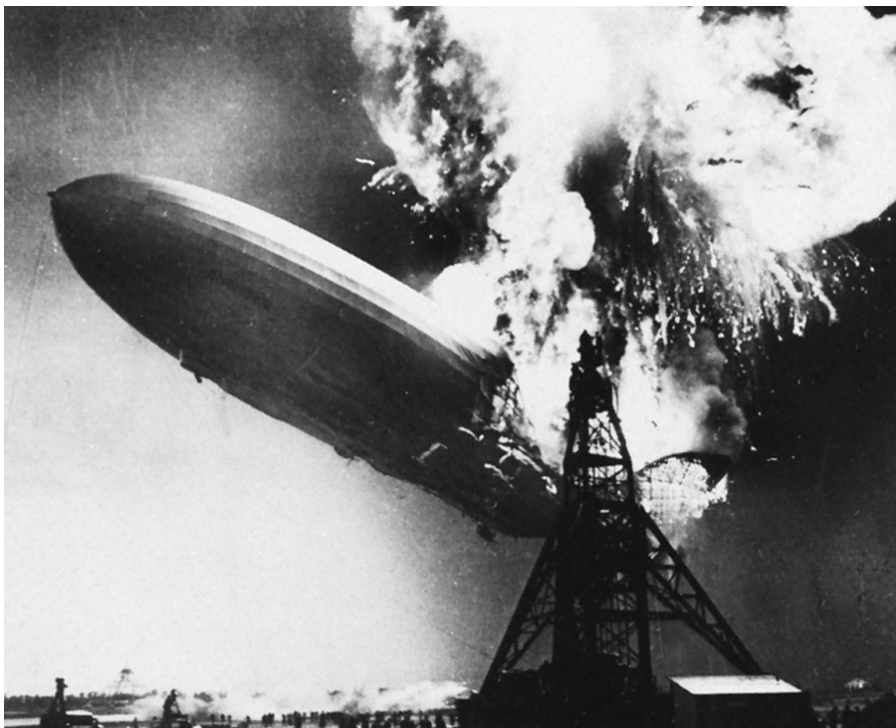
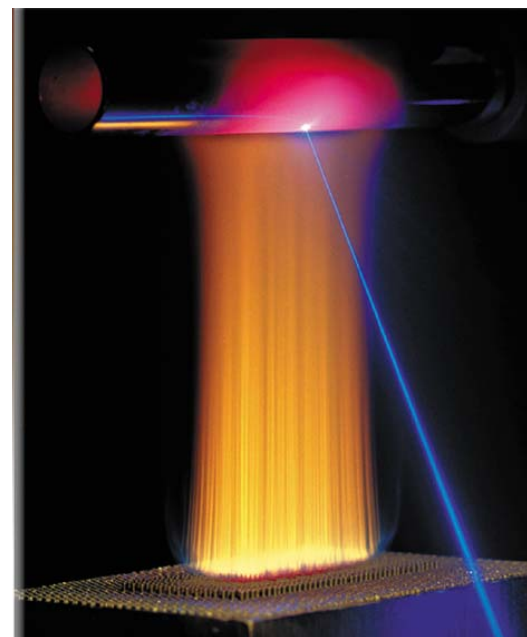




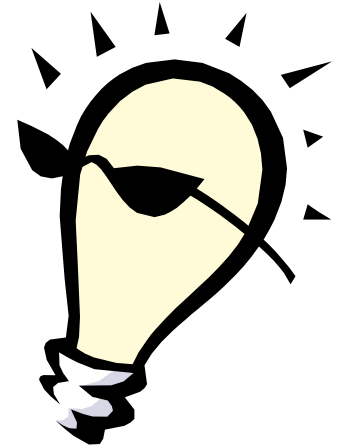
Capítulo 6

Termoquímica



La **energía** es la capacidad para realizar trabajo

- La energía mecánica = fuerza x distancia
- La energía radiante proviene del Sol y es la fuente de energía primaria de la Tierra.
- La energía térmica es la energía asociada con el movimiento aleatorio de átomos y moléculas.
- La energía química es la energía almacenada dentro de los enlaces de las sustancias químicas.
- La energía nuclear es la energía almacenada dentro del núcleo por los neutrones y protones en el átomo.
- La energía potencial es la energía disponible en virtud de la posición de un objeto.
- La energía cinética es la energía producida por un objeto en movimiento



Energía

- Energía cinética:

$$e_k = \frac{1}{2} m v^2 \quad [e_k] = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = \text{J}$$

- Trabajo:

$$w = F d \quad [w] = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \text{ m} = \text{J}$$

Energía

- Energía potencial:
 - Energía debida a las condiciones, posición o composición.
 - Energía asociada a las fuerzas de atracción o repulsión entre objetos.
- La energía se puede transformar de energía potencial a energía cinética.

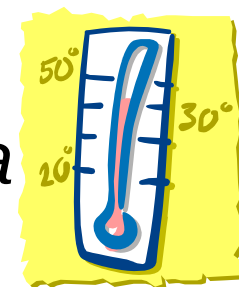
- *Todas las formas de energía se pueden convertir unas en otras*

*Ley de conservación de la energía:
“La energía total del universo permanece constante”*

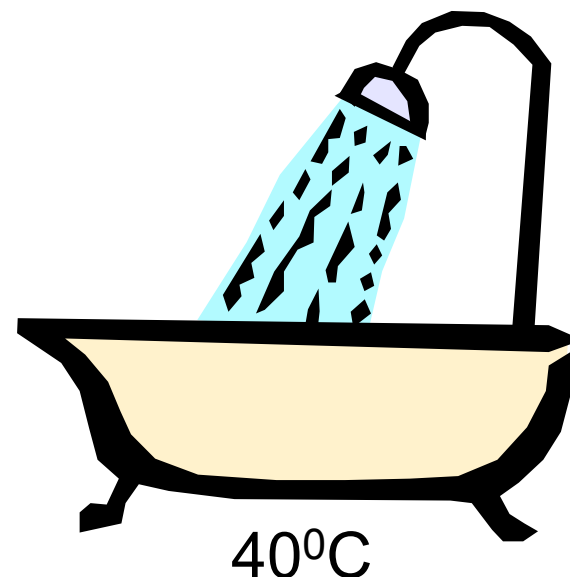
Cambios de energía en reacciones químicas

El **calor** es la transferencia de **energía térmica** entre dos cuerpos que están a temperaturas diferentes.

La **temperatura** es una medida de la energía térmica



temperatura **X** energía térmica



mayor energía térmica

Calor

Calor es la energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores como resultado de una diferencia de temperaturas.

- El calor *fluye* desde el cuerpo más caliente hasta el cuerpo más frío:
 - La temperatura puede experimentar una variación.
 - El estado de la materia puede cambiar (proceso isotérmico).

Unidades de calor

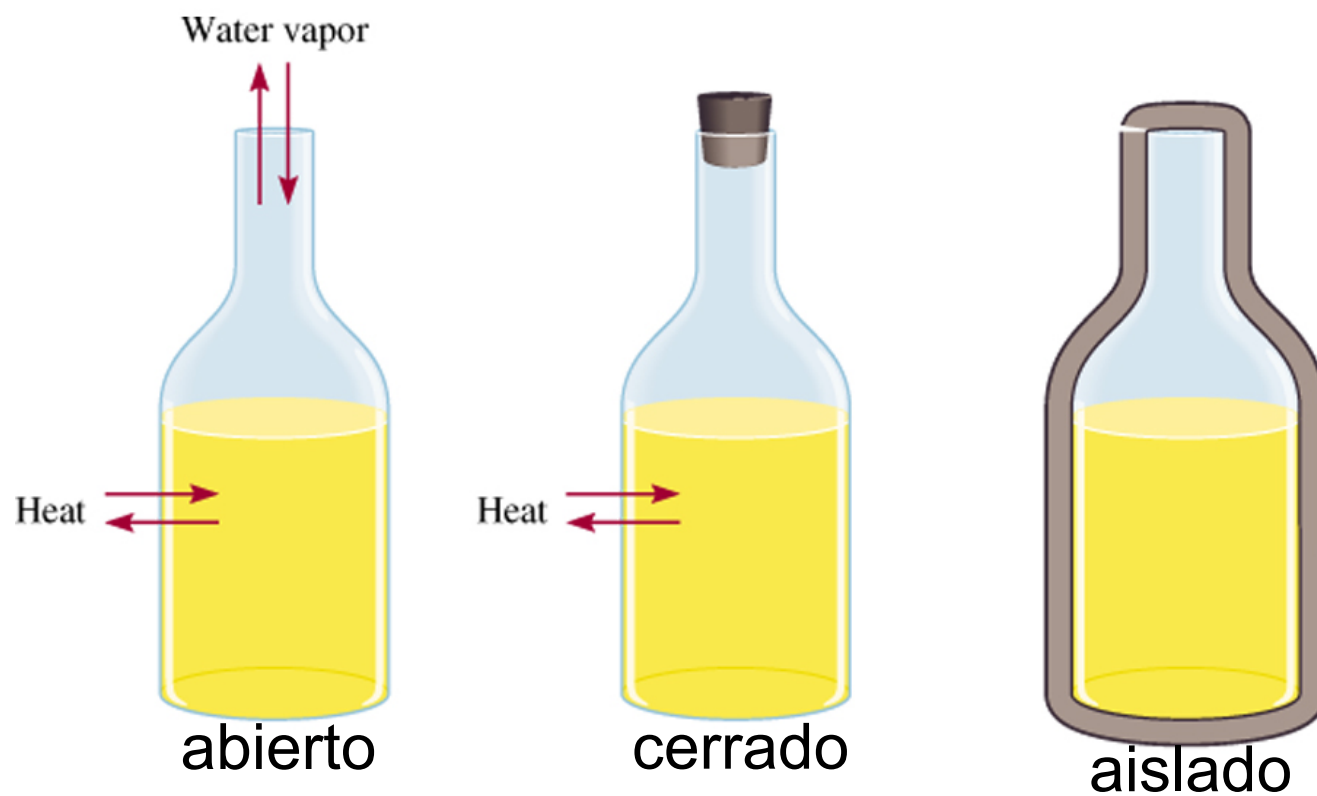
- Calorías (cal):
 - La cantidad de calor necesaria para variar un grado Celsius la temperatura de un gramo de agua.
- Julio (J):
 - unidad de energía básica para el calor en Sistema Internacional de Unidades (SI).

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

La **termoquímica** es el estudio del intercambio de calor de reacciones químicas.

En las reacciones químicas se absorbe o se libera energía.

El **sistema** es la porción específica del universo que es de interés en el estudio.

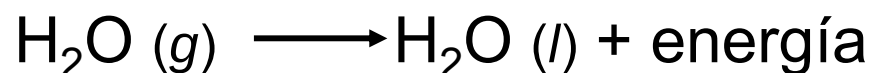
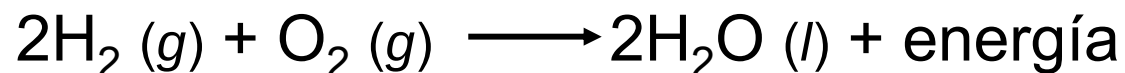


Intercambio: masa y energía

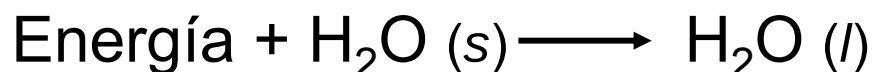
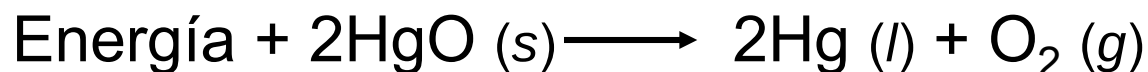
energía

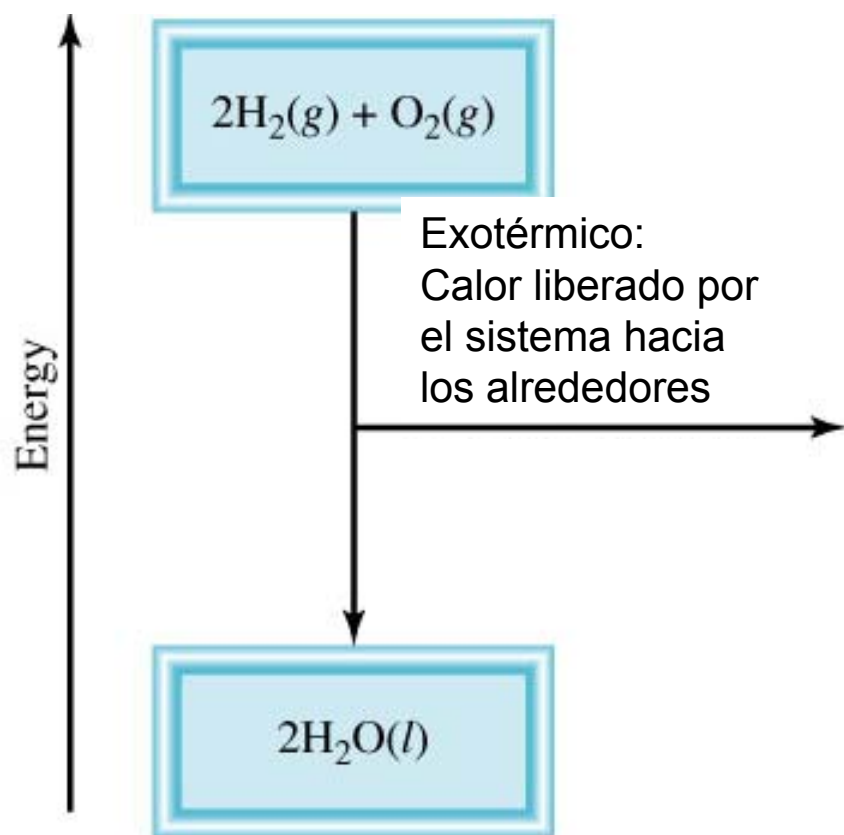
nada

Un **proceso exotérmico** es cualquier proceso que emite calor - transfiere la energía térmica del sistema al entorno o vecindad.

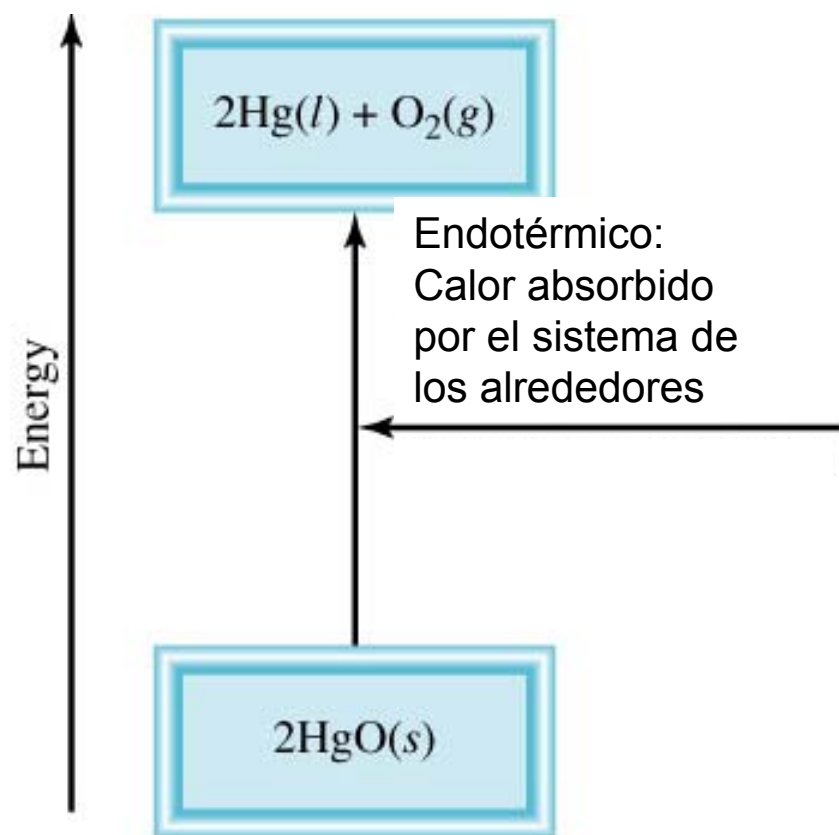


Un **proceso endotérmico** es cualquier proceso en el que el entorno tiene que suministrar calor al sistema.





Exotérmico

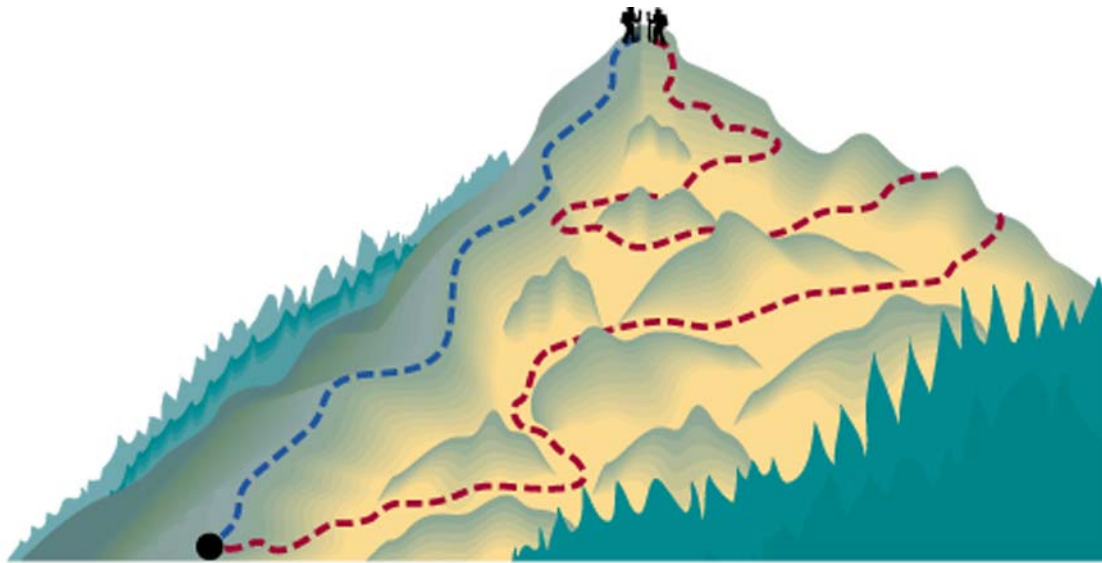


Endotérmico

La **termodinámica** es el estudio de la interconversión del calor y otras clases de energía.

Las **funciones de estado** son las propiedades que están determinadas por el estado físico del sistema, independientemente de cómo se alcanzó esa condición.

energía, presión, volumen, temperatura



La **energía potencial** del **excursionista 1** y el **excursionista 2** es la misma aun cuando ellos tomaron caminos diferentes.

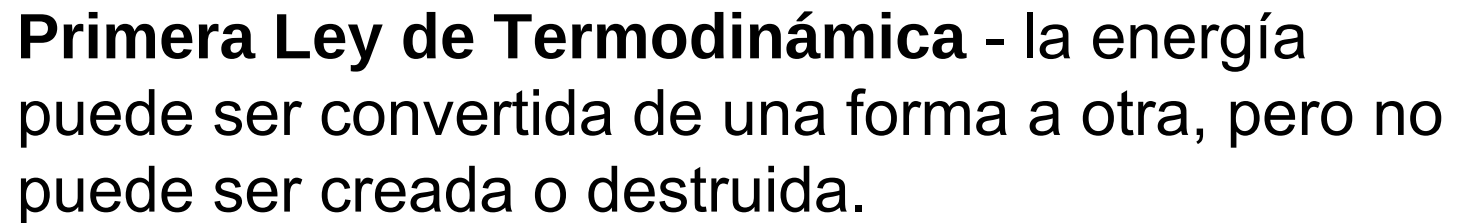
$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$$

$$\Delta P = P_{final} - P_{inicial}$$

$$\Delta V = V_{final} - V_{inicial}$$

$$\Delta T = T_{final} - T_{inicial}$$

Las funciones de estado dependen sólo de los estados inicial y final (no del camino)



O





6.3

Expresión matemática de la primera ley $\Delta E_{\text{sistema}}$

$$\Delta E = q + w$$

ΔE es el cambio en la energía interna del sistema

q es el cambio de calor entre el sistema y el entorno

w es el trabajo hecho por el sistema

$w = -P\Delta V$ cuando un gas se expande en contra de una presión externa constante

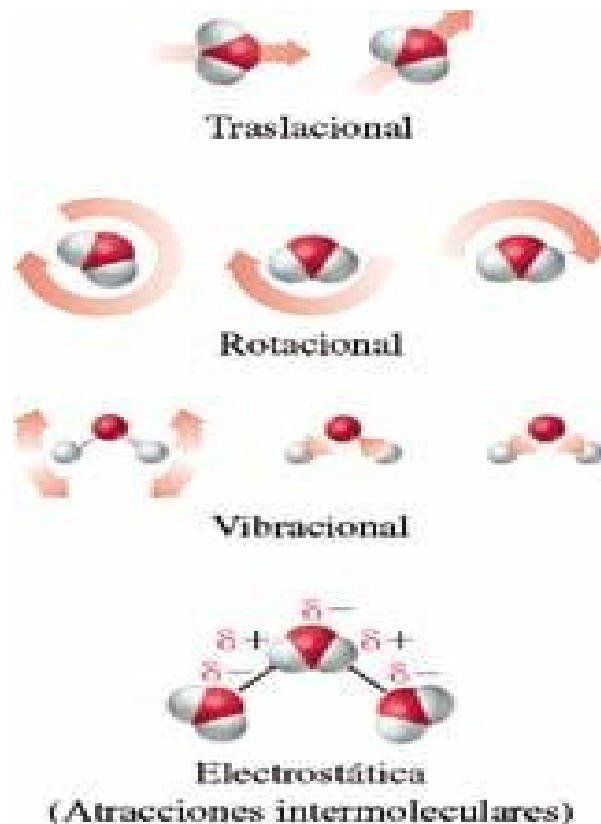
TABLE 6.1

Sign Conventions for Work and Heat

Process	Sign
Trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores	—
Trabajo realizado sobre el sistema por los alrededores	+
Calor absorbido por el sistema de los alrededores (proceso endotérmico)	+
Calor absorbido por los alrededores desde el sistema (proceso exotérmico)	—

- Energía interna, E :

- Energía total (cinética y potencial) del sistema.



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

- Un sistema *sólo* tiene energía interna:
 - Un sistema no contiene calor o trabajo.
 - Estos sólo existen durante un *cambio* del sistema.

$$\Delta E = q + w$$

Trabajo realizado sobre el sistema

$$w = F \times d$$

$$w = -P \Delta V$$

$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = F \times d = w$$

$$\Delta V > 0$$

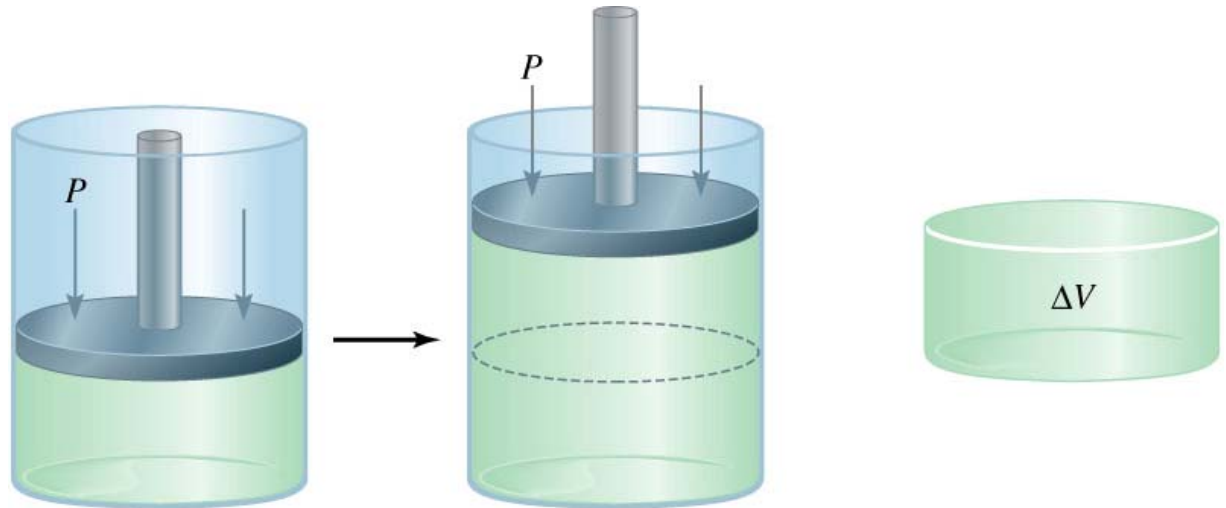
$$-P \Delta V < 0$$

$$W_{\text{sistema}} < 0$$



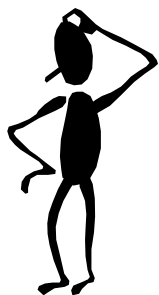
**¡El trabajo
no está en
función de
un estado!**

$$\Delta W \neq W_{\text{final}} - W_{\text{inicial}}$$



inicial

final



Una muestra de nitrógeno se expande de un volumen de 1.6 L a 5.4 L. ¿Cuál será el trabajo en Joules realizado por el gas si se expande *a)* contra el vacío *b)* contra una presión constante de 3.7 atm?

$$w = -P \Delta V$$

a) $\Delta V = 5.4 \text{ L} - 1.6 \text{ L} = 3.8 \text{ L} \quad P = 0 \text{ atm}$

$$W = -0 \text{ atm} \times 3.8 \text{ L} = 0 \text{ L} \cdot \text{atm} = 0 \text{ Joules}$$

b) $\Delta V = 5.4 \text{ L} - 1.6 \text{ L} = 3.8 \text{ L} \quad P = 3.7 \text{ atm}$

$$w = -3.7 \text{ atm} \times 3.8 \text{ L} = -14.1 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$w = -14.1 \text{ L} \cdot \text{atm} \times \frac{101.3 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} = -1430 \text{ J}$$

La química en acción: Formación de nieve

$$\Delta E = q + w$$

$$q = 0$$

$$w < 0, \Delta E < 0$$

$$\Delta E = C\Delta T$$

$$\Delta T < 0, \text{ NIEVE!}$$



Entalpia y Primera Ley de la Termodinámica

$$\Delta E = q + w$$



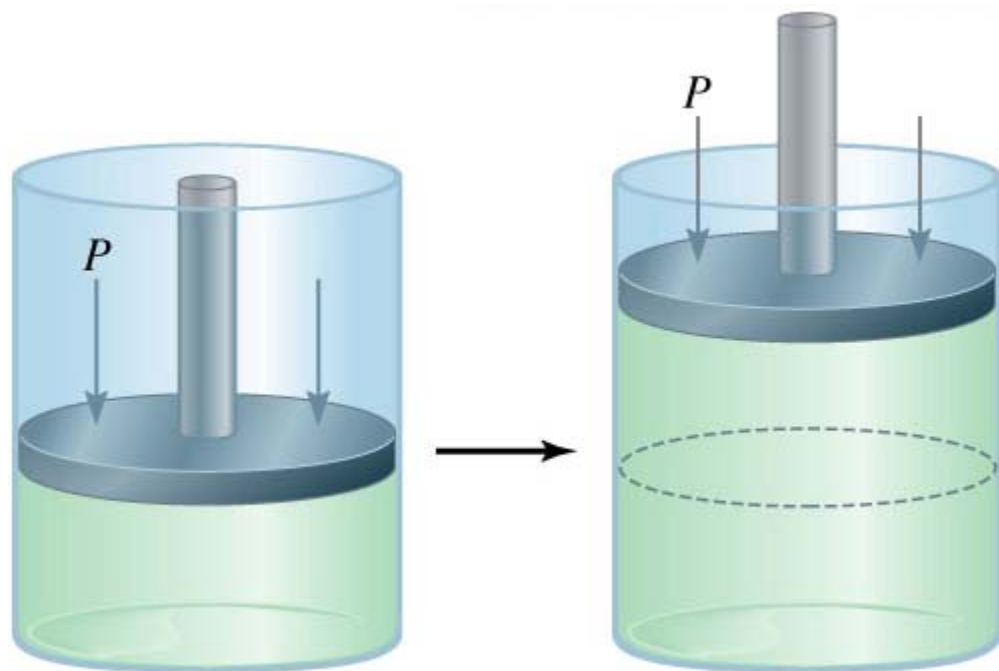
A presión constante:

$$q = \Delta H \text{ y } w = -P\Delta V$$

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

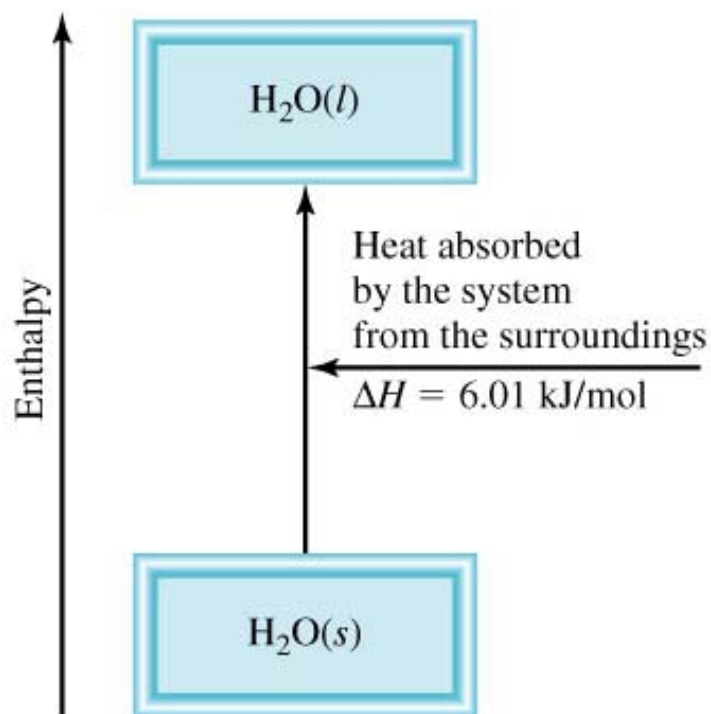
*H: entalpía
(función de estado)*



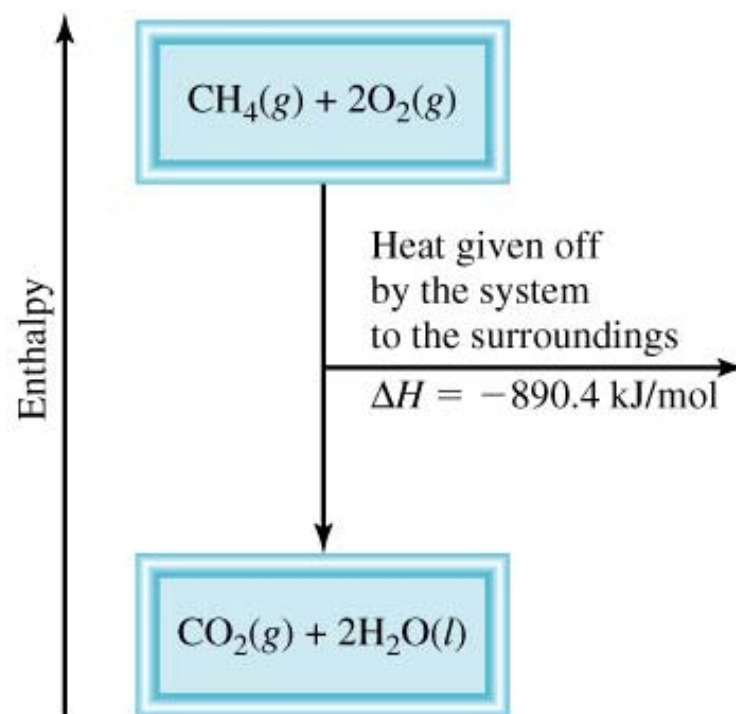
Entalpía (H) de una reacción química: cantidad de calor liberado o absorbido en condiciones de presión constante

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

ΔH = calor liberado o absorbido a presión constante

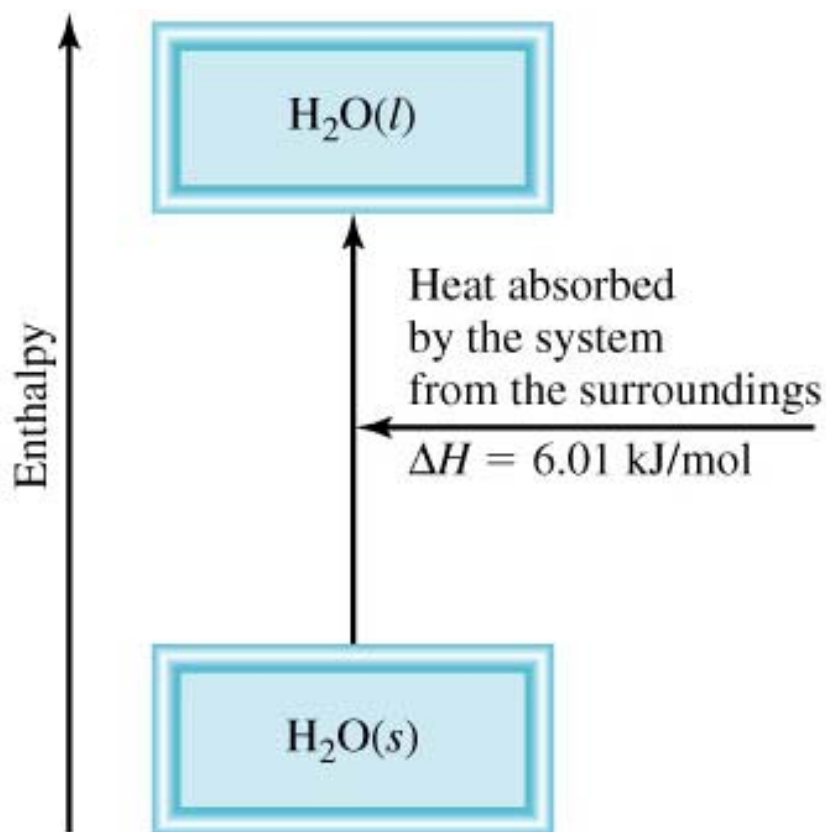


Proceso
endotérmico



Proceso
exotérmico

Ecuaciones termoquímicas



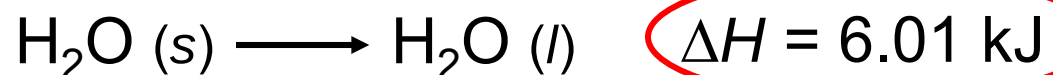
¿Es ΔH negativo o positivo?

El sistema absorbe calor

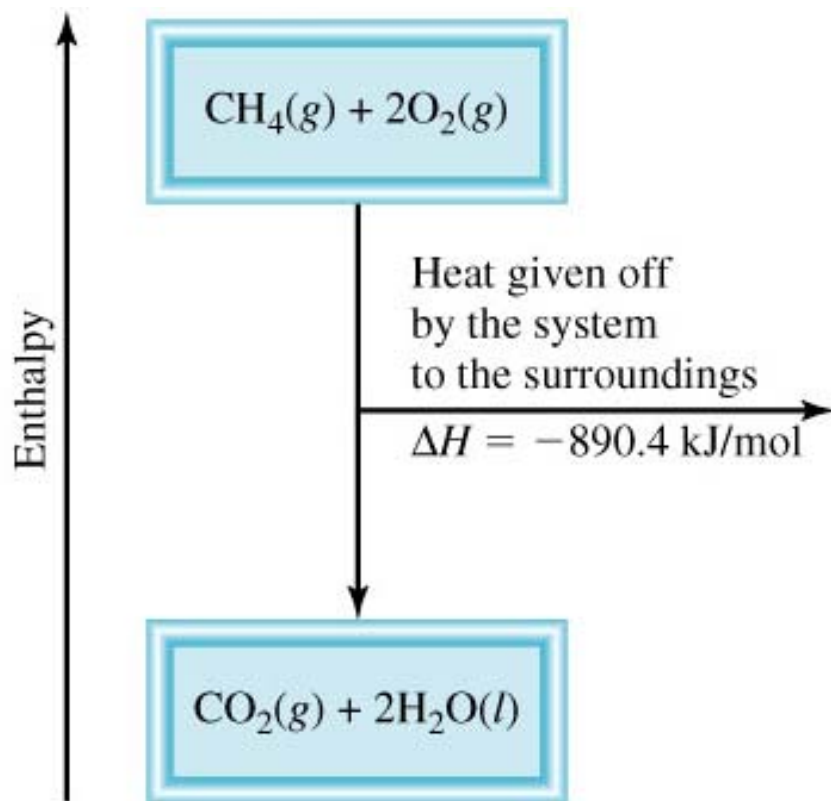
Endotérmico

$$\Delta H > 0$$

Cada mol de hielo que se funde a 0°C y 1 atm absorbe 6.01 kJ



Ecuaciones termoquímicas



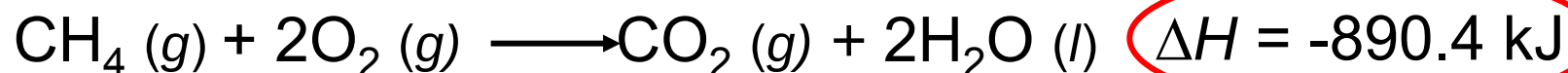
¿Es ΔH Negativo o positivo?

El sistema emite el calor

Exotérmico

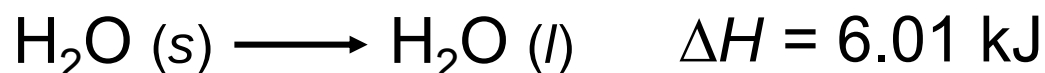
$$\Delta H < 0$$

Para cada mol de metano que se quema a 25°C y 1 atm se liberan -890.4 KJ



Ecuaciones termoquímicas

- Los coeficientes **estequiométricos** siempre se refieren al número de moles de una sustancia



- Si se invierte una reacción, el signo de ΔH también se invierte

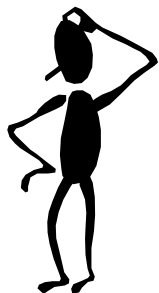
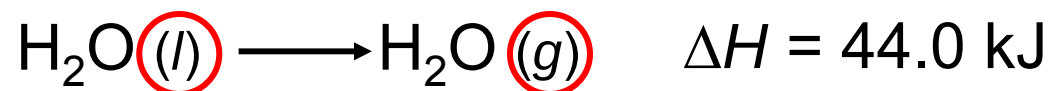
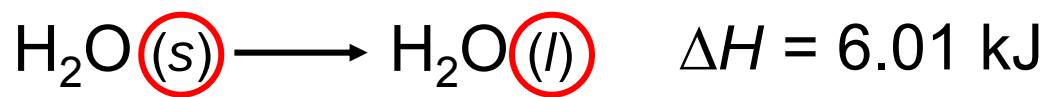


- Si se multiplican ambos lados de la ecuación por un factor, entonces ΔH deben multiplicarse por el mismo factor.



Ecuaciones termoquímicas

- Los estados físicos de todos los reactivos y productos deben ser especificados en ecuaciones termoquímicas.

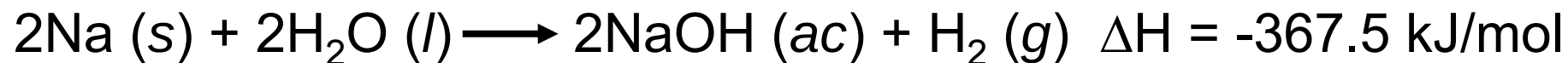


¿Cuánto calor se libera al quemar 266 g de fósforo blanco (P_4) en el aire?



$$266 \text{ g } \cancel{\text{P}_4} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{P}_4}}{123.9 \text{ g } \cancel{\text{P}_4}} \times \frac{3013 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{P}_4}} = 6470 \text{ kJ}$$

Comparación entre ΔH y ΔE

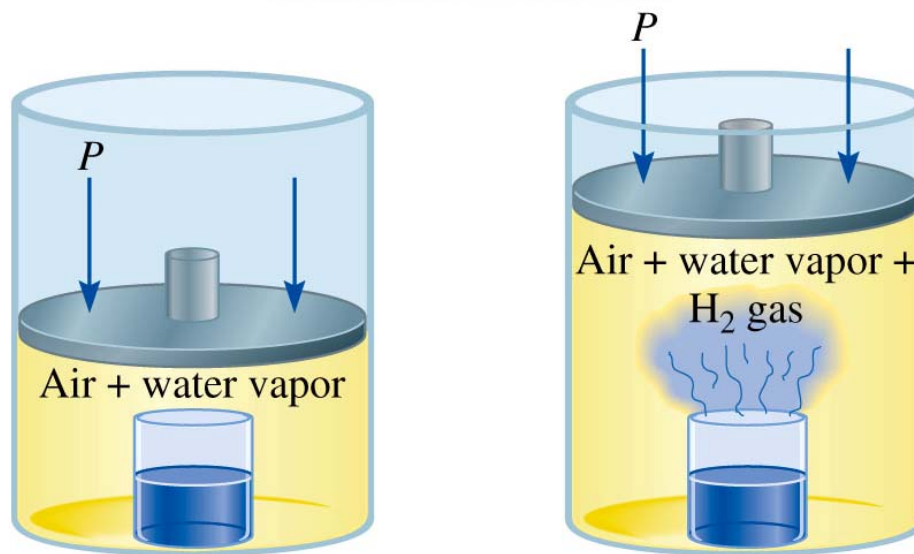


$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V \quad \text{A } 25^\circ\text{C, } 1 \text{ mol H}_2 = 24.5 \text{ L a } 1 \text{ atm}$$

$$P\Delta V = 1 \text{ atm} \times 24.5 \text{ L} = 2.5 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

$$\Delta E = -367.5 \text{ kJ/mol} - 2.5 \text{ kJ/mol} = -370.0 \text{ kJ/mol}$$



Parte de la energía interna liberada se usa para realizar el trabajo de expansión del gas

El **calor específico (s)** de una sustancia es la cantidad de calor (q) requerido para elevar la temperatura de **un gramo** de la sustancia en **un grado Celsius** ($\text{J/g } ^\circ\text{C}$) **propiedad intensiva**

La **capacidad calorífica (C)** de una sustancia es la cantidad de calor (q) requerido para elevar la temperatura de **una masa dada (m)** de sustancia en **un grado Celsius** ($\text{J/}^\circ\text{C}$) **propiedad extensiva**

TABLE 6.2

The Specific Heats
of Some Common
Substances

Substance	Specific Heat ($\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$)
Al	0.900
Au	0.129
C (graphite)	0.720
C (diamond)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H ₂ O	4.184
C ₂ H ₅ OH (ethanol)	2.46

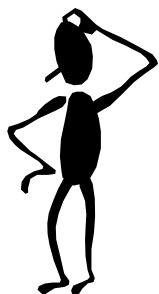
$$C = m \times s$$

Calor (q) absorbido o liberado:

$$q = m \times s \times \Delta t$$

$$q = C \times \Delta t$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$



¿Cuánto calor es emitido cuando se enfría una barra de hierro de 869 g desde 94°C hasta 5°C?

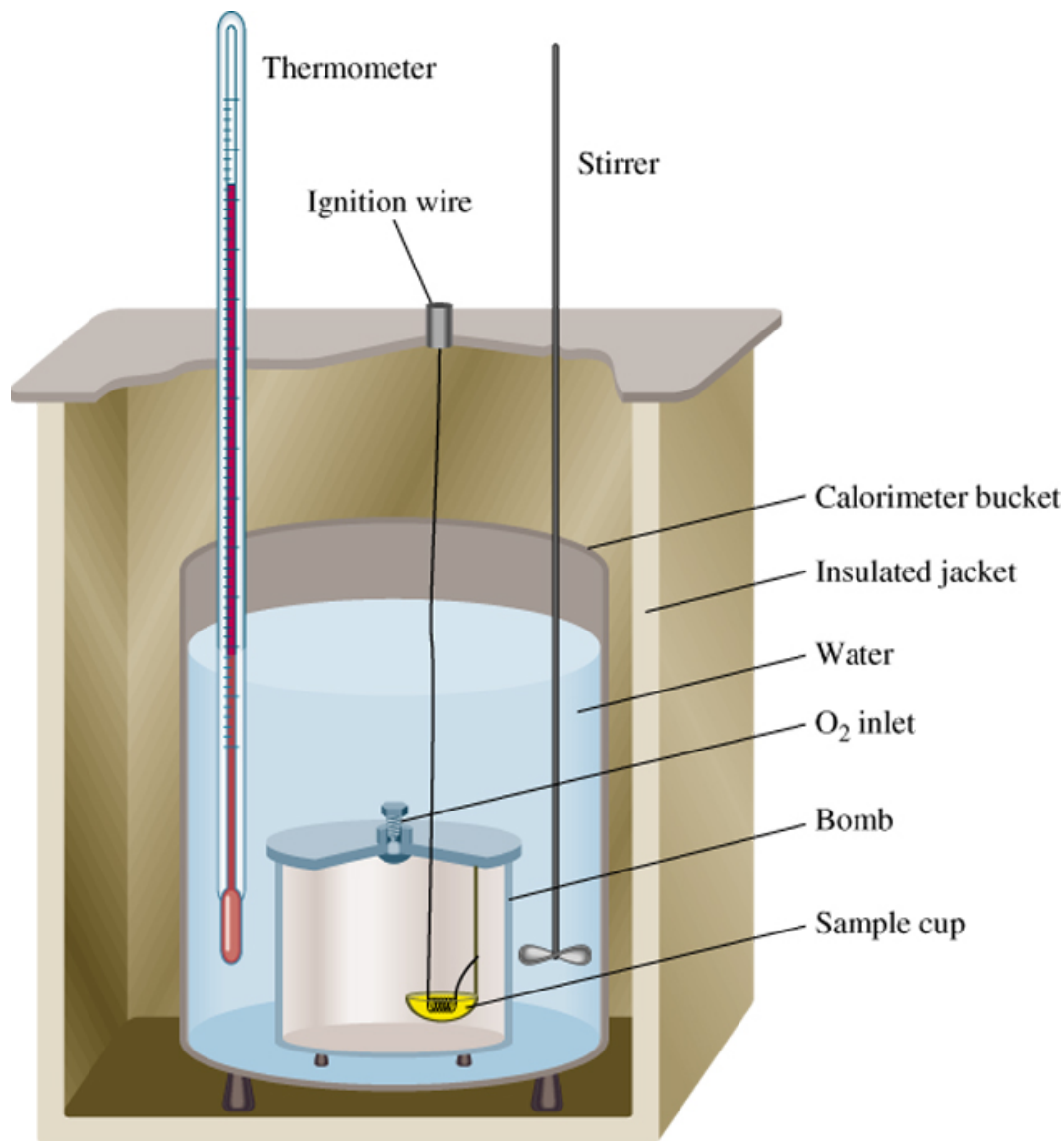
Capacidad calorífica C de Fe = 0.444 J/g · °C

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}} = 5^{\circ}\text{C} - 94^{\circ}\text{C} = -89^{\circ}\text{C}$$

$$q = mc\Delta t = 869 \cancel{\text{g}} \times 0.444 \cancel{\text{J/g}} \cdot \cancel{^{\circ}\text{C}} \times -89\cancel{^{\circ}\text{C}} = -34,000 \text{ J}$$



Calorímetro a volumen constante



$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{rxn}}$$

$$q_{\text{sistema}} = 0$$

$$q_{\text{rxn}} = - (q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}})$$

$$q_{\text{agua}} = m \times s \times \Delta t$$

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{bomba}} \times \Delta t$$

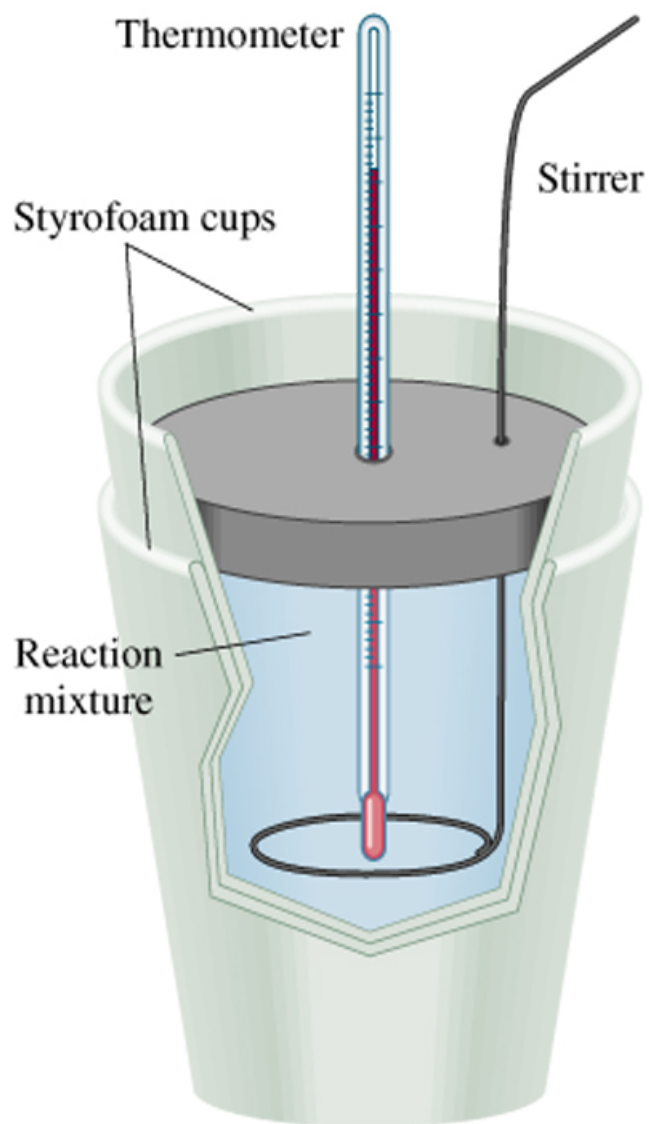
Reacción a V constante

$$\Delta H \neq q_{\text{rxn}}$$

$$\Delta H \sim q_{\text{rxn}}$$

¡No entra ni sale nada de calor!

Calorímetro a presión constante



$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}}$$

$$q_{\text{sistema}} = 0$$

$$q_{\text{rxn}} = - (q_{\text{agua}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{agua}} = m \times s \times \Delta t$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \times \Delta t$$

Reacción a P constante

$$\Delta H = q_{\text{rxn}}$$

¡No sale ni entra nada de calor!

Ejemplo:

Determinación de un calor de reacción a partir de datos de una bomba calorimétrica.

La combustión de 1,010 g de sacarosa, en una bomba calorimétrica, hace que la temperatura se eleve de 24,92 a 28,33°C. La capacidad calorífica del conjunto del calorímetro es 4,90 kJ/°C.

¿Cuál es el calor de combustión de la sacarosa, expresado en kilojulios por mol de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

Calcule q_{calorim} :

$$q_{\text{calorim}} = C\Delta T = (4,90 \text{ kJ/}^{\circ}\text{C})(28,33-24,92)^{\circ}\text{C} = (4,90)(3,41)\text{kJ} \\ = 16,7 \text{ kJ}$$

Calcule q_r :

$$q_r = -q_{\text{calorim}} = -16,7 \text{ kJ } \textit{por 1,010 g}$$

Calcule q_r en las unidades requeridas:

$$q_r = -q_{\text{calorim}} = \frac{-16,7 \text{ kJ}}{1,010 \text{ g}} = -16,5 \text{ kJ/g}$$

$$\begin{aligned} q_r &= -16,5 \text{ kJ/g} \frac{343,3 \text{ g}}{1,00 \text{ mol}} \\ &= -5,65 \text{ } \uparrow \text{ } 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

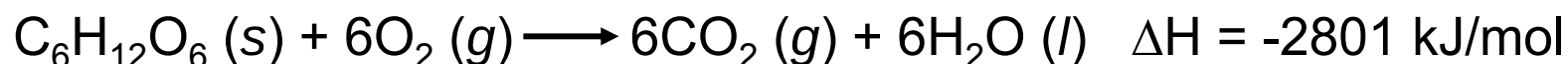
TABLE 6.3**Heats of Some Typical Reactions Measured at Constant Pressure**

Type of Reaction	Example	ΔH (kJ/mol)
Heat of neutralization	$\text{HCl}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	-56.2
Heat of ionization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	56.2
Heat of fusion	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	6.01
Heat of vaporization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$	44.0*
Heat of reaction	$\text{MgCl}_2(s) + 2\text{Na}(l) \longrightarrow 2\text{NaCl}(s) + \text{Mg}(s)$	-180.2

*Measured at 25°C. At 100°C, the value is 40.79 kJ.

La química en acción

Valores energéticos de productos alimenticios y otras sustancias

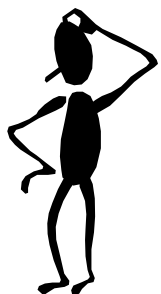


$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ Kcal} = 1000 \text{ cal} = 4184 \text{ J}$$

Sustancia	$\Delta H_{\text{combustión}}$ (kJ/g)
Manzana	-2
Carne	-8
Cerveza	-1.5
Gasolina	-34

Nutrition Facts	
Serving Size 6 cookies (28g)	
Servings Per Container about 11	
Amount Per Serving	
Calories 120	Calories from Fat 30
% Daily Value*	
Total Fat 4g	6%
Saturated Fat 0.5g	4%
Polyunsaturated Fat 0g	
Monounsaturated Fat 1g	
Cholesterol 5mg	2%
Sodium 105mg	4%
Total Carbohydrate 20g	7%
Dietary Fiber Less than 1gram	2%
Sugars 7g	
Protein 2g	



No hay ningún modo de medir el valor absoluto de la entalpía de una sustancia
Se debe establecer una referencia

Se establece una escala arbitraria con la **entalpía estándar de formación** (ΔH_f^0) como punto de referencia para todas las expresiones de entalpía.

Entalpía estándar de formación (ΔH^0) es el cambio de calor que ocurre cuando se forma **un mol** de cualquier compuesto a partir de sus **elementos** puros a una presión de 1 atm.

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es igual a cero.

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C, grafito}) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_3) = 142 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C, diamante}) = 1.90 \text{ kJ/mol}$$

Estado estándar de una sustancia a T :

- Sólido o Líquido : sustancia pura a T y 1 bar.
- Gas : gas ideal a T y 1 bar.
- Disoluciones Ideales (Sólidas o líquidas) : sólidos o líquidos puros a la T y P de la disolución.
- Disoluciones Diluidas Ideales :
 - Disolvente: sólido o líquido puro a T y P de la disolución.
 - Solute: sustancia a la T y P de la disolución, cuyas propiedades son extrapoladas de las del soluto en disoluciones muy diluidas
- Disoluciones Reales :
 - Convenio de las Disoluciones Ideales.
 - Convenio de las Disoluciones Diluidas Ideales

Estado de referencia de una sustancia a T :

La forma más estable de un elemento a T y $P=1\text{ bar}$

TABLE 6.4

Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O ₄ (g)	9.66
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O(g)	81.56
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-271.6	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	ZnO(s)	-348.0
H ₂ O(l)	-285.8		

La **entalpía estándar de reacción** $(\Delta H^0)_{\text{rxn}}$ es la entalpía de una reacción a 25°C y 1 atm.



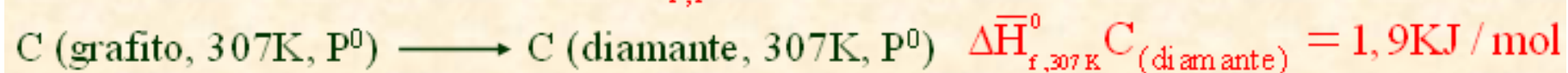
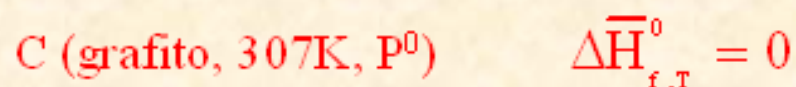
$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = [c\Delta H^0_f(\text{C}) + d\Delta H^0_f(\text{D})] - [a\Delta H^0_f(\text{A}) + b\Delta H^0_f(\text{B})]$$

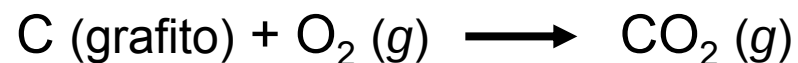
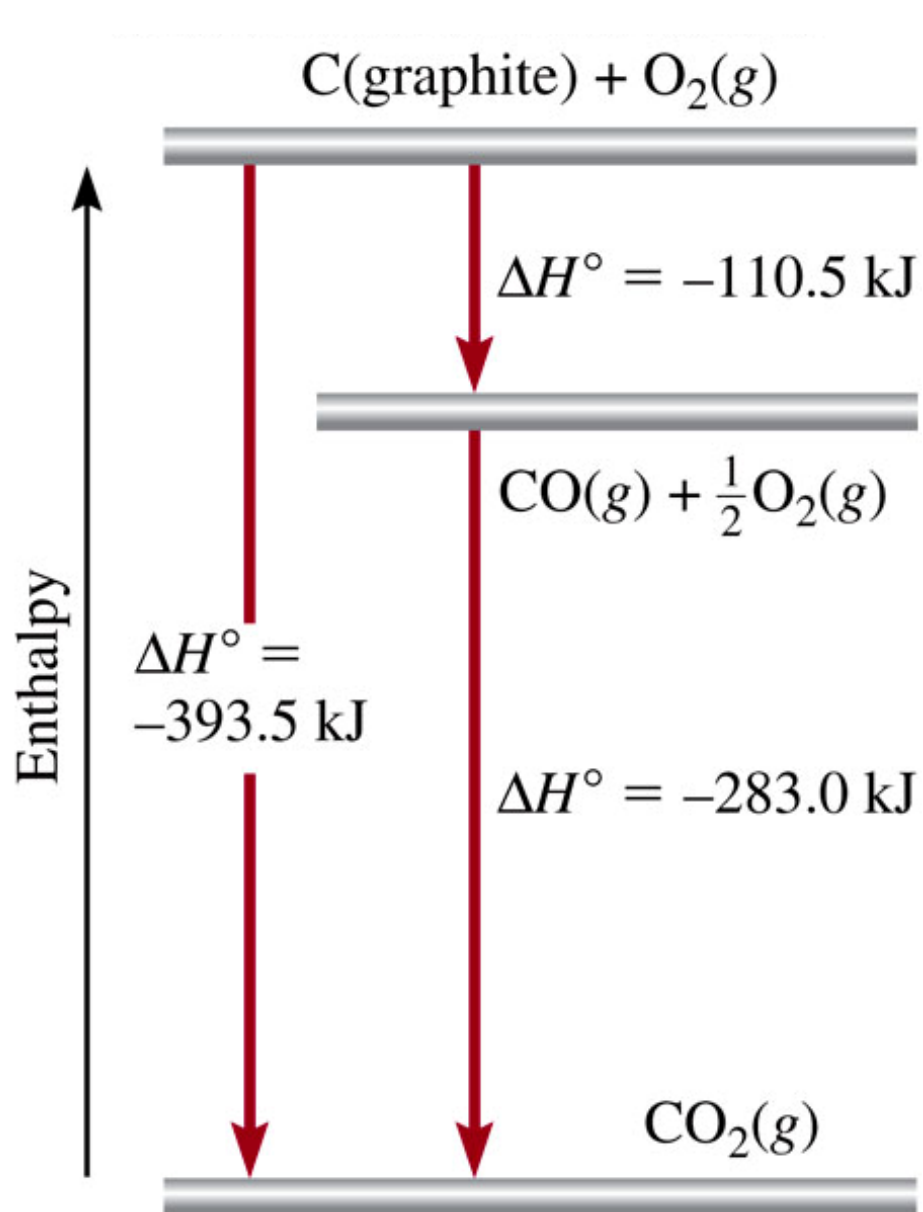
$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = \Sigma n\Delta H^0_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H^0_f(\text{reactivos})$$

Ley de Hess: Cuando los reactivos son convertidos a productos, el cambio de entalpía es el mismo si la reacción ocurre en un paso o en una serie de pasos.

(La entalpía es una función de estado. No importa el camino tomado, solamente los estados inicial y final.)

Entalpia normal de formación a T: El cambio de H en la reacción de formación de 1mol de sustancia en su estado normal a T, a partir de los elementos que la constituyen en su forma de referencia a T



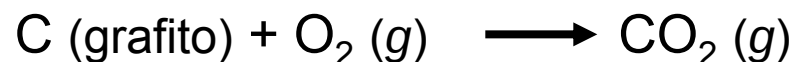
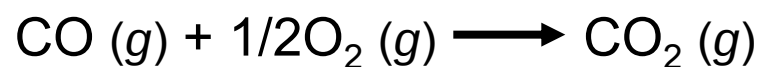
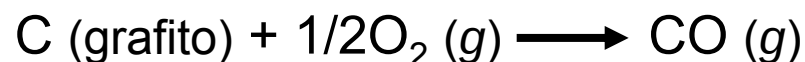


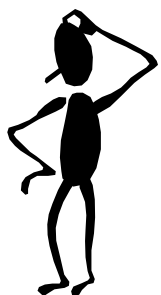
$$\Delta H_{\text{reaccion}}^0 = \Delta H_f(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H_f(\text{C grafito}) - \Delta H_f(\text{O}_2(\text{g}))$$

Pero $\Delta H_f(\text{C grafito}) = 0$

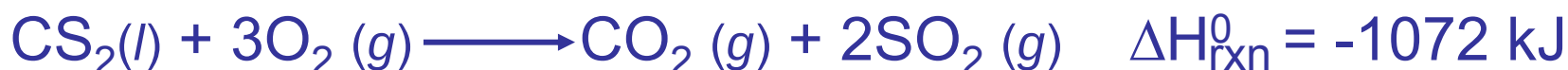
$$\Delta H_f(\text{O}_2(\text{g})) = 0$$

$$\Delta H_{\text{reaccion}}^0 = \Delta H_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$





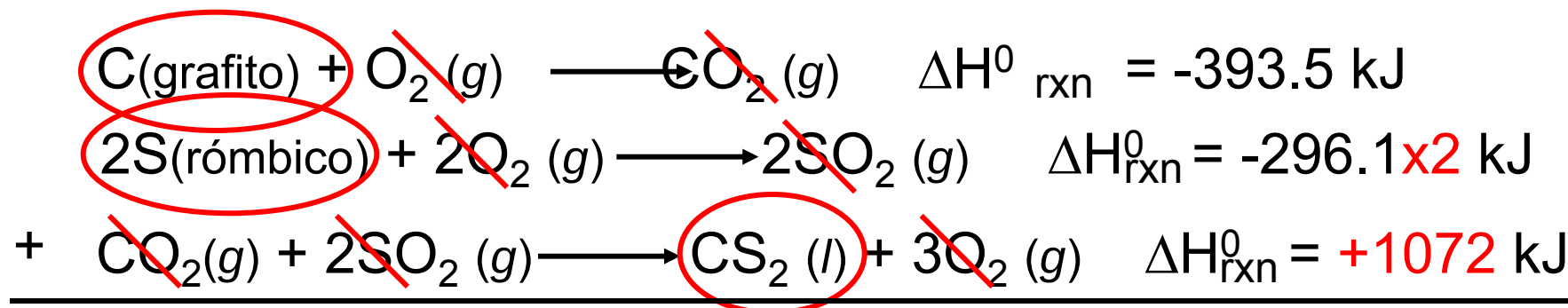
Calcule la entalpía estándar de formación de $\text{CS}_2(l)$ a partir de las siguientes reacciones



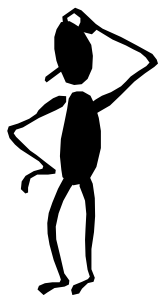
1. Escribir la reacción de formación para CS_2



2. Sumar las tres ecuaciones algebraicamente.



$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = -393.5 + (2 \times -296.1) + 1072 = 86.3 \text{ kJ}$$



El benceno (C_6H_6) se quema en presencia de aire para producir el dióxido de carbono y el agua líquida. ¿Cuánto calor se libera por cada mol de benceno quemado? La entalpía estándar de formación del benceno es 49.04 kJ/mol.



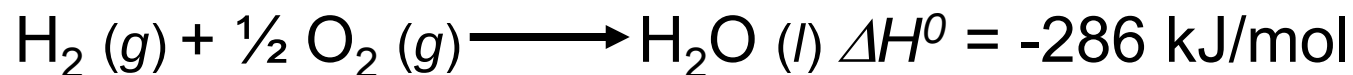
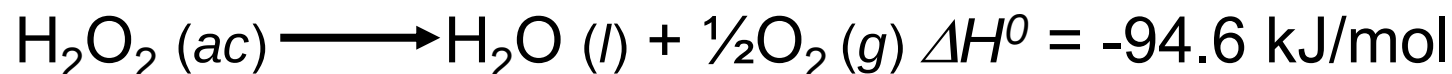
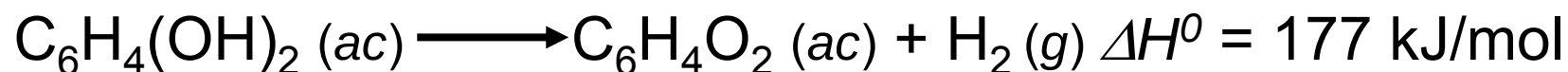
$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \Sigma n \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \Sigma m \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = [12 \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) + 6 \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O})] - [2 \Delta H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_6)]$$

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

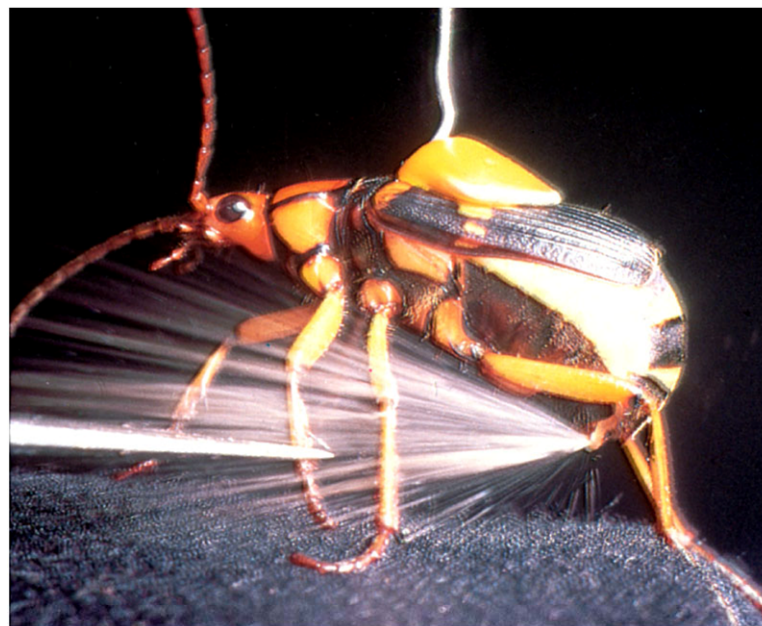
$$\frac{-5946 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -2973 \text{ kJ/mol C}_6\text{H}_6$$

La química en acción: Cómo se defiende el escarabajo

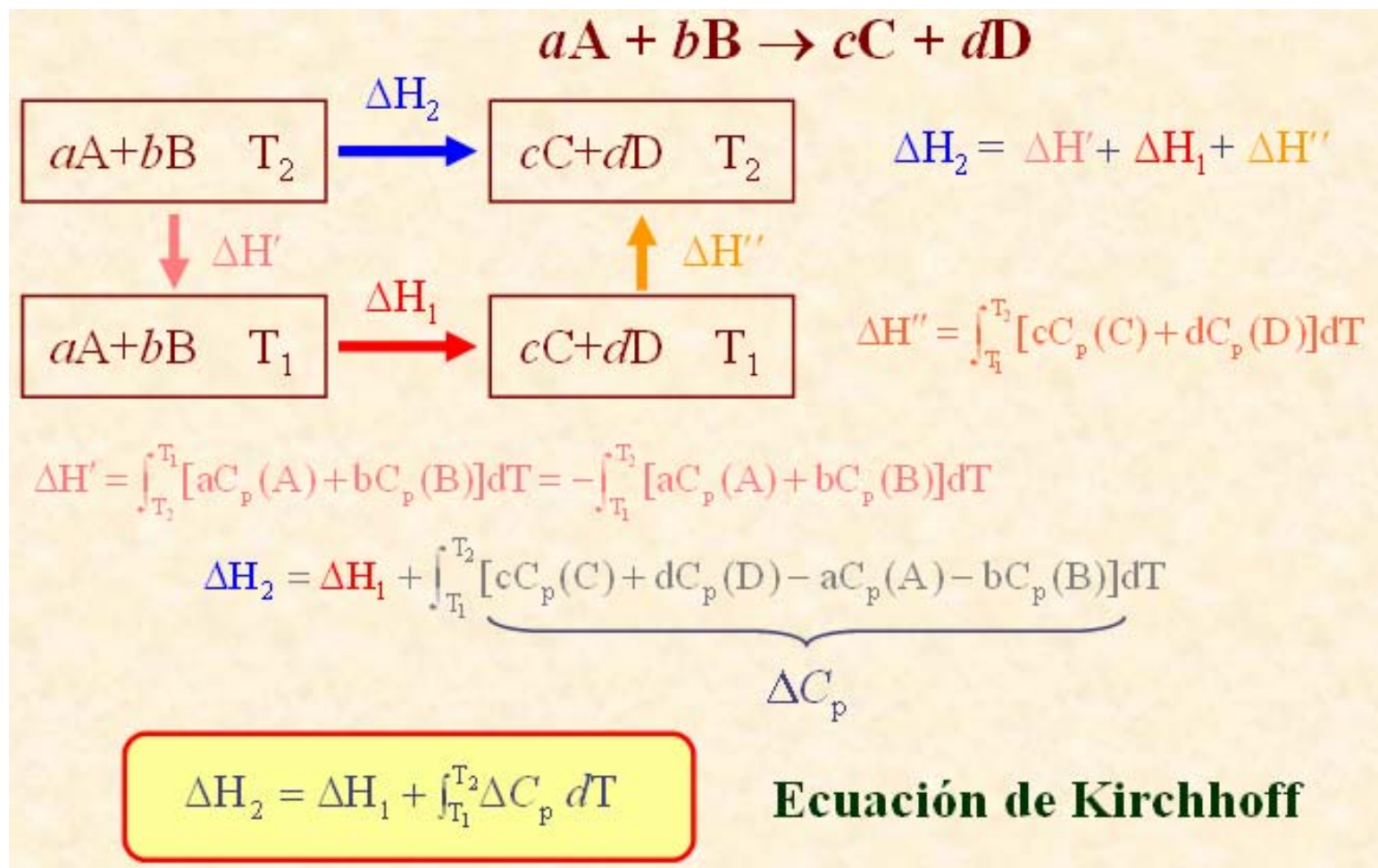


$$\Delta H^0 = 177 - 94.6 - 286 = -204 \text{ kJ/mol}$$

¡Exotérmico!



Efecto de la temperatura en la entalpía de reacción



La **entalpía de disolución** (ΔH_{soln}) es el calor generado o absorbido cuando un mol de soluto se disuelve en una cierta cantidad de solvente.

$$\Delta H_{\text{soln}} = H_{\text{soln}} - H_{\text{componentes}}$$

TABLE 6.5

**Heats of Solution of
Some Ionic Compounds**

Compound	ΔH_{soln} (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

¿Qué sustancia(s) podría(n) usarse para fundir el hielo?

¿Qué sustancia(s) podría(n) usarse para enfriar?

Proceso de disolución para el NaCl

