

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

V.5 LA CAPACIDAD TÉRMICA ESPECÍFICA Y EL CALOR DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

La capacidad calorífica, C , de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de determinada cantidad de la sustancia. Sus unidades son J/°C.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (6)$$

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} \quad (7)$$

El calor específico, C_e , de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia, sus unidades son J/g °C. El calor específico es una propiedad intensiva, en tanto que la capacidad calorífica es una propiedad extensiva. La relación entre capacidad calorífica y calor específico de una sustancia es:

$$C_e = \frac{C}{m} \quad (8)$$

donde m es la masa de la sustancia en gramos

Sustituyendo C , en C_e se tiene

$$C_e = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}$$

Por lo tanto:

$$Q = m C_e \Delta T \quad (9)$$

El C_e es como una inercia térmica, ya que representa la resistencia que una sustancia opone a los cambios de temperatura, por lo tanto, está en función de la temperatura y la presión.

La convención para el signo de **Q** es igual que para el cambio de entalpía; Q es positivo para procesos endotérmicos, y negativo para procesos exotérmicos.

La dependencia del calor de reacción ΔQ con la temperatura, donde $\Delta Q = \Delta H$ o ΔE , está dada por:

$$\Delta Q = \int_{T_i}^{T_f} C_i dT \quad (10)$$

Donde ΔC_i representa la suma de las capacidades caloríficas, C_i , denota C_v (capacidad calorífica a volumen constante) o C_p (capacidad calorífica a presión constante)

Ejemplo:

Una muestra de 466 g de agua se calienta desde 8.50 °C hasta 74.60 °C. Calcule la cantidad de calor (en kilojulios) absorbido por el agua.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Solución

Se conoce la cantidad de agua y su calor específico. Con esta información y la elevación de la temperatura, se puede calcular la cantidad de calor absorbido, Q .

$$\begin{aligned} Q &= m C_e \Delta T \\ &= (466 \text{ g}) (4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})(74.6^\circ\text{C}-8.5^\circ\text{C}) \\ &= 1.29 \times 10^5 \text{ J} \\ &= 129 \text{ KJ} \end{aligned}$$

El calor de combustión por lo general se mide colocando una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, llamado bomba calorimétrica a volumen constante, que se llena con oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua, como se muestra en la figura V.2. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción de combustión se calcula con exactitud registrando el aumento en la temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se dice que la bomba calorimétrica y el agua en la cual se sumerge constituyen un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, el cambio de calor del sistema ($\Delta Q_{\text{sistema}}$) debe ser cero y se puede escribir:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{sis}} &= \Delta Q_{\text{reac}} + \Delta Q_{\text{cal}} \quad (11) \\ &= 0 \end{aligned}$$

donde ΔQ_{cal} y Q_{reac} son los cambios de calor del calorímetro y la reacción, respectivamente. Así,

$$\Delta Q_{\text{reac}} = - \Delta Q_{\text{cal}} \quad (12)$$

Para calcular ΔQ_{cal} , necesitamos conocer la capacidad calorífica del calorímetro (C_{cal}) y el aumento en la temperatura, que es

$$\Delta Q_{\text{cal}} = m C_{\text{cal}} \Delta T \quad (13)$$

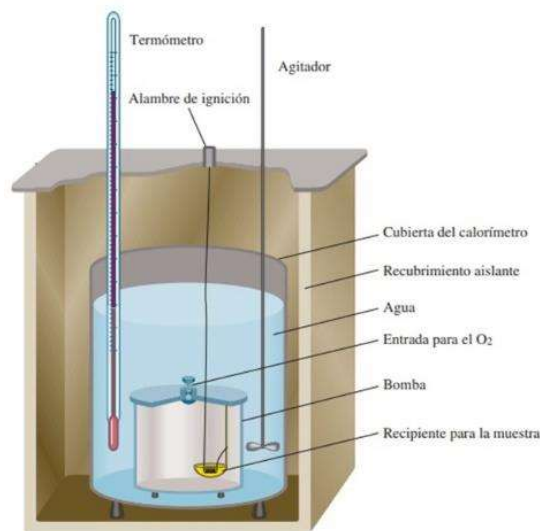
La cantidad C_{cal} se calibra mediante la combustión de una sustancia cuyo calor de combustión se conoce con exactitud. Por ejemplo, se sabe que la combustión de 1 g de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

libera 26.42 kJ de calor. Si el aumento en la temperatura es de 4.673 °C, entonces la capacidad calorífica del calorímetro está dada por:

$$\begin{aligned}C_{cal} &= \Delta Q_{cal} / \Delta T \\&= 26.42 \text{ kJ} / 4.673 \text{ }^{\circ}\text{C} \\&= 5.654 \text{ kJ/}^{\circ}\text{C}\end{aligned}$$

Figura V.2. Bomba calorimétrica a volumen constante. El calorímetro se llena con oxígeno gaseoso antes de colocarse en la cubeta. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción se puede determinar con exactitud mediante la medición del incremento en la temperatura en una cantidad conocida del agua circundante (Chang, 2010).



Como en una bomba calorimétrica las reacciones ocurren en condiciones de volumen constante y no de presión constante, los cambios de calor **no** corresponden con el cambio de entalpía ΔH . Es posible corregir los cambios de calor medidos de forma que correspondan con los valores de ΔH , (pero debido a que en general la corrección es muy pequeña, no se analizan los detalles del procedimiento de corrección. Finalmente, es interesante observar que el contenido energético de los alimentos y los combustibles (usualmente expresados en calorías, donde 1 cal = 4.184 J) se miden con calorímetros a volumen constante.

Ejemplo:

Una muestra de 1.435 g de naftaleno (C_{10}H_8) , una sustancia de olor penetrante que se utiliza en los repelentes contra polillas, se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se eleva de 20.288°C a 25.958°C. Si la capacidad calorífica de la bomba más el agua fue de 10.17 kJ/°C, calcule el calor de combustión del naftaleno sobre una base molar, es decir, encuentre el calor de combustión molar .

Solución

Se conocen la capacidad calorífica y el aumento de la temperatura, ¿cómo calculamos el calor absorbido por el calorímetro? ¿Cuál es el calor que generó la combustión de 1.435 g de naftaleno? ¿Cuál es el factor de conversión entre gramos y moles de naftaleno?

El calor absorbido por la bomba y el agua es igual al producto de la capacidad calorífica y el cambio de temperatura. Suponiendo que no se ha perdido calor hacia los alrededores, se tiene que:

$$\begin{aligned}\Delta Q_{cal} &= C_{cal} \Delta T \\&= (10.17 \text{ kJ/}^{\circ}\text{C})(25.95^{\circ}\text{C} - 20.28^{\circ}\text{C}) \\&= 57.66 \text{ kJ}\end{aligned}$$

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Debido a que $\Delta Q_{\text{sist}} = \Delta Q_{\text{cal}} = \Delta Q_{\text{reac}} = 0$, $\Delta Q_{\text{cal}} = -\Delta Q_{\text{reac}}$. El cambio de calor de la reacción es de 257.66 kJ. Éste es el calor asociado a la combustión de 1.435 g de C_{10}H_8 , por lo tanto, se puede escribir el factor de conversión como:

$$\frac{-257.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g } \text{C}_{10}\text{H}_8}$$

La masa molar del naftaleno es de 128.2 g, de manera que el calor de combustión de 1 mol de naftaleno es:

$$\begin{aligned} \text{Calor molar} &= \frac{-257.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g } \text{C}_{10}\text{H}_8} \times \frac{128.2 \text{ g } \text{C}_{10}\text{H}_8}{1 \text{ mol } \text{C}_{10}\text{H}_8} \\ &= 5.151 \times 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

V.6 TRANSFORMACIONES DE FASES.

Las tres fases de la materia: gas, líquido y sólido, pueden experimentar cambios de fase. Los **cambios de fase**, o *las transformaciones de una fase a otra*, se presentan cuando se agrega o se quita energía (casi siempre en forma de calor). Los cambios de fase son cambios físicos que se distinguen porque cambia el orden molecular; en la fase sólida las moléculas alcanzan el máximo ordenamiento, y en la fase gaseosa tienen el mayor desorden. Conviene tener presente que la relación entre el cambio de energía y el aumento o disminución del orden molecular ayudará a entender la naturaleza de estos cambios físicos

Las formas de cambios de fase, figura 3, incluyen:

- a) La solidificación (cristalización, congelación), *transformación de fase de un líquido a un sólido*,
- b) La fusión, *cambio de fase de un sólido a un líquido*, el punto de fusión de un sólido o el punto de congelación de un líquido es la temperatura a la cual las fases sólida y líquida coexisten en el equilibrio.
- c) La evaporación o vaporización, *cambio de fase de líquido a gas*, se lleva a cabo en la superficie del líquido, cuando las moléculas tienen suficiente energía para escapar de la superficie; este cambio de fase sucede en un proceso de calentamiento. La ebullición, es el cambio de fase que ocurre en cualquier región del líquido y se forman burbujas de gas.