

# Capitulo II

## CAMBIO DE ENERGIA EN LAS REACCIONES QUIMICAS

# LA ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

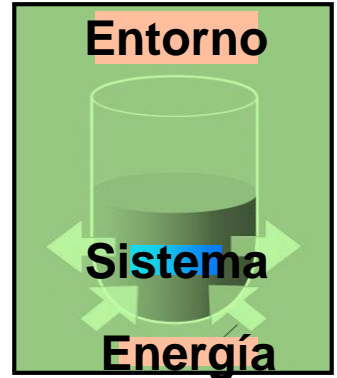
*¿Qué nos interesa de una reacción química?*



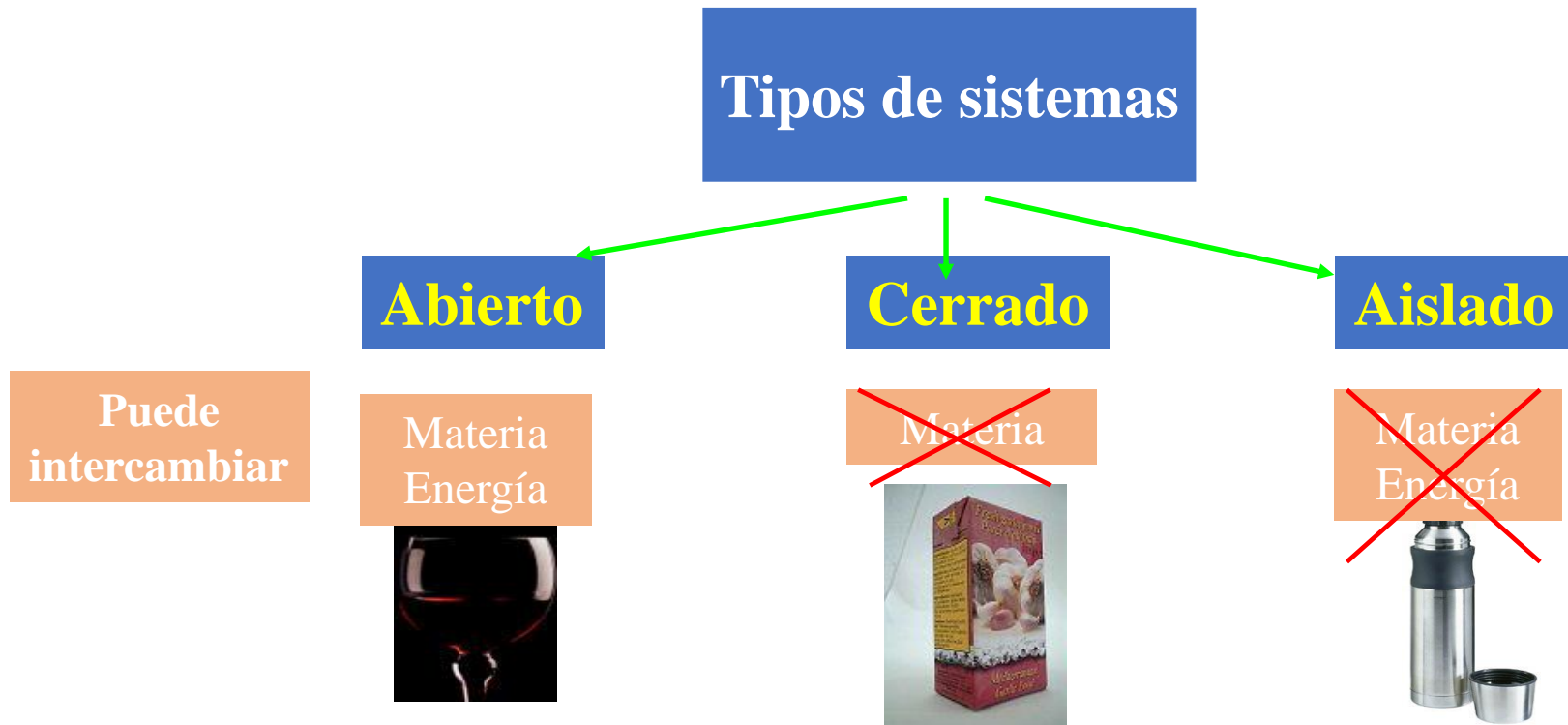
# CONCEPTOS BÁSICOS: SISTEMAS, VARIABLES Y PROCESOS.

Sistema: Parte del universo que es objeto de estudio.

Entorno: Todo lo demás que rodea al sistema (alrededores, medio ambiente)



***Universo = sistema + entorno***



Los sistemas se presentan de diferentes formas  $\Rightarrow$  ESTADOS

caracterizados por VARIABLES termodinámicas

*(p.ej:  $T$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $m$ ,  $r$ , composición química, ...)*

## Tipos de variables

### Intensivas

- No dependen de la cantidad de materia del sistema
- Ej:  $T$ ,  $P$ ,  $\rho$
- No son aditivas

### Extensivas

- Dependen de la cantidad de materia del sistema
- Ej:  $m$ ,  $V$
- Son aditivas

# FUNCIONES DE ESTADO

Cualquier propiedad que tiene un único valor cuando el estado del sistema está definido se dice que es una función de estado.

- Una muestra de agua a 293,15 K y a la presión de una atmósfera está en un estado especificado.  
d = 0,99820 g/mL.
- Esta densidad es una función única del estado.
- No importa *cómo* se haya establecido el sistema.

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

**Ecuaciones de estado:** Relacionan funciones de estado  
(ej:  $PV = nRT$ )



Cuando alguna de las variables de estado cambia con el tiempo



## PROCESO termodinámico

### Tipos de procesos

- **Isotermo** ( $T = \text{cte}$ )
- **Isóbaro** ( $P = \text{cte}$ )
- **Isócoro** ( $V = \text{cte}$ )
- **Adiabático** ( $Q = 0$ )
- **Cíclico** (estado final = estado inicial)

- **Reversible**

(sistema siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio; un cambio infinitesimal en las condiciones puede invertir el proceso)

- **Irreversible**

(Un cambio infinitesimal en las condiciones no produce un cambio de sentido en la transformación).

# ENERGÍA, CALOR Y TRABAJO.

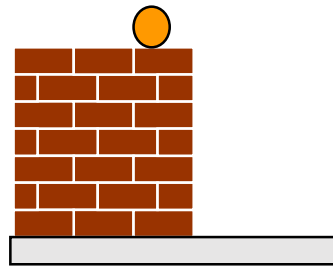
**Energía:** Capacidad que posee un sistema para realizar un trabajo o para suministrar calor.

**Trabajo  $[W]$**  es la cantidad de energía transferida de un sistema a otro mediante una fuerza cuando se produce un desplazamiento.

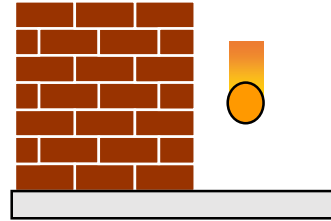
**Calor  $[Q]$**  Es la energía que se transfiere de un objeto más caliente a uno más frío (debe haber una diferencia de temperatura)



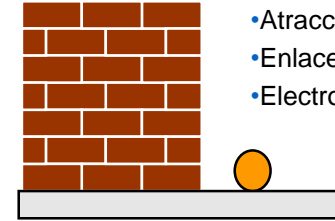
# ENERGÍA INTERNA



$E_{\text{pot}}$



$E_{\text{cin}}$



?

- Energía cinética traslacional.
- Rotación molecular.
- Energía vibracional.
- Atracciones intermoleculares.
- Enlaces químicos.
- Electrones.

Energía interna ( $U$ )

(Suma de energías a nivel molecular)

- Función de estado
- Magnitud extensiva

¿Cómo podemos aumentar  $U$  de un sistema cerrado?

- 1) Calentándolo  $\Rightarrow$  calor
- 2) Realizando un trabajo

No se puede determinar la energía exacta de un sistema, pero si se puede medir el cambio de energía interna que acompaña un proceso.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$



# 1<sup>ER</sup> PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La realización de **trabajo de las fuerzas exteriores** o el intercambio de **calor** son las maneras de transferir la energía (sistema-entorno) y **cambiar la energía interna** del sistema.

*La energía de un sistema aislado es constante.*

*Para un sistema que no es aislado:*

$$\Delta U = Q + W$$

Energía Interna

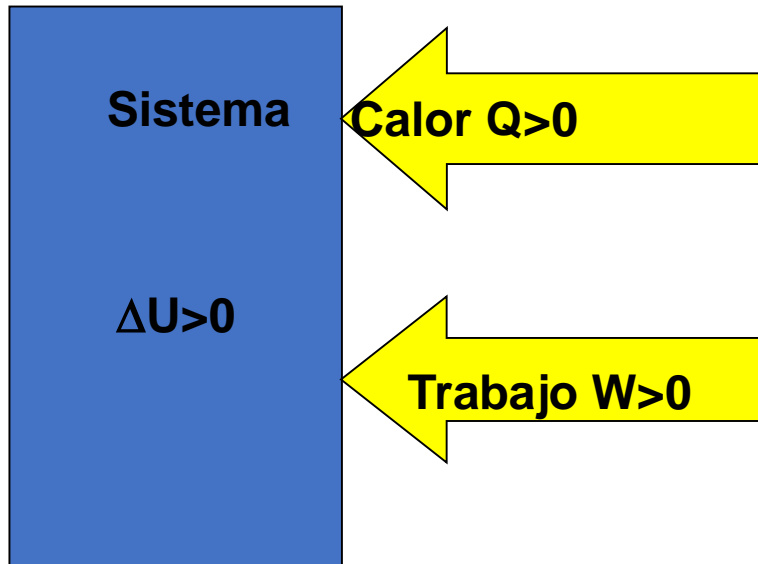
$$\Delta U > 0$$

$$\Delta U < 0$$

En forma diferencial:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

**Todo lo que entra al sistema es positivo**



$Q > 0$ : se transfiere calor del entorno al sistema

$Q < 0$ : se transfiere calor del sistema al entorno

$W > 0$ : el entorno efectúa trabajo sobre el sistema

$W < 0$ : el sistema efectúa trabajo sobre el entorno

$$\Delta U = Q + W$$

El signo de la variación de energía interna depende de los signos de  $Q$  y  $W$

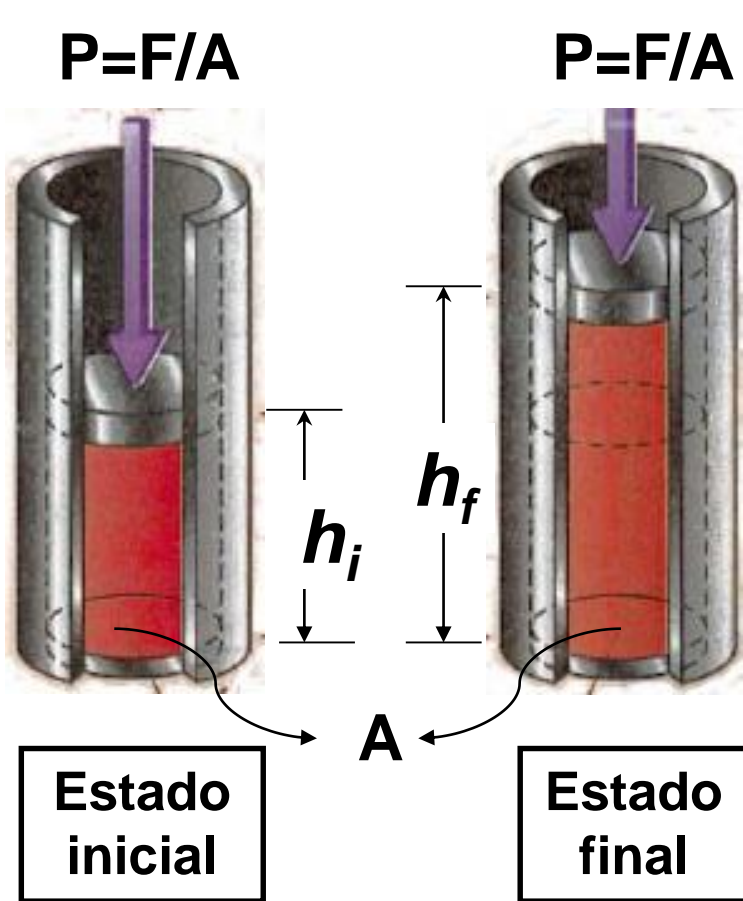
# TRABAJO ( $W$ )

Un sistema puede realizar dos clases de trabajos:

- 1) **Trabajo de expansión**: es el realizado contra una fuerza externa.  
Ej: gas que se expande en un cilindro con un pistón que empuja contra la atmósfera y así realiza trabajo.
- 2) **Trabajo de no expansión**: todo trabajo distinto al debido a la expansión contra una presión opuesta.  
Ej: el trabajo eléctrico (empujar a los electrones a través de un circuito eléctrico) es la base de la generación química de la energía eléctrica (electroquímica).

# Trabajo de expansión

El trabajo de expansión es realizado por un gas contra una fuerza externa



$$w = F \times \text{distancia}$$

$$F = P_{ext} \cdot A$$

$$\Delta h = h_f - h_i$$

$$W = P_{ext} \cdot A (h_f - h_i)$$

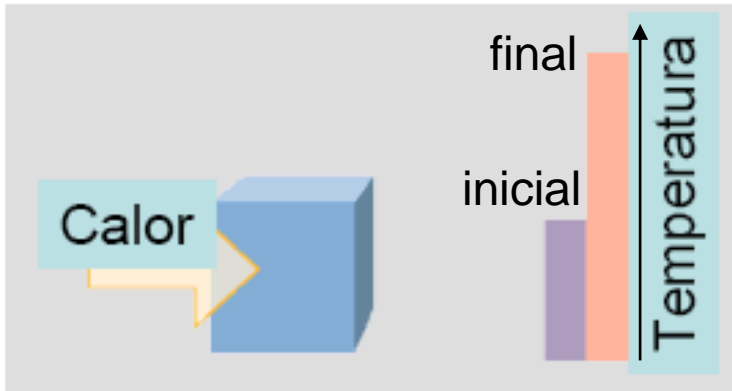
$$W = P_{ext} (A \cdot h_f - A \cdot h_i)$$

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

$$W = P_{ext} \Delta V$$

Trabajo realizado sobre el entorno por un gas que se expande contra una presión de oposición constante es  $P_{ext} \Delta V$

# CALOR



Podemos medir la energía transferida a un sistema como calor si conocemos la **capacidad calorífica** del sistema.

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Una vez conocida la capacidad calorífica, se puede medir el cambio de temperatura  $\Delta T$  del sistema y utilizar la capacidad calorífica para calcular cuanto calor se ha proporcionado usando:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

**CAPACIDAD CALORÍFICA (C)**: cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un sistema en un grado.

- Las unidades de la capacidad calorífica son J/K o cal/K
- Es una propiedad extensiva.

$$Q = C \cdot \Delta T$$

**CALOR ESPECÍFICO (c)**: cantidad de calor necesaria para elevarla en un grado la temperatura de 1g de sustancia.

- Las unidades del calor específico son J/(g.K) o cal/(g.K)
- Es una propiedad intensiva.  $c = C/m$

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

• La capacidad calorífica depende del estado de agregación de la sustancia (sol, líq, gas) ( $c(s)$ ,  $c(l)$ ,  $c(g)$ )

• En realidad la capacidad calorífica es función de la temperatura pero para este curso tomaremos que es cte.

La capacidad calorífica de una sustancia es una medida de la elevación de la temperatura cuando la sustancia se calienta.

A Volumen CTE

$$Q_v = m c_v \Delta T$$

**CALOR SENSIBLE**

*( con cambio de temperatura)*

A Presión CTE

$$Q_p = m c_p \Delta T$$

- Las capacidades caloríficas de una sustancia sólida o líquida son similares a volumen o a presión constante (no hay trabajo de expansión).
- Por el contrario, en un gas son diferentes debido al trabajo de expansión que este puede realizar.

Calorímetro: Un dispositivo para medir cantidades de calor.

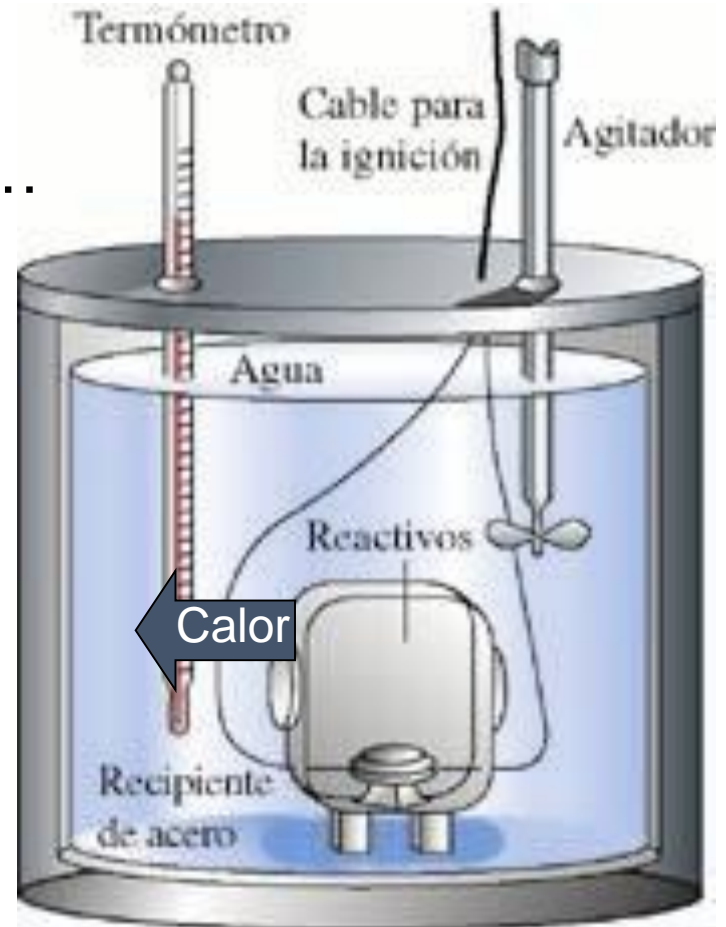
# Bomba calorimétrica

$$q_r = -q_{\text{calorim}}$$

$$q_{\text{calorim}} = q_{\text{recipiente}} + q_{\text{agua}} + q_{\text{cables}} + \dots$$

*Defina la capacidad de calor del calorímetro:*

$$q_{\text{calorim}} = \sum_{\text{todos } i} m_i c_i \Delta T = C \Delta T$$





# ENTALPÍA (H)

La función de estado que nos permite seguir los cambios de energía a presión constante se denomina **entalpía**:

$$H = U + PV$$

U, P y V son la energía interna, la presión y el volumen del sistema

➤ La variación de entalpía de un sistema es igual al calor liberado o absorbido a presión constante .

- Para un proceso **endotérmico**  $\Delta H > 0$
- Para un proceso **exotérmico**  $\Delta H < 0$

# *Existen condiciones en las cuales el calor y el trabajo tienen valores definidos*

1) Si el proceso se realiza a volumen constante

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \delta W = 0$$

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + P_{ext.} dV$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_0$

$$\delta Q_v = dU$$

$$Q_v = \Delta U$$

$$W=0$$

Para una sustancia pura:  $Q_v = mc_v \Delta T$

2) si el proceso se realiza a presión constante

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q_p = dU - \delta W = dU + P_{ext} dV \quad \text{si } P_{ext} = P_{gas} = P$$

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V = (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1) = \\ (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

**Entalpía:  $H = U + PV$**

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1} = Q_p = \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad \text{a } P = \text{cte} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$Q_p = \Delta H$$

- $\Delta H$  propiedad extensiva
- Para cambios de estado ( $P = \text{cte}$ )

$$Q_p = m \cdot \Delta H$$

**CALOR LATENTE**

(sin cambio de temperatura)

# ENTALPÍA DE REACCIÓN

Dado que:

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

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

*Se denomina entalpía de reacción o calor de reacción.*

*Se simboliza como  $\Delta H_r$*

*Si  $H_{(\text{productos})} > H_{(\text{reactivos})}$   $\Delta H_r \rightarrow >0$  ENDOTERMICA*

*Si  $H_{(\text{productos})} < H_{(\text{reactivos})}$   $\Delta H_r \rightarrow <0$  EXOTERMICA*

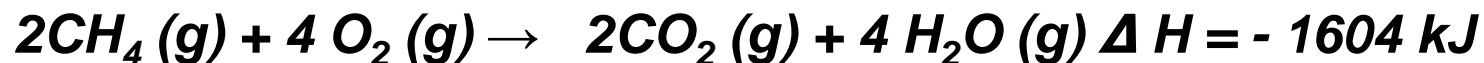
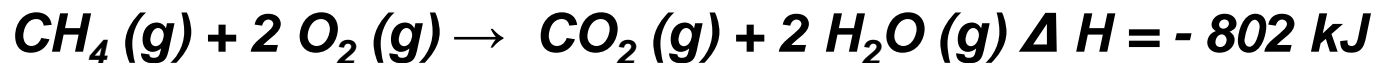
# Ecuación TERMOQUÍMICA

**Una ecuación química balanceada, con su valor de  $\Delta H$  y especificando los estados físicos de todas las especies se denomina ecuación termoquímica.**

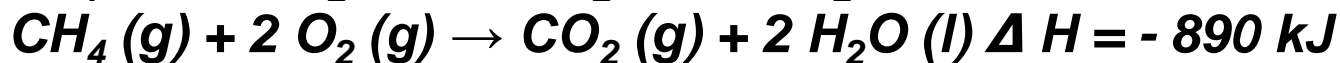
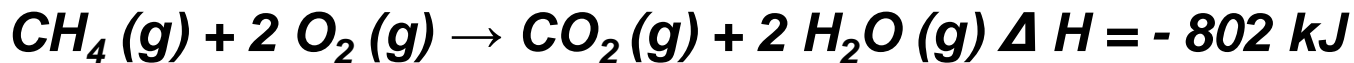


- El valor de  $\Delta H$  corresponde a como ha sido balanceada la ecuación. Es decir: “se liberan 484KJ cuando reaccionan 2 moles de  $\text{H}_2(\text{g})$  con 1mol de  $\text{O}_2(\text{g})$  para formar 2 moles de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ”.
- El  $\Delta H_r$  tiene el mismo valor numérico (-484) pero en unidades de KJ/mol, 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.***



# Entalpia a P y V constante

Consideremos la siguiente reacción química:



Estado Inicial

$U_r, T_r, p_r, V_r, H_r$

Estado final

$U_p, T_p, p_p, V_p, H_p$

Entalpia de reacción: diferencia entre las entalpías de los productos y de los reactivos:  $\Delta H = H_p - H_r$

$\Delta H < 0$  reacción exotérmica,  $q_r < 0$



$\Delta H > 0$  reacción endotérmica,  $q_r > 0$



# ENTALPIA A P Y V CONSTANTE

La entalpía es una función de estado



La  $\Delta H$  de una reacción depende del estado inicial de los reactivos y del estado final de los productos.

Es necesario determinar unas condiciones estándares para los reactivos y productos.

**Condiciones Estándar**



25 °C y 1 atmósfera de presión

**Entalpía estándar de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ):** Es el calor que acompaña a la formación de 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en su estado más estable a 1 atm y a 25 °C.

$\Delta H_f^\circ$  de cualquier elemento en su forma más estable (alotrópica) es 0



# CALOR DE REACCIÓN ESTANDAR

La cantidad de calor desprendido o absorbido en una reacción química, se denomina calor de reacción.

La Entalpía Estándar de reacción ( $\Delta H_r^\circ$ ) es la entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm y 25°C.



$$\Delta H_r^\circ = [c\Delta H_f^\circ (C) + d\Delta H_f^\circ (D)] - [a\Delta H_f^\circ (A) + b\Delta H_f^\circ (B)]$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum n\Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

**¿Cómo calcular la entalpía de una reacción?**

# Ejemplo

El benceno ( $C_6H_6$ ) arde en presencia de aire para producir dióxido de carbono y agua en estado líquido. ¿Cuanto calor se libera por mol de enceno quemado? La entalpía de formación estandar del benceno es 49.04 kJ/mol.



$$\Delta H_{rxn}^0 = \sum n\Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum m\Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = [12\Delta H_f^0(CO_2) + 6\Delta H_f^0(H_2O)] - [2\Delta H_f^0(C_6H_6)]$$

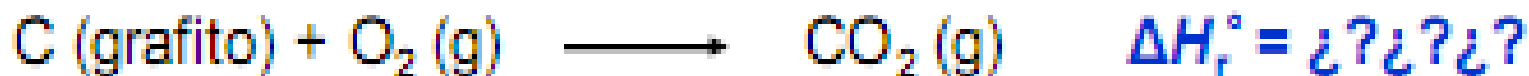
$$\Delta H_{rxn}^0 = [12 \times -393.5 + 6 \times -187.6] - [2 \times 49.04] = -5946 \text{ kJ}$$

$$\frac{-5946 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -2973 \text{ kJ/mol } C_6H_6$$

# CALOR DE REACCIÓN-ENTALPIA DE FORMACIÓN

Hay 2 métodos posibles para determinar  $\Delta H_f^\circ$

## Método Directo



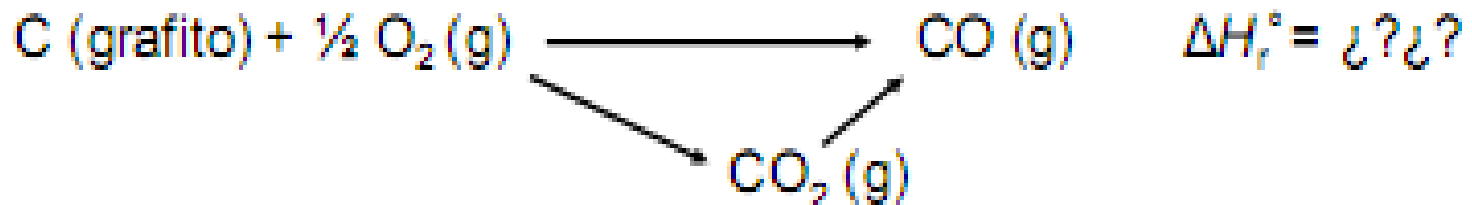
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) - [\Delta H_f^\circ (\text{C, grafito}) + \Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{g})]$$

$$\Delta H_r^\circ = -393,5 - (0 + 0)$$

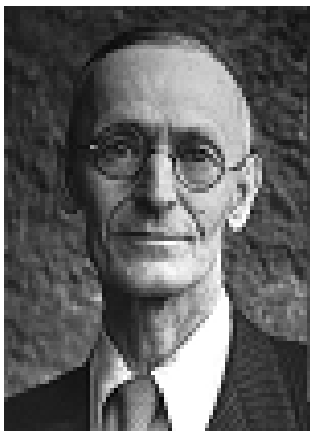
$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

# CALOR DE REACCIÓN- LEY DE HESS

## Método Indirecto



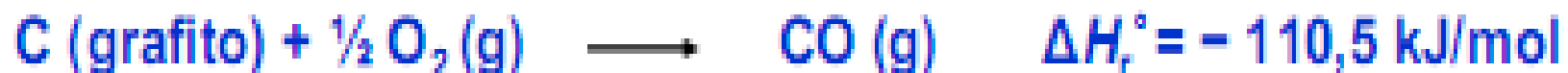
## Ley de Hess



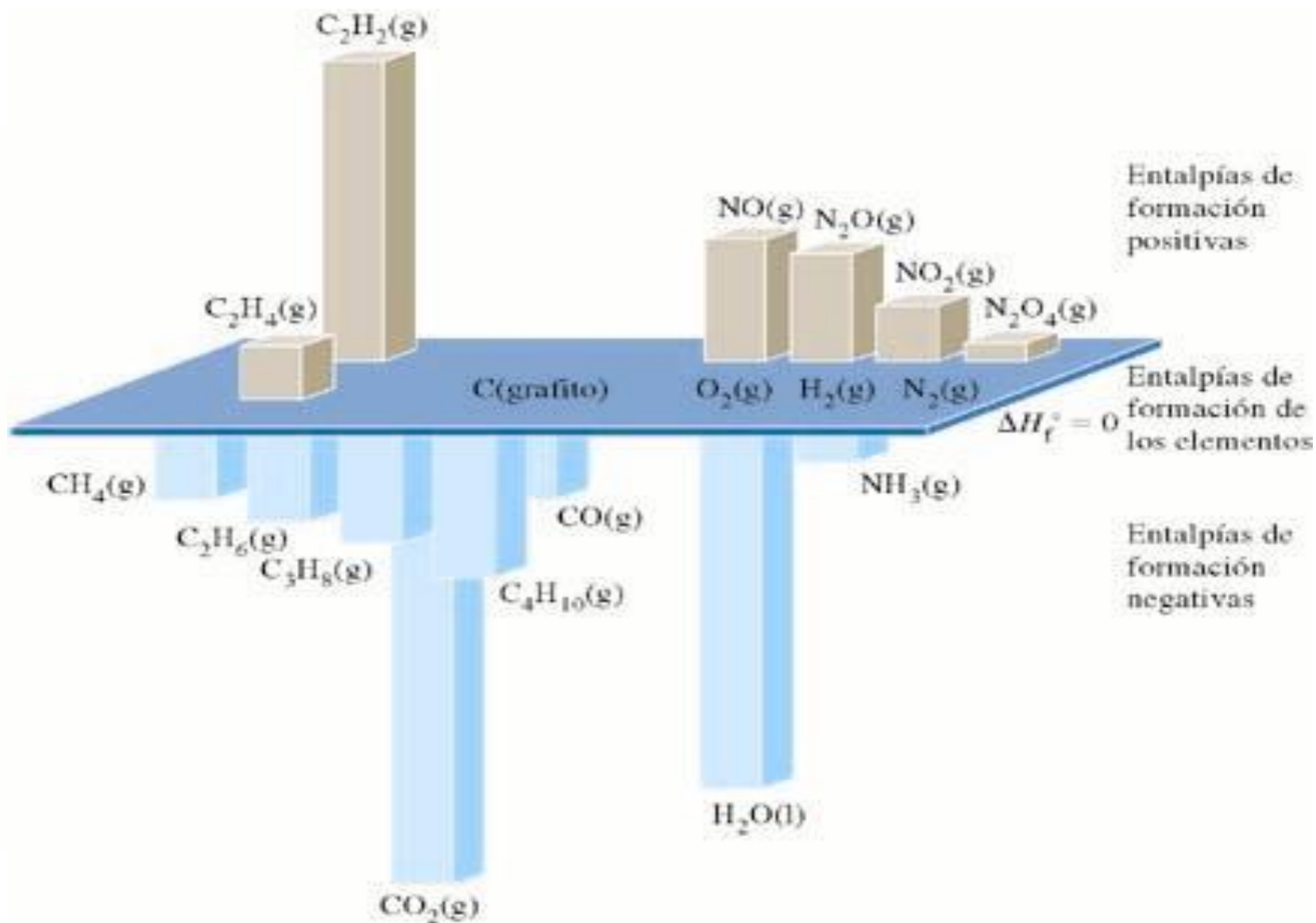
En una reacción química, el  $\Delta H$  es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos, ya que  $\Delta H$  al ser una función de estado, sólo depende del **estado final e inicial**.

$$\Delta H_r^\circ \text{ desconocida} = \sum \Delta H_r^\circ \text{ conocidas}$$

## Método Indirecto

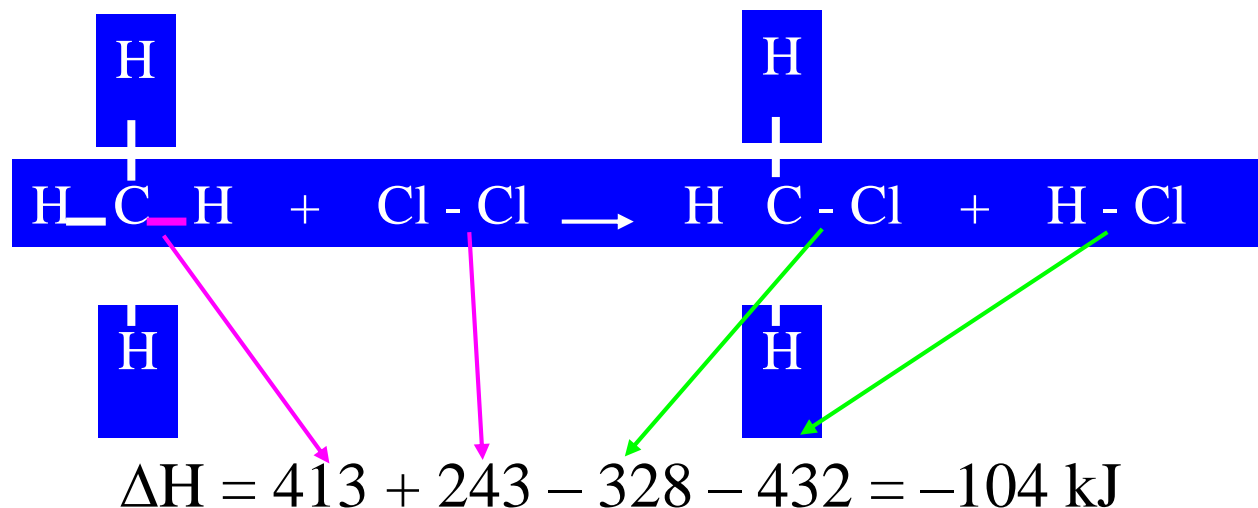


# ENTALPIAS DE FORMACION



# CALOR DE REACCION - ENTALPÍAS DE ENLACE.

Entalpía de enlace: Valor promedio de la energía requerida para romper enlaces similares en un gran número de moléculas diferentes. (P cte)



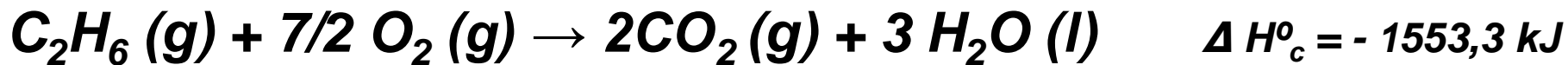
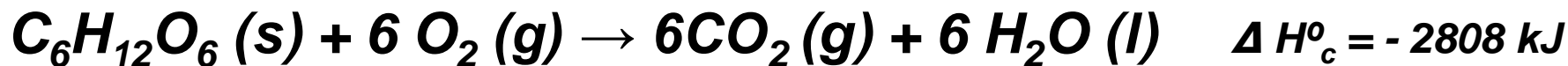
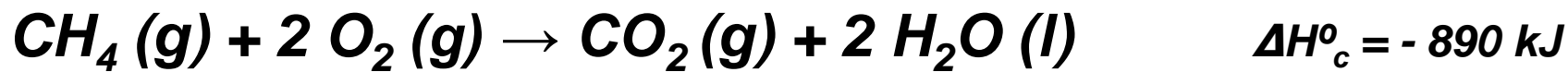
$$\Delta H \cong \sum EE(\text{rotos}) - \sum EE(\text{formados})$$

# **ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN ESTÁNDAR**

## **$\Delta H_c^\circ$**

La **entalpía de combustión estándar** es el cambio de entalpía por mol de sustancia que se quema (que reacciona con el  $O_2$ ) en una reacción de combustión en condiciones estándar.

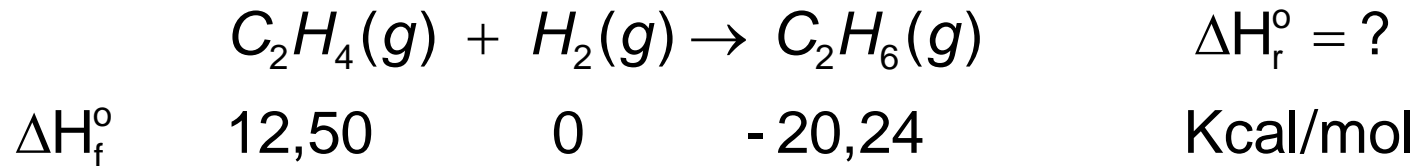
➤ Los productos de combustión de un compuesto orgánico son dióxido de carbono gaseoso y agua líquida





## Ejemplo:

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



$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = (-20,24) - (12,50 + 0) = -32,74 \text{ Kcal/mol}$$

En la naturaleza se dan reacciones químicas espontáneamente:

▪ **Combustión:**



▪ **Neutralización ácido-base:**



▪ **Disociación:**



▪ **Cambio de estado:**



# REACCIONES DE COMBUSTIÓN

**Calor de combustión.** Es la cantidad de energía desprendida en la reacción de combustión completa, referida a la unidad de volumen, capacidad o masa de combustible dependiendo del tipo de combustible.

## Combustión:



Calor de  
Combustión



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

$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ CO_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ C_{(n)}H_{(2n+2)} - (3n+1)/2 \Delta H_f^\circ O_2$$

↓  
 $\Delta H_f^\circ O_2 = 0$

$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ CO_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ C_{(n)}H_{(2n+2)}$$

# Ejemplo

¿Cuanto calor se libera cuando 266 g de fósforo blanco ( $P_4$ ) se quema en presencia de aire?



$$266 \text{ g } P_4 \times \frac{1 \text{ mol } P_4}{123.9 \text{ g } P_4} \times \frac{3013 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } P_4} = 6470 \text{ kJ}$$

# REACCIONES DE COMBUSTIÓN



- ✓ Si después de la combustión el agua queda en **estado líquido**:

$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_{(n)}\text{H}_{(2n+2)}$$

$\Delta H_r^\circ$  = Poder Calorífico Superior/Absoluto

- ✓ Si el agua queda en **estado gaseoso**:

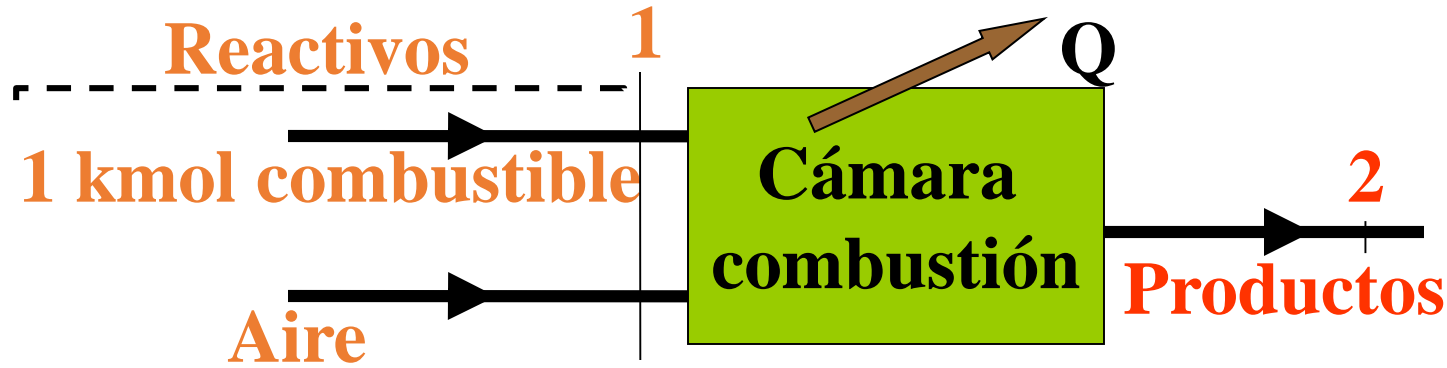
$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_{(n)}\text{H}_{(2n+2)}$$

$\Delta H_r^\circ$  = Poder Calorífico Inferior/Útil

Parte de la energía liberada en la combustión se utiliza en evaporar el agua.

Es la energía verdaderamente aprovechable de la combustión.

# COMBUSTIÓN EN UN FLUJO ESTACIONARIO



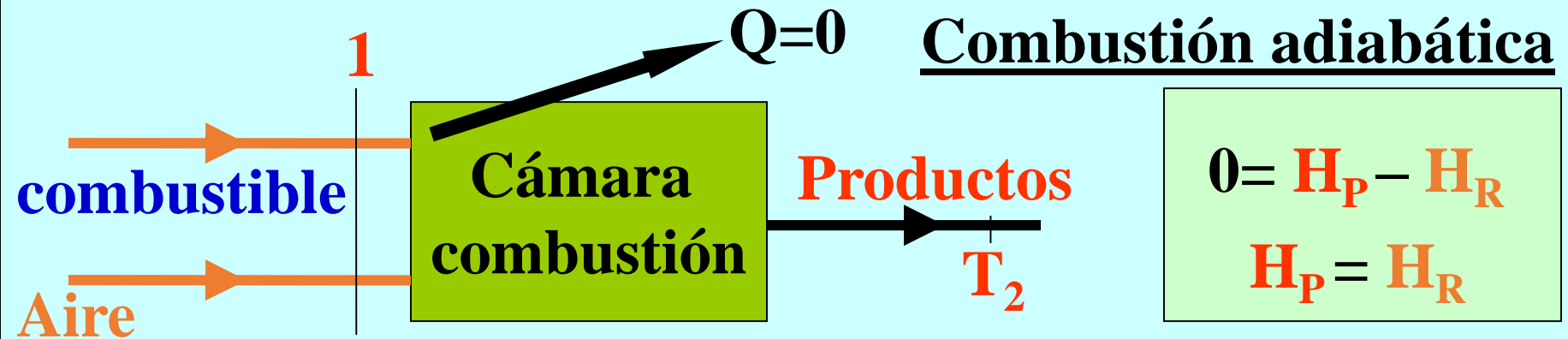
$$\bar{Q} = H_2 - H_1$$

$$\bar{Q} = H_P - H_R$$

$$H_R = n_{\text{Com}} \bar{H}_{\text{comb}} + n_{\text{O}_2} \bar{H}_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} \bar{H}_{\text{N}_2}$$

$$H_P = n_{\text{CO}_2} \bar{H}_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{N}_2} \bar{H}_{\text{N}_2}$$

$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$



$$0 = H_P - H_R$$

$$H_P = H_R$$

$T_2 \Rightarrow T^a$  adiabática de llama

$$\bar{H} = \bar{C}_p \Delta T$$



**fin**

<https://vdocuments.site/documents/termoquimica-5693115275e69.html>



