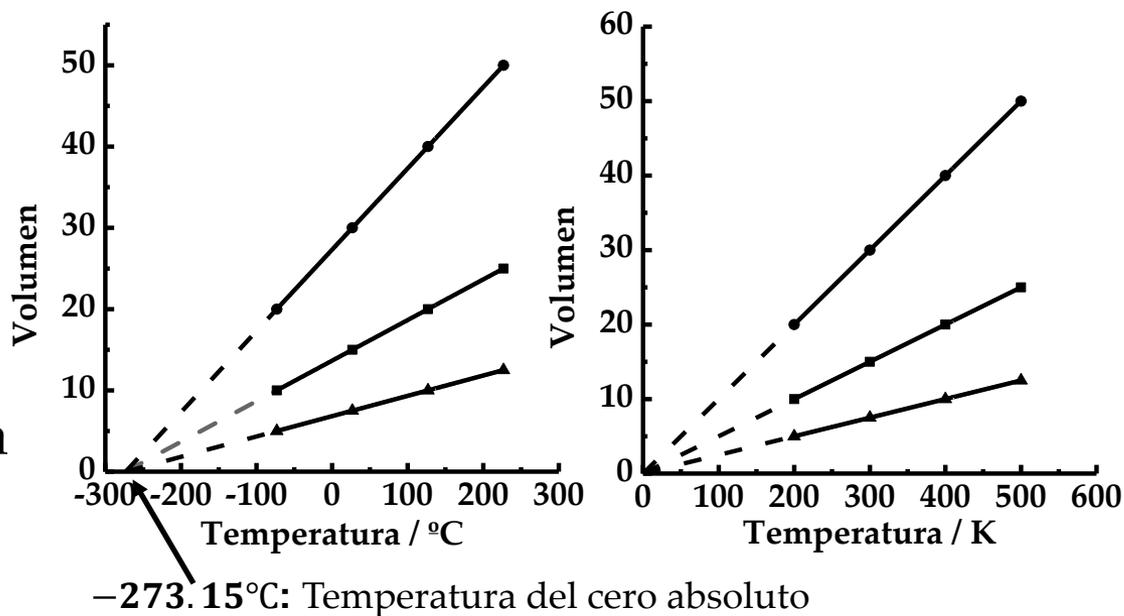
□ Ley de Charles. Relación T–V

- A presión constante, el volumen de un gas aumenta al calentarse y se contrae al enfriarse.

$$V = b T \quad \frac{V}{T} = b$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

- Otra forma de la ley $\left(\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}\right)$



Leyes de los Gases

□ *Hipótesis de Avogadro. Relación V–cantidad*

- A la misma P y T , volúmenes iguales de diferentes gases contienen el mismo número de moléculas (átomos).
- El volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles (n) del gas presente

$$V = d n$$

- A P y T constantes, si n cambia

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

Gases Ideales

□ Ecuación del gas ideal

$$V = a \frac{1}{P} \left. \vphantom{V = a \frac{1}{P}} \right\} V \propto \frac{n T}{P} = R \frac{n T}{P}$$

$$V = b T \left. \vphantom{V = b T} \right\}$$

$$V = d n \left. \vphantom{V = d n} \right\}$$

$$PV = n R T$$

(R : constante de los gases)

- Fuerzas intermoleculares nulas.
- Volumen molecular despreciable
- El comportamiento de la mayoría de los gases a $P \leq 1 \text{ atm}$ y $T = 0^\circ\text{C}$

Gases Ideales

□ Volumen molar

■ A $T = 0^\circ\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm}$ $\bar{V} = 22.414 \text{ L}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.082057 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}}$$

□ A partir de la ecuación del gas ideal podemos calcular la *densidad* y la *masa molar del gas*

$$PV = nRT \quad \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad n = \frac{m}{M} \quad \frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

$$\frac{\rho}{M} = \frac{P}{RT}$$

$$\rho = \frac{MP}{RT} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right)$$

$$M = \frac{\rho RT}{P} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

Leyes de los Gases

□ Ley de Dalton de las presiones parciales. Mezcla de gases

- La presión total de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo.

$$P_T = P_A + P_B = \frac{n_A R T}{V} + \frac{n_B R T}{V} = (n_A + n_B) \frac{R T}{V} = \frac{n_T R T}{V}$$

- La presión depende solo del número total de moles, no de la naturaleza de las moléculas.

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{\frac{n_A R T}{V}}{(n_A + n_B) \frac{R T}{V}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = X_A$$
$$P_A = X_A P_T$$
$$P_B = X_B P_T$$
$$X_A + X_B = 1$$
$$\left[\begin{array}{l} P_i = X_i P_T \\ \sum X_i = 1 \end{array} \right]$$

Gases Reales

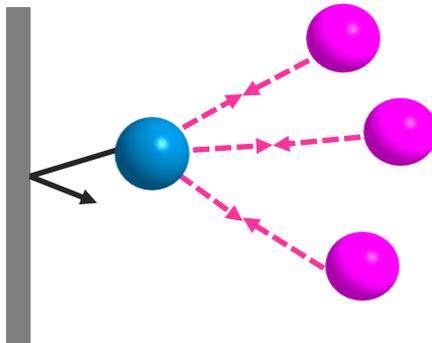
Gases Ideales

- Volumen nulo a $T = 0$ K

$$\bar{V}_{ideal} = \frac{R T}{P}$$

- Fuerzas intermoleculares nulas

$$P_{ideal} = \frac{R T}{\bar{V}}$$



Gases Reales

- Volumen finito

$$\bar{V}_{real} = \frac{R T}{P} + b$$

- Fuerzas intermoleculares no nulas $P_{real} < P_{ideal}$

$$P_{real} = \frac{R T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = R T$$

(ec. de van der Waals)

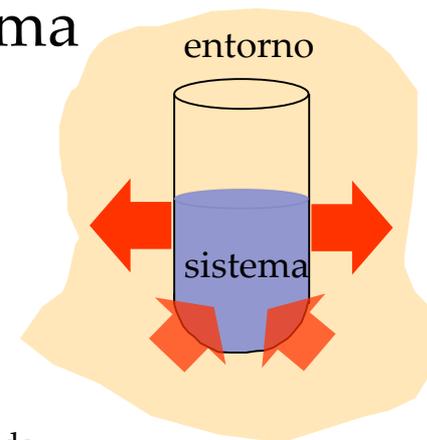
TERMODINÁMICA

Termodinámica

- Estudia la interconversión de los distintos tipos de energía y los cambios que provocan en las propiedades macroscópicas de la materia.

Definiciones termodinámicas:

- *Sistema*: Porción del universo objeto de estudio.
- *Entorno (Medio o Alrededores)*: Porción del universo que puede interaccionar con el sistema
- *Universo*: Sistema + Entorno



Termodinámica

Definiciones termodinámicas:

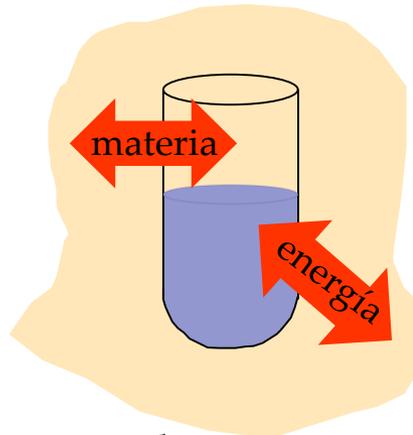
- *Pared (Frontera o Contorno)*: Separa el sistema y el medio.
 - **Móvil/Rígida**: Permite/no permite cambios en el volumen del sistema
 - **Permeable/Impermeable** al paso de materia
 - **Diatérmica/Adiabática**: Permite/no permite el paso de calor

Termodinámica

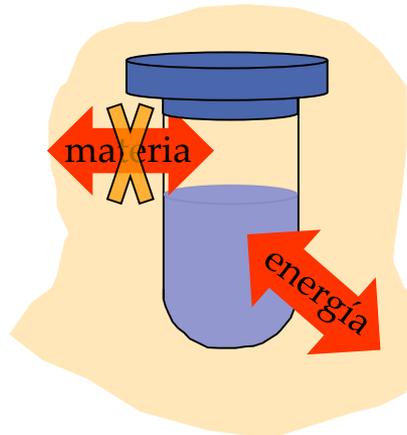
Definiciones termodinámicas:

■ Sistema

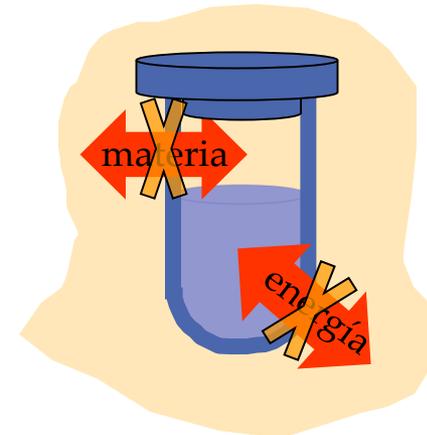
- Abierto: Intercambia materia y energía con el entorno
- Cerrado: Intercambia energía pero no materia
- Aislado: No intercambia materia ni energía



Abierto



Cerrado



Aislado

Termodinámica

Definiciones termodinámicas:

■ *Funciones o variables de estado:*

- Propiedades físicas cuantitativas que especifican el estado del sistema.
- Sus variaciones en un proceso sólo dependen de los estados inicial y final del proceso, no del camino seguido
- Algunas de estas propiedades son: P, V, T... U, H, S, G.
- Pueden ser:
 - Extensivas: dependen del tamaño del sistema (V, masa)
 - Intensivas: independientes del tamaño del sistema (ρ)
 - Cociente de propiedades extensivas = Prop. Intensiva ($\rho = m/V$)

Termodinámica

Definiciones termodinámicas:

- *Funciones o variables de proceso (camino):*
 - Dependen del camino seguido por el sistema para pasar del estado inicial al final.
 - Las principales son *calor* (Q) y *trabajo* (W)
 - No son propiedades del sistema
 - Un sistema tiene una P o T . No tiene un trabajo
 - Se manifiestan a través de la frontera como un flujo de energía.
 - Utilidad: Son fáciles de medir experimentalmente

Termodinámica

Definiciones termodinámicas:

■ *Sistema*

- Homogéneo: Las propiedades intensivas son constantes a lo largo del sistema
- Heterogéneo: Las propiedades intensivas no son constantes
 - Fases: Partes homogéneas en un sistema heterogéneo

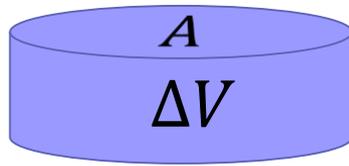
Calor, Trabajo y Energía

- Energía Interna (U): Es la energía de un sistema (sistema). Suma de energía cinética y energía potencial.
 - Energía cinética: debida al movimiento de las moléculas (traslación, vibración, rotación) y de los electrones en la molécula.
 - Energía potencial: interacciones atractivas entre electrones y núcleos, repulsivas entre los electrones de la molécula e interacciones entre moléculas.
 - La transferencia de energía entre sistema y entorno
 - Cambia la energía interna del sistema.
 - Se verifica en forma de trabajo y calor.

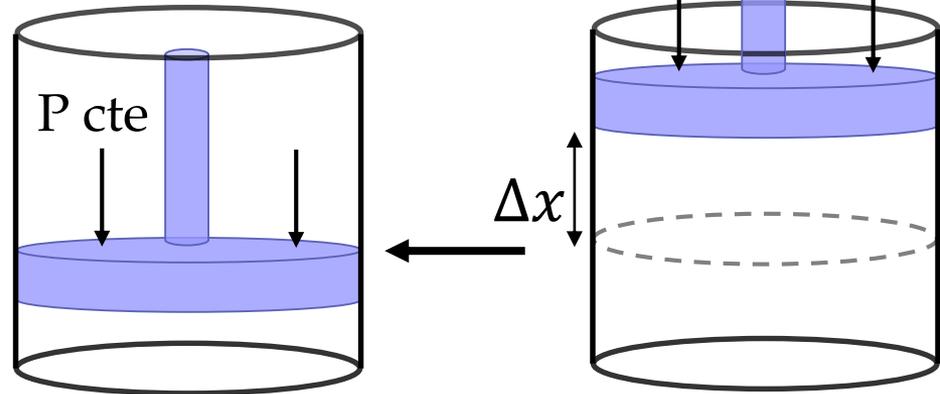
Trabajo

- El más frecuente es el trabajo P-V, asociado con la expansión o compresión de los gases
- Sistema: Cilindro con un pistón

- Compresión



$$W = -F \Delta x$$



$$\Delta x = x_f - x_i \quad x_f < x_i \quad \Delta x < 0 \quad \boxed{W > 0}$$

- Expansión $x_f > x_i \quad \Delta x = x_f - x_i \quad \Delta x > 0 \quad \boxed{W < 0}$

Trabajo

$$W = -F \Delta x \quad P_{ext} = \frac{F}{A} \quad \Delta V = A \Delta x$$

$$W = -F \Delta x = -P_{ext} A \times \frac{\Delta V}{A} = -P_{ext} \Delta V$$

$$W = -P_{ext} (V_f - V_i)$$

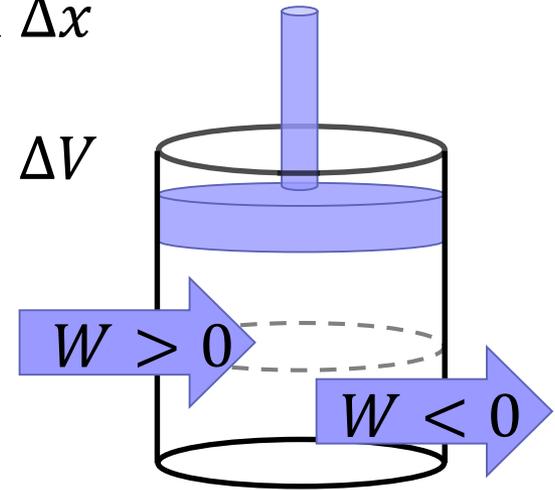
■ **Compresión:** $V_f < V_i$ $W > 0$

▣ U aumenta

■ **Expansión:** $V_f > V_i$ $W < 0$

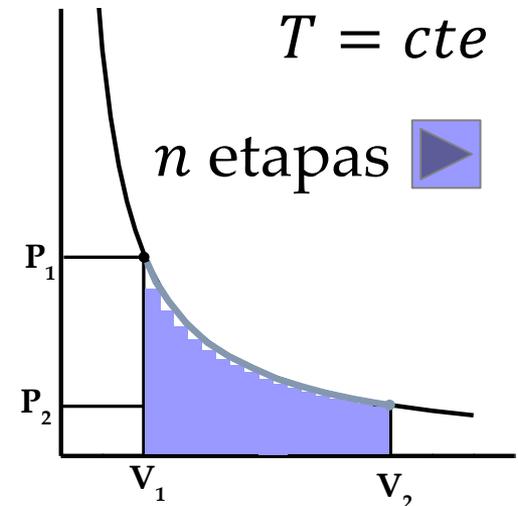
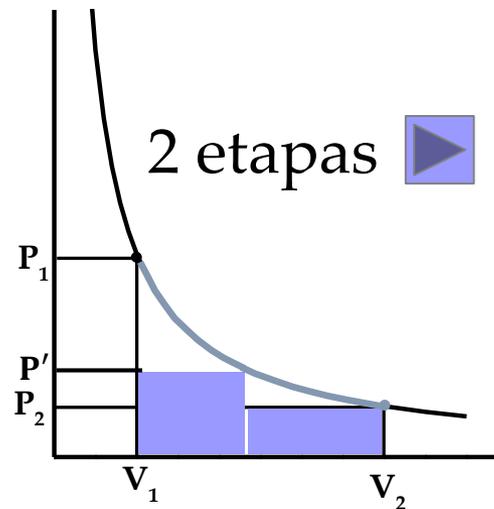
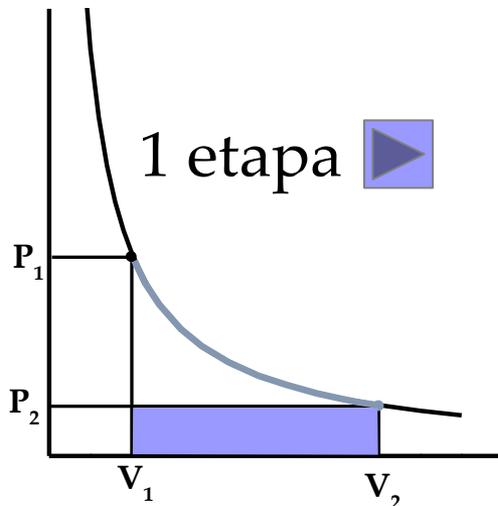
▣ U disminuye (parte se pierde como trabajo cuando el sistema se expande)

■ Si $P_{ext} = 0$ (expansión en el vacío, libre), $W = 0$.



Trabajo

- Si P_{ext} no es constante: W cambia



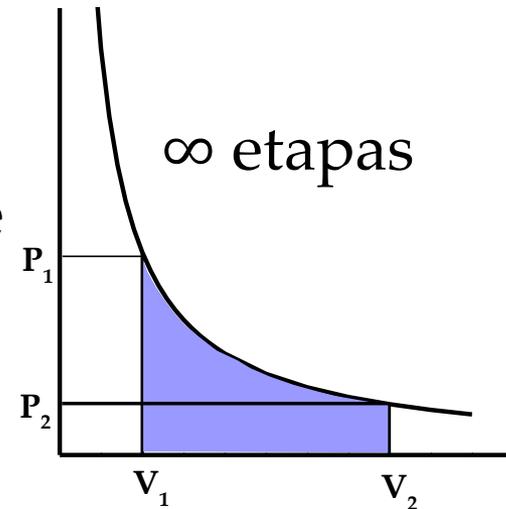
- Hay que saber cómo cambia P_{ext} durante el proceso
- Proceso irreversible: P_{ext} cambia y difiere de P_{sist} una cantidad finita

Trabajo

□ Proceso reversible:

- La variación de las variables tiende a cero
- $\Delta P_{ext} \rightarrow 0$ y en todo momento $P_{ext} = P_{int}$
- Puede invertirse por un cambio infinitesimal en una variable.

□ El máximo trabajo que se puede obtener del sistema: W_{rev}



Trabajo

- Expansión reversible isotérmica de gas ideal
 - En todo momento

$$P_{int} = P_{ext}$$

$$W = -P_{ext} \Delta V \longrightarrow \delta W = -P_{ext} dV = -P_{gas} dV$$

$$\delta W = -\frac{n R T}{V} dV$$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{n R T}{V} dV$$

$$T = cte$$

$$W = -n R T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Trabajo

- *Ej.: Un mol de He a 298 K se expande desde 12.2 L hasta 24.4 L frente a una P_{ext} constante de 1 atm.*

(Proceso irreversible. Una etapa)

$$W = -P_{ext}\Delta V = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$$W = -1 \text{ atm} \times (24.4 - 12.2) \text{ L} = -12.2 \text{ atm L}$$

$$W_{1 \text{ etapa}} = -12.2 \text{ atm L} \times \frac{8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}{0.082 \text{ atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$$

$$W_{1 \text{ etapa}} = -1236.96 \text{ J}$$

Trabajo

- *Ej.: Un mol de He a 298 K se expande desde 12.2 L hasta 17.45 L frente a una P_{ext} constante ($P' = 1.4 \text{ atm}$) y en una segunda etapa hasta 24.4 L frente a una P_{ext} constante ($P_2 = 1 \text{ atm}$)*

(Proceso irreversible. Dos etapas)

- **Primera etapa:** $W = -P_{ext}\Delta V = -P'(V' - V_1)$

$$W = -1.4 \text{ atm} \times (17.45 - 12.2) \text{ L} = -7.35 \text{ atm L}$$

$$W = -7.35 \text{ atm L} \times \frac{8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}{0.082 \text{ atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}} = -745.2 \text{ J}$$

Trabajo

- Ej.: Un mol de He a 298 K se expande desde 12.2 L hasta 17.45 L frente a una P_{ext} constante ($P' = 1.4 \text{ atm}$) y en una segunda etapa hasta 24.4 L frente a una P_{ext} constante ($P_2 = 1 \text{ atm}$)

(Proceso irreversible. Dos etapas)

- Segunda etapa: $W = -P_{ext}\Delta V = -P_2(V_2 - V_1)$

$$W = -1 \text{ atm} \times (24.4 - 17.45) \text{ L} = -6.95 \text{ atm L}$$

$$W = -6.95 \text{ atm L} \times \frac{8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}{0.082 \text{ atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}} = -704.7 \text{ J}$$

$$W_{2 \text{ etapas}} = -1449.9 \text{ J}$$

Trabajo

- Ej.: Un mol de He a 298 K se expande reversible e isotérmicamente desde 12.2 hasta 24.4 L

$$W = -P_{ext} \Delta V = P_{gas} dV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{n R T}{V} dV = -n R T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$W = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \frac{24.4}{12.2}$$

$$W_{rev} = -1717.3 \text{ J}$$

Calor

- Energía transferida debido a una diferencia de temperatura.
- La cantidad de calor (Q) necesaria para cambiar la T de un sistema depende de:
 - Diferencia de temperatura que se produce en el cambio (ΔT)
 - Cantidad de sustancia (m, n)
 - Naturaleza de la sustancia
- Capacidad calorífica (C): cantidad de calor necesaria para elevar 1 grado una determinada cantidad de sustancia.

Calor

□ Capacidad Calorífica

- Cantidad de sustancia: 1 g \Rightarrow Calor específico

$$C_e \left(\frac{J}{g \text{ } ^\circ\text{C}} \right) \left(\frac{J}{g \text{ K}} \right)$$

- Cantidad de sustancia: 1 mol \Rightarrow Capacidad calorífica molar

$$\bar{C} \left(\frac{J}{^\circ\text{C mol}} \right) \left(\frac{J}{\text{K mol}} \right)$$

$$Q = C \Delta T = n\bar{C}\Delta T = m C_e \Delta T = m C_e (T_f - T_i)$$

- Si $T_f > T_i$: $Q > 0$ (el sistema absorbe calor)
- Si $T_f < T_i$: $Q < 0$ (el sistema cede calor)

Energía interna

Trabajo

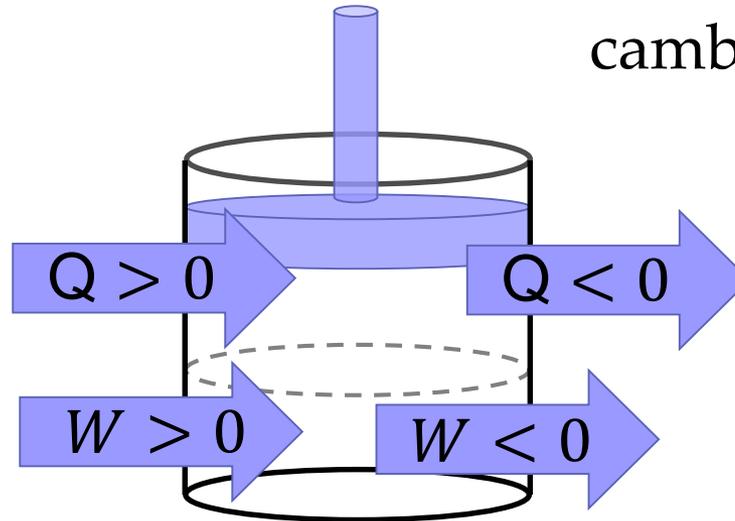
- Expansión $W < 0$
- Compresión $W > 0$
 - En ausencia de otros cambios

$$\Delta U = W$$

Calor

- $T_f > T_i: Q > 0$
- Si $T_f < T_i: Q < 0$
 - En ausencia de otros cambios

$$\Delta U = Q$$



Primer Principio

- Si la energía de un sistema cambia como resultado de Q y W .

$$\Delta U = Q + W$$

- Primera ley de la termodinámica:
 - “En un sistema aislado la energía interna es constante”.
 - “La energía se conserva”

$$\Delta U_{\text{Universo}} = 0$$

Entalpía

- Si $V = cte \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow W_{PV} = 0$ y $\Delta U = Q_v = C_v \Delta T$
 - C_v : Capacidad calorífica a V constante
- Si $P = cte \Rightarrow \Delta U = Q_P + W_P = Q_P - P\Delta V$
- $Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV) = \Delta H$

$$H = U + PV$$

Entalpía

(función de estado)

- $\Delta H = Q_P = C_P \Delta T$
- C_P : Capacidad calorífica a P constante
- La mayoría de procesos son a P cte

Relación $C_P - C_V$

- $C_P \cong C_V$ en sólidos y líquidos
- En gases:
 - Al calentarse se expanden más que líquidos y sólidos. Se pierde más energía como W cuando un gas se calienta.
 - Para un Gas Ideal:
 - $H = U + PV$ y $PV = nRT$
 - $H = U + nRT$ y $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T$
 - $C_P\Delta T = C_V\Delta T + nR\Delta T = (C_V + nR)\Delta T$

$$C_P = C_V + nR$$

$$\bar{C}_P = \bar{C}_V + R$$

G. I. y Primer Principio

□ Cálculo de ΔU y ΔH en procesos:

■ Isobáricos ($P = cte$)

$$\Delta U_P = Q_P + W_P \quad \Delta U_P = C_P \Delta T - P \Delta V = C_P \Delta T - \Delta(PV)$$

$$Q_P = \Delta H = C_P \Delta T \quad \Delta U_P = C_P \Delta T - \Delta(nRT)$$

$$W_P = -P \Delta V \quad \Delta U = C_P \Delta T - nR \Delta T = (C_P - nR) \Delta T$$

$$\Delta U = C_P \Delta T - nR \Delta T = C_V \Delta T$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = n \bar{C}_V \Delta T$$

$$\Delta H = C_P \Delta T = n \bar{C}_P \Delta T$$

G. I. y Primer Principio

□ Cálculo de ΔU y ΔH en procesos:

■ Isocóricos ($V = cte$)

$$\Delta V = 0 \quad W = 0$$

$$\Delta U = Q_V = C_V \Delta T = n\bar{C}_V \Delta T$$

$$H = U + PV \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT)$$

$$\Delta H = C_V \Delta T + \Delta(nRT) = (C_V + nR) \Delta T$$

$$\Delta H = C_P \Delta T = n\bar{C}_P \Delta T$$

■ Para un gas ideal $\Delta U = n\bar{C}_V \Delta T$ y $\Delta H = n\bar{C}_P \Delta T$ siempre.

$$U = U(T) \text{ y } H = H(T)$$

G. I. y Primer Principio

- Cálculo de ΔU y ΔH en procesos:
 - Isotérmicos reversibles ($\Delta T = 0$)

$$U = U(T) \quad \boxed{\Delta U = 0}$$

$$H = H(T) \quad \boxed{\Delta H = 0}$$

$$Q = -W$$

$$\boxed{W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}}$$

$$\boxed{Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}}$$

G. I. y Primer Principio

- Cálculo de ΔU y ΔH en procesos:
 - Adiabáticos reversibles ($Q = 0$)

$$\Delta U = W \quad n\bar{C}_V dT = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$dU = \delta W$$

$$\frac{\bar{C}_V dT}{T} = -\frac{RdV}{V} \quad \int_{T_i}^{T_f} \frac{\bar{C}_V dT}{T} = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{RdV}{V} \quad \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{\bar{C}_V} \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = -\frac{R}{\bar{C}_V} \ln \frac{V_f}{V_i} = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{R/\bar{C}_V}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{R/\bar{C}_V}$$

Entalpía de reacción

- Calor de reacción: *Calor que intercambia el sistema con el entorno en una reacción química a P y T determinadas.*

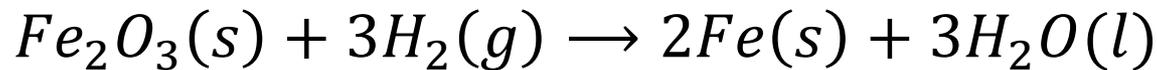
- A P = cte es ΔH_R
reactivos \rightarrow *productos*
(estado inicial) (estado final)

$$\Delta H_R = \sum H_P - \sum H_R = \sum \nu_P \bar{H}_P - \sum \nu_R \bar{H}_R$$

- Si $\Delta H_R > 0$: Reacción endotérmica
 - *El sistema absorbe calor*
- Si $\Delta H_R < 0$: Reacción exotérmica
 - *El sistema cede calor*

Entalpía estándar de reacción

□ Ej.:



$$\Delta H_R = 2\bar{H}_{Fe(s)} + 3\bar{H}_{H_2O(l)} - \bar{H}_{Fe_2O_3(s)} - 3\bar{H}_{H_2(g)}$$

$$\square \bar{H} = \bar{H}(T, P) \xrightarrow{a P=1 \text{ atm}} \bar{H}^0 = \bar{H}^0(T)$$

(entalpía molar estándar)

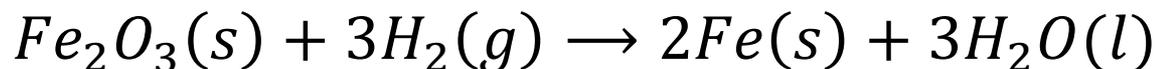
□ Para un elemento, en su estado más estable, $\bar{H}_{298 K}^0$ tiene un valor definido (no se puede calcular). Convenio: se le asigna el valor cero.

Entalpía estándar de reacción

- “La entalpía molar estándar de cualquier elemento en su forma más estable, a 298 K, es cero”

$$\bar{H}_{Fe(s)}^0 = 0, \quad \bar{H}_{H_2(g)}^0 = 0, \quad \bar{H}_{C(\text{grafito})}^0 = 0$$

■ Ej.:



$$\Delta H_{R, 298}^0 = \cancel{2\bar{H}_{Fe(s)}^0} + 3\bar{H}_{H_2O(l)}^0 - \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}^0 - \cancel{3\bar{H}_{H_2(g)}^0}$$

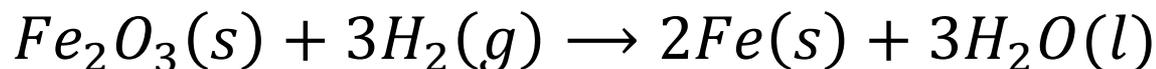
$$\Delta H_{R, 298}^0 = 3\bar{H}_{H_2O(l)}^0 - \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}^0$$

Entalpía estándar de reacción

- “La entalpía molar estándar de cualquier elemento en su forma más estable, a 298 K, es cero”

$$\bar{H}_{Fe(s)}^0 = 0, \quad \bar{H}_{H_2(g)}^0 = 0, \quad \bar{H}_{C(\text{grafito})}^0 = 0$$

■ Ej.:

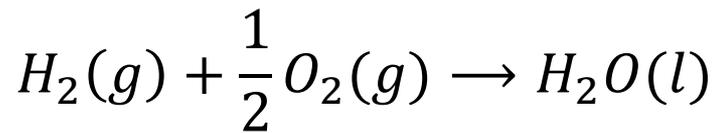


$$\Delta H_{R, 298}^0 = \cancel{2\bar{H}_{Fe(s)}^0} + 3\bar{H}_{H_2O(l)}^0 - \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}^0 - \cancel{3\bar{H}_{H_2(g)}^0}$$

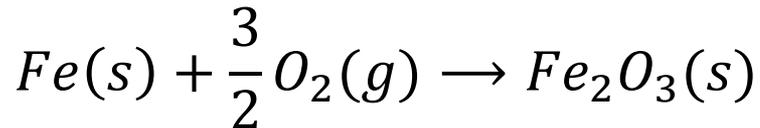
$$\Delta H_{R, 298}^0 = 3\bar{H}_{H_2O(l)}^0 ? - \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}^0 ?$$

Entalpía de formación estándar

- Reacción de formación de un compuesto: *“Aquella en la que cómo único producto se forma un mol del compuesto a partir de sus elementos en sus formas más estables”*
 - Cuando $T = 298\text{ K}$ y $P = 1\text{ bar}$: El calor de esta reacción es la entalpía de formación estándar (ΔH_f^0)

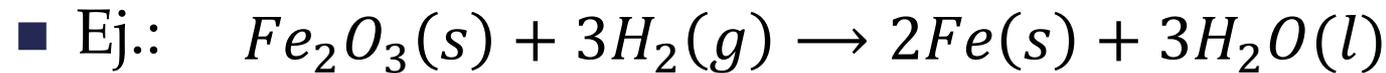


$$\Delta H_f^0[H_2O(l)] = \bar{H}_{H_2O(l)}^0 - \bar{H}_{H_2(g)}^0 - \frac{1}{2} \bar{H}_{O_2(g)}^0 = \bar{H}_{H_2O(l)}^0$$



$$\Delta H_f^0[Fe_2O_3(s)] = \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}^0 - \bar{H}_{Fe(s)}^0 - \frac{3}{2} \bar{H}_{O_2(g)}^0 = \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}^0$$

Entalpía de formación estándar



$$\Delta H_{R,298}^0 = 3\bar{H}_{H_2O(l)}^0 - \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}^0 = 3\Delta H_f^0[H_2O(l)] - \Delta H_f^0[Fe_2O_3(s)]$$

■ En general

$$\Delta H_R^0 = \sum \overset{\text{Coeficientes estequiométricos}}{\nu_P} \Delta H_{f,productos}^0 - \sum \nu_R \Delta H_{f,reactivos}^0$$

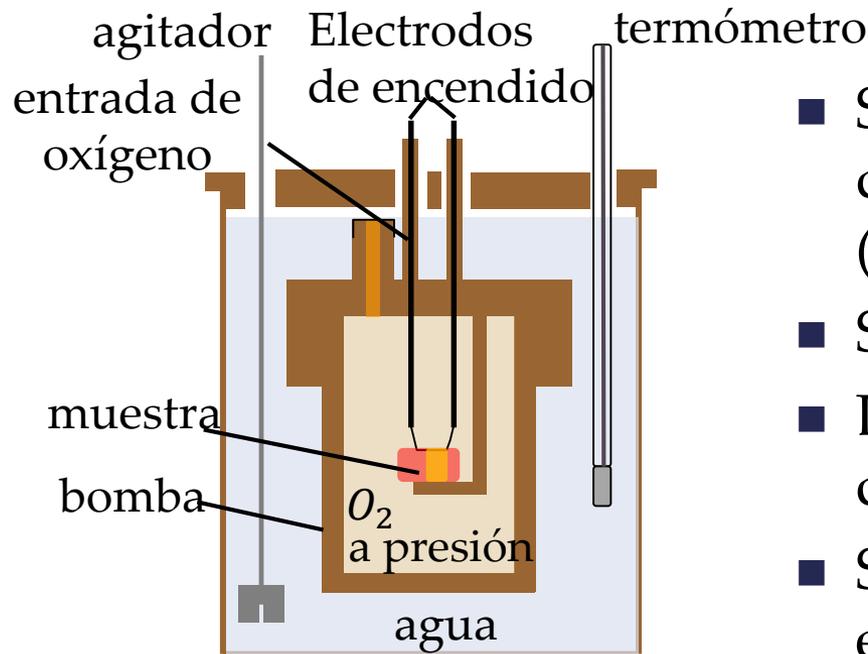
□ Conocidas ΔH_f^0 de los compuestos podemos calcular ΔH_R^0

■ ΔH_f^0 se pueden determinar:

- Experimentalmente en un calorímetro
- Mediante la Ley de Hess

Calorimetría

- ❑ Medida del flujo de calor asociado a una reacción química
- ❑ Reacciones de combustión: *Bomba calorimétrica V cte*



sistema aislado

- Se introduce una masa conocida del compuesto en la bomba (recipiente de acero)
- Se llena de oxígeno
- La bomba se sumerge en una cantidad conocida de agua
- Se enciende la muestra eléctricamente

Calorimetría

- El calor de reacción se calcula midiendo el aumento de temperatura del agua con exactitud
 - La bomba y el agua forman un sistema aislado

$$Q_{sist} = Q_{calorímetro} + Q_{reacción} = 0$$

$$-Q_{reacción} = Q_{calorímetro} = C_{calorímetro} \Delta T$$

- $C_{calorímetro}$ se determina previamente midiendo ΔT , cuando se suministra una cantidad de calor conocida
- Puesto que $V = cte$, $W = 0$ y

$$Q_{reacción} = Q_V = \Delta U$$

Calorimetría

□ Ejemplo:

- Para calibrar un calorímetro, se llena éste con 2250 g de agua y, a continuación, a través de una resistencia eléctrica se suministran exactamente 6.290 kJ de calor. La temperatura del agua aumenta 0.535 °C.

Calorimetría

□ Ejemplo:

- Para calibrar un calorímetro, se llena éste con 2250 g de agua y, a continuación, a través de una resistencia eléctrica se suministran exactamente 6.290 kJ de calor. La temperatura del agua aumenta 0.535 °C.

$$Q_{\text{suministrado}} = Q_{\text{absorbido por el calorímetro}} + Q_{\text{absorbido por el agua}}$$

$$Q_{\text{suministrado}} = C_{\text{calorímetro}}\Delta T + m_{\text{agua}}C_{e,\text{agua}}\Delta T$$

$$C_{\text{calorímetro}} = \frac{Q_{\text{suministrado}} - m_{\text{agua}}C_{e,\text{agua}}\Delta T}{\Delta T}$$

$$C_{\text{calorímetro}} = \frac{6290\text{J} - 2250\text{g} \times 4.184 \frac{\text{J}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \times 0.535^{\circ}\text{C}}{0.535^{\circ}\text{C}} = 2.34 \frac{\text{kJ}}{^{\circ}\text{C}}$$

Calorimetría

□ Ejemplo:

- En el calorímetro anterior se quemaron 0.783 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$. La temperatura del agua del calorímetro se eleva desde 23.68 °C a 28.90 °C. Calcular el calor de combustión de la glucosa en kJ/mol

Calorimetría

□ Ejemplo:

- En el calorímetro anterior se queman 0.783 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$. La temperatura del agua del calorímetro se eleva desde 23.68 °C a 28.90 °C. Calcular el calor de combustión de la glucosa en kJ/mol

$$Q_{\text{sist}} = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{reacción}} = 0$$

$$Q_{\text{calorímetro}} = -Q_{\text{reacción}}$$

$$Q_{\text{combustión}} = -C_{\text{calorímetro}} \Delta T = -2.34 \frac{\text{kJ}}{^\circ\text{C}} \times (28.90 - 23.68)^\circ\text{C}$$

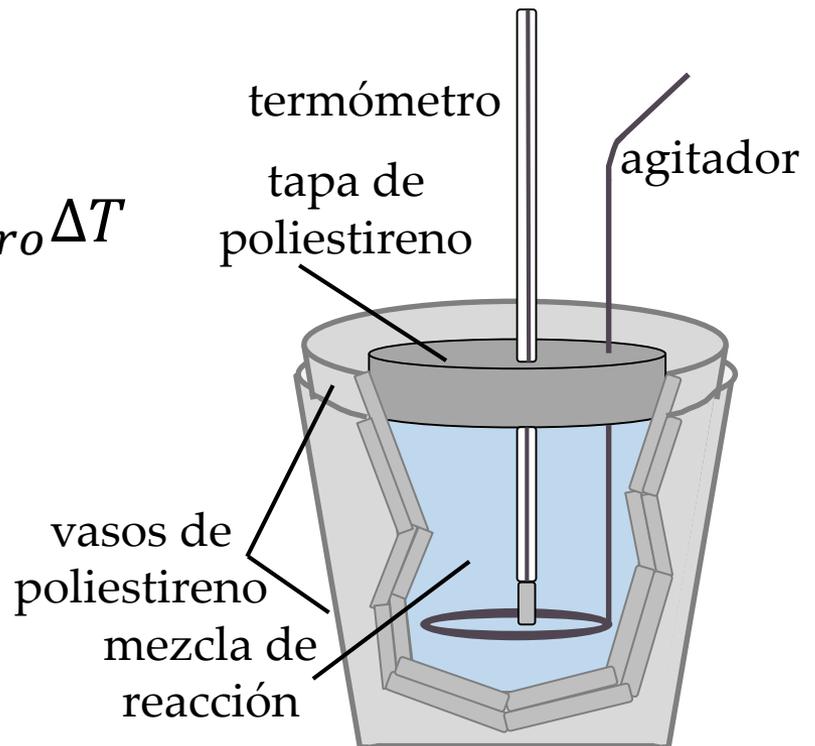
$$Q_{\text{combustión}} = -12.21 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{combustión}} = \frac{-12.21 \text{ kJ}}{0.783 \text{ g}} \times \frac{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = -2.811 \text{ kJ/mol}$$

Calorimetría

- Para reacciones distintas a la combustión (neutralizaciones ácido-base, disolución, dilución, cambios de fase).
- Calorímetro a **P** cte.

$$Q_{reacción} = \Delta H = -C_{calorímetro} \Delta T$$



Calorimetría

□ Ejemplo:

- Cuando se disuelven 0.85 g de $KClO_3$ en 42.5 g de agua contenidos en un recipiente aislado y de capacidad calorífica despreciable, la temperatura del agua disminuye de 24.50 a 22.86 °C. Calcular el calor molar de disolución del $KClO_3$

Calorimetría

□ Ejemplo:

- Cuando se disuelven 0.85 g de $KClO_3$ en 42.5 g de agua contenidos en un recipiente aislado y de capacidad calorífica despreciable, la temperatura del agua disminuye de 24.50 a 22.86 °C. Calcular el calor molar de disolución del $KClO_3$

$$\square \text{ A } P = cte \quad Q_{\text{disolución}} = n\Delta\bar{H}$$

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{agua}} + Q_{KClO_3} = 0 \quad Q_{KClO_3} = -Q_{\text{agua}}$$

$$n_{KClO_3}\Delta\bar{H} = -n_{\text{agua}}C_P(\text{agua})\Delta T$$

$$\Delta\bar{H} = \frac{-n_{\text{agua}}C_P(\text{agua})\Delta T}{n_{KClO_3}}$$

Calorimetría

□ Ejemplo:

- Cuando se disuelven 0.85 g de $KClO_3$ en 42.5 g de agua contenidos en un recipiente aislado y de capacidad calorífica despreciable, la temperatura del agua disminuye de 24.50 a 22.86 °C. Calcular el calor molar de disolución del $KClO_3$

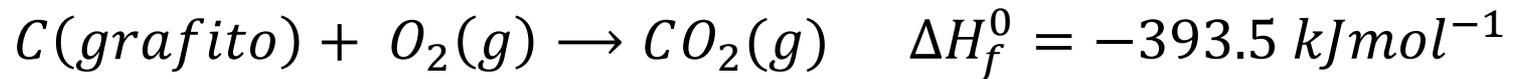
$$\Delta \bar{H} = \frac{-n_{\text{agua}} C_P(\text{agua}) \Delta T}{n_{KClO_3}}$$

$$\Delta H = - \frac{\frac{42.5 \text{ g}}{18.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 75.29 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times (22.86 - 24.50) \text{ K}}{\frac{0.85 \text{ g } KClO_3}{122.55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 42.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

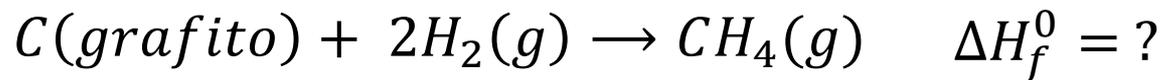
Calorimetría

- Permite calcular ΔH_f^0 de los compuestos:

- Directamente:



- Indirectamente:

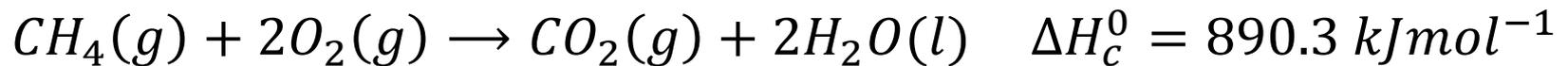


- La reacción no se da fácilmente y se obtiene una mezcla de hidrocarburos

Calorimetría

□ Permite calcular ΔH_f^0 de los compuestos:

■ Indirectamente:



$$\Delta H_c^0[CH_4(g)] = \Delta H_f^0[CO_2(g)] + 2\Delta H_f^0[H_2O(l)] - \Delta H_f^0[CH_4(g)]$$

$$\Delta H_f^0[CH_4(g)] = \Delta H_f^0[CO_2(g)] + 2\Delta H_f^0[H_2O(l)] - \Delta H_c^0[CH_4(g)]$$

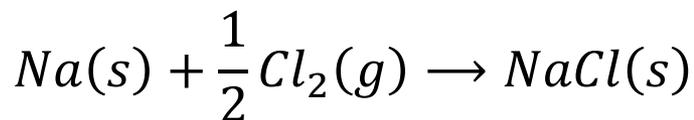
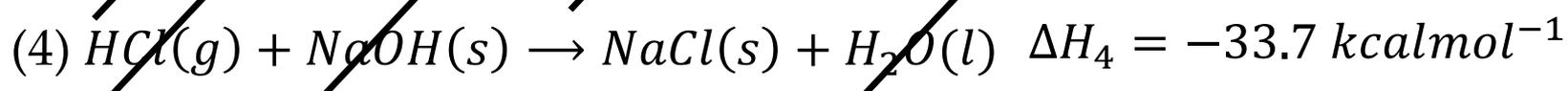
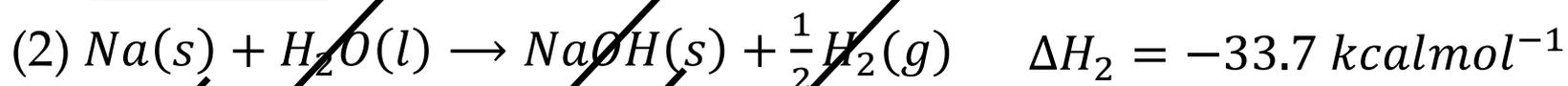
$$\Delta H_f^0[CH_4(g)] = \Delta H_f^0[CO_2(g)] + 2\Delta H_f^0[H_2O(l)] - \Delta H_c^0[CH_4(g)]$$

$$\Delta H_f^0[CH_4(g)] = -393.5 + 2(-285.8) - 890.3 = -74.8 \text{ kJmol}^{-1}$$

Ley de Hess

- Si un conjunto de reactivos se transforma en un conjunto de productos por distintas secuencias de reacción, la ΔH_R es la misma en cada una de estas secuencias
- Ej.: Síntesis del NaCl (1) $Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s)$

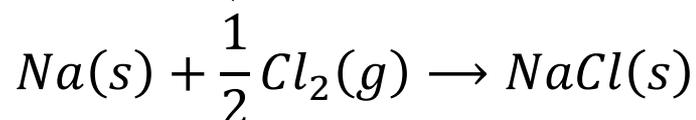
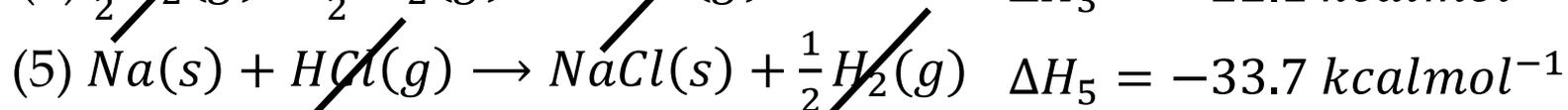
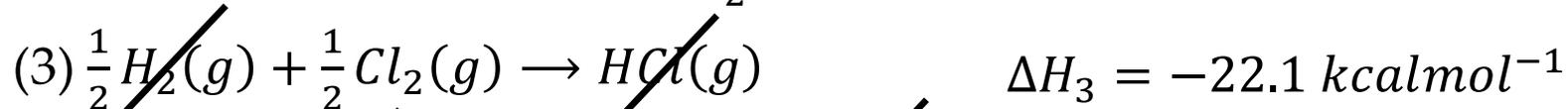
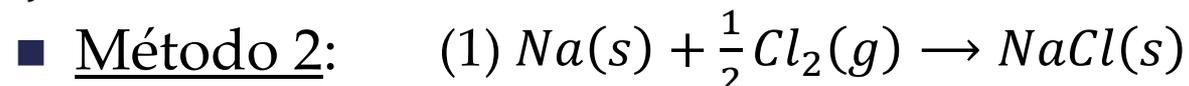
- Método 1:



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -98.3 \text{ kcalmol}^{-1}$$

Ley de Hess

□ Ej.: Síntesis del NaCl

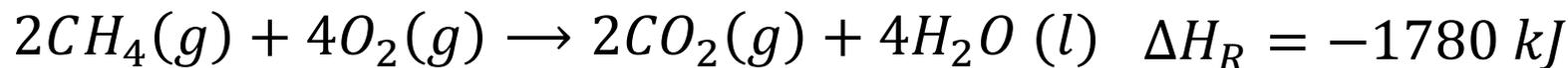
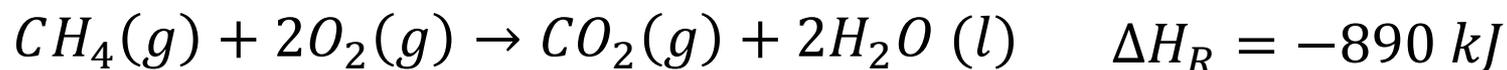


$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_5 = -98.3 \text{ kcalmol}^{-1}$$

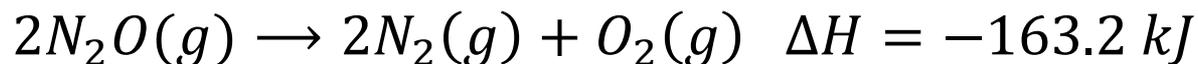
- Se pueden combinar cualquier número de reacciones, sumándolas o restándolas, para obtener la reacción deseada

Entalpía de reacción

□ Propiedad extensiva



□ Cambia de signo cuando la reacción se invierte



Entalpía de reacción

- Depende del estado de reactivos y productos



- Hay que suministrar a los alrededores 88 kJ de la condensación de dos moles de agua.



Calor de reacción a V cte

□ **Relación $\Delta H - \Delta U$**

Gas Ideal $H_i = U_i + n_i RT$ $H_f = U_f + n_f RT$

$$\Delta H = \Delta U + (n_f - n_i) RT = \Delta U + \Delta n_{gas} RT$$

- Δn_{gas} : variación del número de moles de gas durante la reacción

- Si $\Delta n_{gas} = 0$: no se consume o genera gas

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

- Si en la reacción se generan gases: $\Delta H \neq \Delta U$

- En R. exotérmicas: $|\Delta H| < |\Delta U|$ (se obtiene menos energía a P cte que a V cte, una parte la utiliza el sistema para la expansión)

Ley de Kirchoff

- Variación de ΔH_R^0 con la temperatura
 - Conocida ΔH_R^0 a T_1 podemos calcular ΔH_R^0 a T_2

$$\Delta H_R^0 = H_P^0 - H_R^0$$

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \frac{dH_P^0}{dT} - \frac{dH_R^0}{dT} = C_{p_P}^0 - C_{p_R}^0 = \Delta C_P^0$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT \quad \Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT$$

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT$$