

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

V.1 ECUACIONES TERMOQUÍMICAS: EL CALOR DE REACCIÓN. ESTADOS DE REFERENCIA.

La **Termodinámica** es una rama de la física que *estudia los procesos en los que interviene el flujo de calor y otras formas de energía* (Pérez, 2000). El **calor** o energía térmica *es la suma de la energía cinética de todas las moléculas*, cuyo resultado es la ganancia o pérdida de energía interna; el calor es simplemente otra forma de energía que puede medirse solo en función del efecto que produce. Los estudios realizados a los cambios ocasionados por el movimiento de calor dio lugar al principio conocido como la **Primera Ley de la Termodinámica** que dice "*la energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma*"

En ciertas condiciones y características esta Ley tiene como expresión matemática:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

Donde:

ΔE = cambio de energía interna del sistema

ΔQ = calor intercambiado entre un sistema y su alrededor

ΔW = trabajo efectuado por o sobre el sistema

Para el estudio del calor y la forma en que fluye de un cuerpo a otro, se necesita definir un **sistema** termodinámico, el cual *es una cantidad de materia separada por límites reales o imaginarios*. Las variaciones energéticas que se presentan en un sistema permite clasificarlo de la siguiente manera:

Sistema abierto, se intercambia materia y energía con el exterior.

Sistema cerrado, no se intercambia materia,

Sistema aislado, no permite intercambio de materia ni energía con su alrededor. En este tipo de sistema, se desarrolló el término de entropía, S , y determina el grado de desorden o aleatoriedad molecular, atómico o iónico de un sistema, demostrándose que en cualquier cambio espontáneo de energía la entropía del sistema se incrementa. Este principio, se conoce como la **Segunda Ley de la Termodinámica**.

Las condiciones de un sistema se definen mediante **propiedades de estado**, como son, la temperatura, la presión y el volumen. Estas se relacionan de manera importante y su valor se determina por el estado del propio sistema, conociéndose como **funciones de estado**. Las variaciones de dichas funciones sólo dependen de los estados inicial y final del sistema (Mariano, 2009).

Los conceptos mencionados anteriormente, tienen gran importancia para los químicos, ya que en sistemas abiertos en los que se efectúa una reacción química determinada, se manifiestan intercambios energéticos en forma de calor, los cuales se realizan en el laboratorio o en la industria frecuentemente a *presión atmosférica constante*.

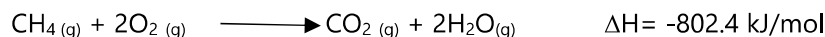
TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

La **Termoquímica** estudia el calor liberado o absorbido por los cambios físicos y químicos, en el transcurso de una reacción química. Estos cambios que se realizan en una reacción química se han relacionado con una propiedad conocida como **entalpía, H** , la cual depende sólo del estado inicial y final del sistema, es decir, es una función de estado. Cada sustancia pura tiene asociada una entalpía, la cual también se llama contenido calórico.

Un conjunto de reactivos dados, por consiguiente, tiene una entalpía total definida, **$H_{\text{reactivos}}$** . El conjunto correspondiente de productos también tiene una entalpía total definida, **$H_{\text{productos}}$** . El calor de reacción es la diferencia entre estas entalpías y por consiguiente se le asigna el símbolo ΔH . La letra griega delta mayúscula, Δ , se utiliza para indicar diferencia:

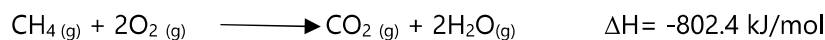
$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \quad (2)$$

Las **ecuaciones termoquímicas** muestran tanto los cambios de entalpía como las relaciones de masa, la fusión del hielo y la combustión del metano son ejemplos de ecuaciones termoquímicas.

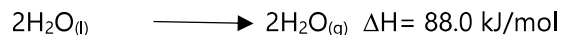


Es esencial especificar una ecuación balanceada cuando se alude al cambio de entalpía de una reacción. La siguiente guía es de utilidad para escribir e interpretar las ecuaciones termoquímicas:

1. Cuando se escriben ecuaciones termoquímicas, se debe especificar siempre los estados físicos de todos los reactivos y productos, debido a que esto ayuda a determinar los cambios reales de entalpía. Por ejemplo, en la ecuación de la combustión de metano, si se muestra el vapor de agua y no el agua líquida como producto,



el cambio de entalpía sería de -802.4 kJ y no -890.4 kJ debido a que necesitamos 88.0 kJ para convertir 2 moles de agua líquida en vapor de agua; es decir,



2. Si se multiplica ambos lados de una ecuación termoquímica por un factor **n** , entonces ΔH también debe cambiar por el mismo factor.

3. Cuando se invierte una ecuación, se cambia los papeles de reactivos y productos. Como consecuencia, la magnitud de ΔH para la ecuación se mantiene igual, pero cambia el signo. Por ejemplo, si una reacción consume energía térmica de sus alrededores (es decir, es endotérmica), entonces la reacción inversa debe liberar energía térmica hacia sus alrededores (es decir, debe ser exotérmica).

Calor de reacción

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

El calor o entalpía de una reacción química, ΔH°_R , es el calor ganado o perdido al realizarse una reacción química, con unidades de *kcal*, *cal*, *kJ*, *BTU*, etc. La entalpía de una reacción puede ser positiva o negativa, según el proceso. Para un proceso endotérmico (el sistema absorbe calor de los alrededores), ΔH (+) es positivo (es decir, $\Delta H > 0$). Para un proceso exotérmico (el sistema libera calor hacia los alrededores), ΔH (-) es negativo (es decir, $\Delta H < 0$) (Mortimer, 1983).

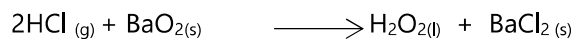
La primera ley de la termoquímica establece que el calor estándar total involucrado en una reacción química, ΔH°_R , es igual a la suma de los calores estándar de formación de los productos, menos la suma de los calores estándar de formación de los reactivos.

$$\Delta H^\circ_R = \sum n \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum m \Delta H^\circ_f \text{ reactivos} \quad (3)$$

donde m y n representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y $\sum$ (sigma) significa "la suma de".

Ejemplo:

A partir de los calores estándar de formación de las sustancias que participan en el proceso cuya ecuación química es:



Calores estándar de formación

$$\Delta H^\circ_f \text{HCl}_{(g)} = -22.1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{2(l)} = -44.8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{BaO}_{2(s)} = -150.5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{BaCl}_{2(s)} = -205.56 \text{ Kcal/mol}$$

Calcular el calor de la reacción e indica si se absorbe o libera al realizarse.

Solución

$$\text{Si } \Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ reactivos}$$

Se multiplican los calores estándar de formación de cada sustancia por su respectivo coeficiente estequiométrico y simplificando se tiene:

$$\Delta H^\circ_R = [\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{2(l)} + \Delta H^\circ_f \text{BaCl}_{2(s)}] - [2\Delta H^\circ_f \text{HCl}_{(g)} + \Delta H^\circ_f \text{BaO}_{2(s)}]$$

$$\Delta H^\circ_R = [1 \text{ mol}(-44.8 \text{ Kcal/mol}) + 1 \text{ mol}(-205.56 \text{ Kcal/mol})] - [2 \text{ mol}(-22.1 \text{ Kcal/mol}) + 1 \text{ mol}(-150.5 \text{ Kcal/mol})]$$

$$\Delta H^\circ_R = -55.1 \text{ Kcal}$$

Convencionalmente, cuando el calor de reacción es **negativo** se considera a la reacción **exotérmica**, es decir que desprende calor al llevarse a cabo.