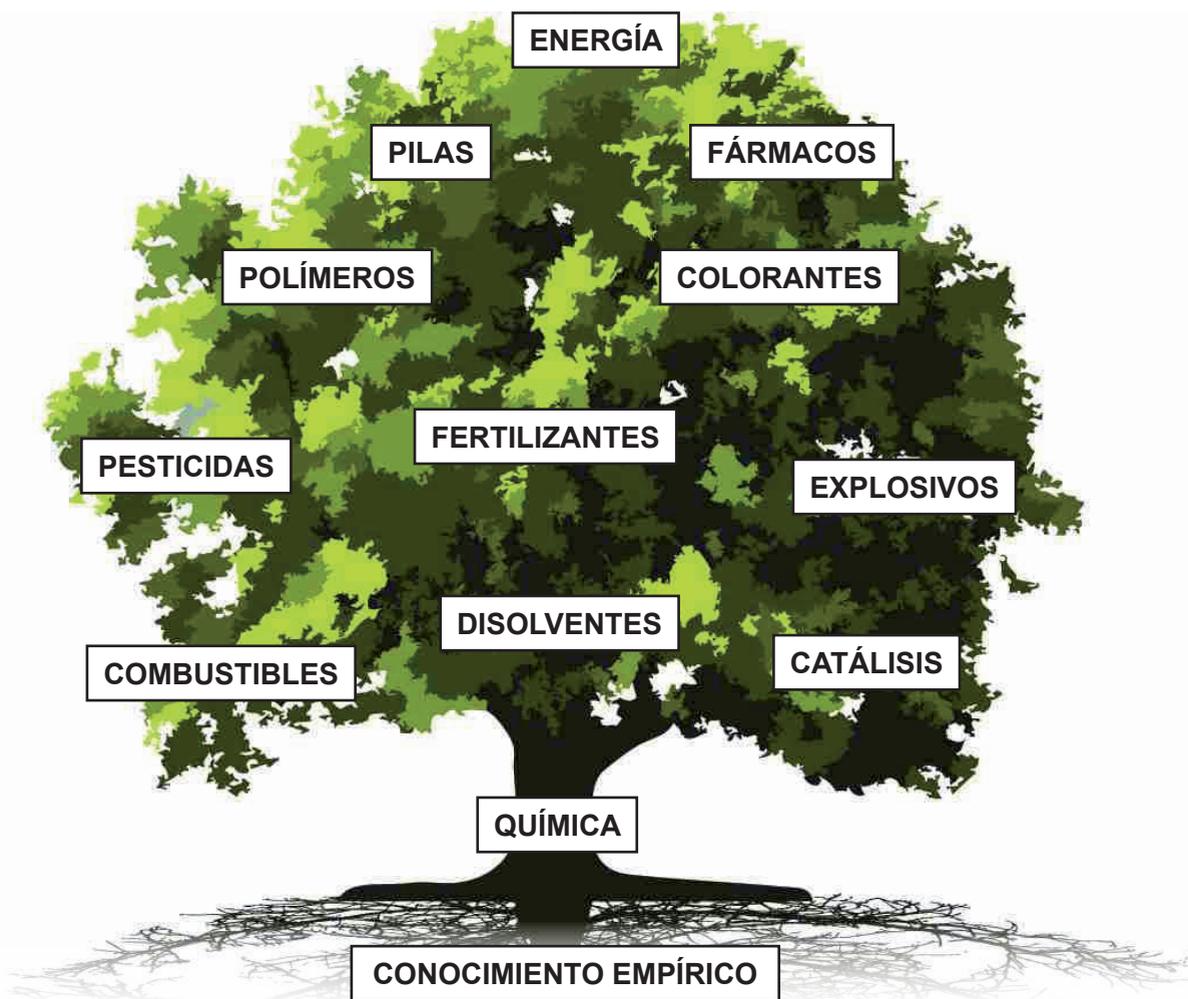


QUÍMICA PARA INGENIERÍA

María José Climent Olmedo | Susana Encinas Perea | Belén Ferrer Ribera | Sara Iborra Chornet
María Luisa Marín García | Isabel Morera Bertomeu | Sergio Navalón Oltra | Félix Sacenón Galarza



EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

María José Climent Olmedo
Susana Encinas Perea
Belén Ferrer Ribera
Sara Iborra Chornet
María Luisa Marín García
Isabel Morera Bertomeu
Sergio Navalón Oltra
Félix Sacenón Galarza

QUÍMICA PARA INGENIERÍA

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Primera edición, 2011 (versión impresa)
Primera edición, 2013 (versión electrónica)

©María José Climent Olmedo
Susana Encinas Perea
Belén Ferrer Ribera
Sara Iborra Chornet
María Luisa Marín García
Isabel Morera Bertomeu
Sergio Navalón Oltra
Félix Sancenón Galarza

© de la presente edición: Editorial Universitat Politècnica de València

Distribución: pedidos@editorial.upv.es /
Tel. 96 387 70 12/ www.editorial.upv.es / Ref. 6096

ISBN: 978-84-8363-740-1 (versión impresa)
ISBN: 978-84-9048-005-2 (versión electrónica)

Queda prohibida la reproducción, la distribución, la comercialización, la transformación y , en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de la totalidad o de cualquier parte de esta obra sin autorización expresa y por escrito de los autores.

PRÓLOGO

La implantación del Espacio Europeo de Educación Superior (EEES) en los estudios de Grado Universitario ha implicado cambios importantes. Uno de ellos ha sido la reforma de los Planes de Estudio. En ellos, los programas de las materias o asignaturas no son sólo una enumeración de contenidos, sino que se describen en términos de competencias, es decir que debe saber hacer un titulado al finalizar los estudios universitarios para ejercer su profesión al servicio de la sociedad.

Es evidente que la Química está presente en todo lo que nos rodea y es responsable del desarrollo de nuestra sociedad actual. La adquisición de conocimientos químicos por los estudiantes de Ingeniería es imprescindible, puesto que numerosos campos científicos y tecnológicos se basan en ellos. Es ésta la razón por la que la Química se ha introducido como asignatura básica en las titulaciones de Grado en numerosas Ingenierías. A través de la Química se pueden sintetizar nuevas sustancias, explorar nuevas fuentes de energía, ofrecer soluciones a la demanda de nuevos materiales, plaguicidas, fármacos, etc. y resolver problemas medioambientales.

El libro “Química para Ingeniería” incluye conceptos de Química General, Inorgánica y Orgánica y es una recopilación del material utilizado para impartir las clases teóricas. Consiste en las presentaciones de Power Point que, mediante imágenes y de forma abreviada y visual, resumen el contenido de los temas que comprende esta asignatura.

Este texto va dirigido a los alumnos de la asignatura de Química de primer curso de las titulaciones de Grado en Ingeniería de Organización Industrial, Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales y Grado en Ingeniería de la Energía impartidas en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, aunque puede ser utilizado para abordar el estudio de la Química en cualquier otro título de Grado de Ingeniería. En él se recogen conceptos relacionados, entre otros, con la generación de energía mediante el uso de combustibles fósiles y

las alternativas a los mismos, las celdas de combustible, la protección contra la corrosión de metales, la obtención y utilización de diferentes polímeros, y los procesos químicos catalíticos.

Con la publicación de este libro no se pretende sustituir a ningún libro de Química clásico, lo que se desea es que sirva como guía y material de apoyo en el estudio de la asignatura de Química.

Consta de diez temas en los que se estudian conceptos y principios químicos y su relación con los fenómenos comunes observables, con la aplicación a la industria, con la tecnología y con el medio ambiente. Al principio de cada tema se incluye una breve introducción y se marcan los objetivos que el estudiante conseguirá con el aprendizaje del mismo. Se subrayan los conceptos fundamentales y se incluyen aplicaciones prácticas.

Se inicia con dos temas dedicados a termoquímica, cinética y equilibrio químicos, donde se estudian los procesos químicos desde un punto de vista estático y dinámico. En el tema 3 se aborda el estudio de tres productos inorgánicos relevantes por su elevada producción industrial. El tema siguiente está dedicado a los procesos de oxidación y reducción, en él se describe, entre otros conceptos, la forma de transformar energía química en energía eléctrica, el fenómeno de la corrosión y cómo prevenirla. En el tema 5 se introducen los conceptos generales de la Química Orgánica, pasando a continuación a estudiar las familias de compuestos orgánicos importantes en el campo de la industria y la tecnología. En todos los temas dedicados a la Química Orgánica se estudia la reactividad, los métodos generales de obtención y las aplicaciones industriales. En los temas 6 y 7 se aborda el estudio de los hidrocarburos: alcanos, alquenos, alquinos y aromáticos. El tema 8 trata los alcoholes, éteres y epóxidos. El estudio de los compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) se aborda en el tema 9. El texto finaliza con un tema dedicado a los ácidos carboxílicos y sus derivados.

En la mayoría de los temas, la aplicación industrial se recoge de manera esquemática con el fin de que los estudiantes, agentes activos en el proceso de enseñanza-aprendizaje, se inicien en la tarea de selección, resumen de la información y elaboración de un trabajo monográfico en equipo. Así, se les indica un texto de referencia como punto de partida para la elaboración del mismo.

A pesar de que este texto se ha elaborado con mucha dedicación y cuidado, como cualquier material docente, es mejorable y deseamos mantenerlo en continua revisión. En este sentido, agradecemos comentarios y críticas que nos permitan mejorarlo en una edición posterior.

M^a José Climent, Sara Iborra, Isabel Morera

ÍNDICE

Tema 1. Termodinámica y Equilibrio Químico	1
Objetivos e introducción	5
1. Definiciones y términos básicos	7
2. Primer principio de la termodinámica. Energía interna	9
2.1. Medida de la variación de energía interna (ΔE)	10
2.2. Concepto de entalpía y medida de la variación de entalpía (ΔH)	11
3. Termoquímica	11
3.1. Objetivos y limitaciones de la termoquímica	12
3.2. Determinación de ΔE en un proceso químico	13
3.3. Determinación de ΔH en un proceso químico	13
3.4. Relación entre ΔH y ΔE	14
3.5. Entalpía de reacción y de formación	14
3.6. Leyes de la termoquímica	16
3.7. Cálculos de ΔH en reacciones químicas	17
3.8. Capacidad calorífica	19
3.9. Dependencia de ΔH con la temperatura: Ley de Kirchoff	21
3.10. Temperaturas máximas de llama y de explosión	22
4. Entropía y segundo principio de la termodinámica	23
5. Tercer principio de la termodinámica. Entropías absolutas	25
5.1. Cálculos de la variación de entropía (ΔS) en procesos químicos	26
6. Energía libre de Gibbs y espontaneidad de un proceso	27
6.1. Energía libre de formación estándar	28
6.2. Cálculos de la variación de energía libre de Gibbs (ΔG) en procesos químicos	29
7. Relación entre la energía libre estándar y la constante de equilibrio	31
8. Descripción del estado de equilibrio	33
9. Propiedades del estado de equilibrio	34
10. Tipos de equilibrio	35
11. Constante de equilibrio. Ley de acción de masas	36
11.1. Relación entre K_c y K_p en sistemas gaseosos	37
12. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff	38
13. Efecto de los cambios de las condiciones sobre la posición de equilibrio: Principio de Le Chatelier	39
Tema 2. Cinética Química	41
Objetivos e introducción	45
1. Objetivos de la cinética química	47
2. Definición de velocidad de reacción	48
3. Factores que modifican la velocidad de reacción	49
4. Ley diferencial de velocidad. Orden de reacción	50
5. Determinación de la ley de velocidad. Método de las velocidades iniciales	51
6. Modelos teóricos de la cinética química. Teoría de Arrhenius	54
7. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción	57
8. Mecanismos de reacción	57

9. Catálisis	61
9.1. Características de la catálisis	62
9.2. Tipos de catálisis	64
9.3. Compuestos químicos inorgánicos obtenidos mediante procesos catalíticos	65
9.4. Compuestos químicos orgánicos obtenidos mediante procesos catalíticos ..	65
Tema 3. Química Inorgánica Industrial	67
Objetivos e introducción	71
1. Amoníaco (NH_3)	73
1.1. Propiedades y usos	73
1.2. Síntesis industrial	73
1.3. Aspectos termodinámicos y cinéticos	74
2. Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	76
2.1. Propiedades y usos	76
2.2. Síntesis industrial	76
2.3. Aspectos termodinámicos y cinéticos	78
3. Ácido nítrico (HNO_3)	78
3.1. Propiedades y usos	78
3.2. Síntesis industrial	79
3.3. Aspectos termodinámicos y cinéticos	80
4. Efectos medioambientales relacionados con el H_2SO_4 y el HNO_3	81
Tema 4. Reacciones de Oxidación-Reducción	83
Objetivos e introducción	87
1. Conceptos generales	89
1.1. Número de oxidación	90
2. Celdas galvánicas	92
3. Potencial estándar de una celda galvánica	94
3.1. Potencial estándar de una semicelda. Serie electromotriz	95
4. Espontaneidad de las reacciones de oxidación-reducción	97
5. Relación entre el potencial de una celda y la concentración: Ecuación de Nernst ..	97
6. Relación entre el potencial estándar de una celda y la constante de equilibrio	99
7. Tipos de celdas galvánicas y su relación con la contaminación	99
8. Electrólisis y celdas electrolíticas	100
9. Obtención de metales mediante electrólisis	101
10. Proceso de corrosión del hierro. Métodos de protección	102
Tema 5. Introducción a la Química Orgánica	105
Objetivos	109
1. Concepto de Química Orgánica	111
2. Desarrollo histórico de la Química Orgánica	111
3. Importancia de la Química Orgánica	112
3.1. El carbono como elemento central en Química Orgánica	112
3.2. La Industria Química Orgánica	113
4. La Química Orgánica en la Ingeniería. Objetivos	113
5. El lenguaje estructural de la Química Orgánica	114
5.1. Representación de las fórmulas estructurales	115
5.2. Isomería	115
6. Grupos funcionales	116
7. Familias de compuestos orgánicos	116
8. Nomenclatura de compuestos orgánicos	117

Tema 6. Hidrocarburos Saturados e Insaturados.....	119
Objetivos e introducción	123
1. Propiedades físicas de alcanos, alquenos y alquinos	125
2. Estructura de alcanos	125
3. Fuentes naturales de alcanos: gas natural y petróleo.....	127
4. Reacciones de alcanos.....	128
4.1. Reacción de halogenación	129
5. Estructura de alquenos.....	130
6. Métodos generales de preparación de alquenos	131
6.1. Eliminación de HX en haluros de alquilo.....	131
6.2. Eliminación de H ₂ O en alcoholes	131
7. Reacciones de alquenos	132
7.1. Hidrohalogenación. Adición Markovnikov.....	133
7.2. Adición de HBr anti-Markovnikov	134
7.3. Hidratación	134
7.4. Halogenación.....	135
7.5. Hidrogenación	135
7.6. Epoxidación.....	136
8. Alquenos industrialmente importantes.....	136
9. Polimerización de alquenos.....	138
10. Polímeros vinílicos.....	139
11. Caucho natural y sintético	139
12. Estructura de alquinos.....	140
13. Método general de preparación de alquinos	141
14. Reacciones de alquinos.....	142
14.1. Hidrohalogenación.....	142
14.2. Halogenación.....	143
14.3. Hidrogenación	143
14.4. Obtención de alquinos internos.....	144
15. Alquinos industrialmente importantes: acetileno	144
Tema 7. Hidrocarburos Aromáticos	147
Objetivos e introducción	151
1. El Benceno. Resonancia y aromaticidad	153
2. Estructura y propiedades físicas de hidrocarburos aromáticos.....	153
3. Reacciones de hidrocarburos aromáticos	154
3.1. Halogenación.....	154
3.2. Nitración	155
3.3. Sulfonación.....	155
3.4. Alquilación de Friedel-Crafts	156
3.5. Acilación de Friedel-Crafts	156
4. Reacciones de bencenos monosustituídos: reactividad y orientación	157
4.1. Clasificación de los sustituyentes en anillos aromáticos	157
5. Alquilbencenos: reacciones en cadena lateral	158
5.1. Halogenación bencílica	158
5.2. Oxidación bencílica	158
6. Hidrocarburos aromáticos de interés industrial	159
Tema 8. Alcoholes, Éteres y Epóxidos	161
Objetivos e introducción	165
1. Estructura y propiedades físicas de alcoholes	167

2.	Métodos generales de preparación de alcoholes	167
2.1.	Reducción de compuestos carbonílicos	167
2.2.	Hidratación de alquenos	167
2.3.	Sustitución nucleofílica de haluros de alquilo con hidróxidos alcalinos	167
3.	Reacciones de alcoholes	168
3.1.	Oxidación a compuestos carbonílicos	168
3.2.	Reacción con HX: obtención de haluros de alquilo	168
3.3.	Deshidratación	168
3.4.	Obtención de éteres: síntesis de Williamson	168
4.	Alcoholes industrialmente importantes: metanol, etanol, 1,2-etanodiol, glicerina y fenol	169
5.	Estructura y propiedades físicas de éteres y epóxidos	172
5.1.	Preparación de éteres y epóxidos	173
5.2.	Reacciones de apertura de anillo de epóxidos	173
5.2.1.	Hidrólisis catalizada por bases	173
5.2.2.	Reacción con reactivos de Grignard	174
6.	Polímeros derivados de éteres y epóxidos	174

Tema 9. Aldehídos y Cetonas 175

Objetivos e introducción	179	
1.	Estructura y propiedades físicas	181
2.	Métodos generales de preparación de compuestos carbonílicos	181
2.1.	Preparación de cetonas	181
2.1.1.	Oxidación de alcoholes secundarios	181
2.1.2.	Acilación de hidrocarburos aromáticos: obtención de aril cetonas	181
2.2.	Preparación de aldehídos: oxidación de alcoholes primarios	181
3.	Reacciones de compuestos carbonílicos	182
3.1.	Adición nucleofílica de reactivos de Grignard: obtención de alcoholes	182
3.2.	Reacciones de oxidación	182
3.3.	Reacciones de reducción	182
4.	Aldehídos y cetonas industrialmente importantes: formaldehído, acetaldehído y acetona	183
5.	Polímeros derivados de compuestos carbonílicos	184

Tema 10. Ácidos Carboxílicos y Derivados 185

Objetivos e introducción	189	
1.	Estructura y propiedades físicas de ácidos carboxílicos	191
2.	Métodos generales de preparación de ácidos carboxílicos	191
2.1.	Oxidación de alquilbencenos	191
2.2.	Oxidación de alcoholes primarios y aldehídos	191
3.	Reacciones de ácidos carboxílicos	192
3.1.	Formación de sales	192
3.2.	Reducción a alcoholes	192
3.3.	Transformación en derivados de ácido	192
4.	Reactividad general de ácidos carboxílicos y derivados: mecanismo de adición-eliminación	192
5.	Reactividad relativa de derivados de ácido	193
6.	Polímeros derivados de compuestos carboxílicos	194
6.1.	Poliésteres y policarbonatos	194
6.2.	Fibras de poliamida	194
6.3.	Poliuretanos	194

Bibliografía 195

TEMA 1

TERMODINÁMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

ÍNDICE

1. Definiciones y términos básicos
2. Primer principio de la termodinámica. Energía interna
 - 2.1. Medida de la variación de energía interna (ΔE)
 - 2.2. Concepto de entalpía y medida de la variación de entalpía (ΔH)
3. Termoquímica
 - 3.1. Objetivos y limitaciones de la termoquímica
 - 3.2. Determinación de ΔE en un proceso químico
 - 3.3. Determinación de ΔH en un proceso químico
 - 3.4. Relación entre ΔH y ΔE
 - 3.5. Entalpía de reacción y de formación
 - 3.6. Leyes de la termoquímica
 - 3.7. Cálculos de ΔH en reacciones químicas
 - 3.8. Capacidad calorífica
 - 3.9. Dependencia de ΔH con la temperatura: Ley de Kirchoff
 - 3.10. Temperaturas máximas de llama y de explosión
4. Entropía y segundo principio de la termodinámica
5. Tercer principio de la termodinámica. Entropías absolutas
 - 5.1. Cálculos de la variación de entropía (ΔS) en procesos químicos
6. Energía libre de Gibbs y espontaneidad de un proceso
 - 6.1. Energía libre de formación estándar
 - 6.2. Cálculos de la variación de energía libre de Gibbs (ΔG) en procesos químicos
7. Relación entre la energía libre estándar y la constante de equilibrio
8. Descripción del estado de equilibrio
9. Propiedades del estado de equilibrio
10. Tipos de equilibrio
11. Constante de equilibrio. Ley de acción de masas
 - 11.1. Relación entre K_c y K_p en sistemas gaseosos
12. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff
13. Efecto de los cambios de las condiciones sobre la posición de equilibrio: Principio de Le Chatelier

OBJETIVOS

- Utilizar las leyes de la termoquímica para la determinación de calores de reacción
- Calcular la temperatura máxima de llama y de explosión en procesos de combustión
- Determinar las diferentes variables termodinámicas en los procesos químicos
- Predecir la espontaneidad de los procesos químicos mediante el uso de variables termodinámicas
- Relacionar las variables termodinámicas con la constante de equilibrio
- Identificar un proceso de equilibrio y escribir la expresión de la constante de equilibrio
- Utilizar las expresiones de las constantes de equilibrio en diversos cálculos
- Identificar las variables que afectan al equilibrio químico
- Predecir como afectará una acción exterior determinada, al estado de equilibrio

INTRODUCCIÓN

- La termodinámica es la ciencia que estudia los fenómenos relacionados con las transformaciones energéticas y sus efectos sobre la materia
- La termoquímica es la termodinámica aplicada al estudio de las reacciones químicas
- Todas las reacciones químicas están asociadas a cambios energéticos que pueden ser utilizados con diferentes fines. Gran parte de la energía que se consume proviene de reacciones químicas, especialmente, de la combustión de combustibles fósiles. El calor liberado en este proceso puede transformarse en energía eléctrica o en energía mecánica
- Mediante la termoquímica es posible obtener información sobre la posible espontaneidad de un proceso y la relación entre productos y reactivos que se consigue en una reacción cuando se alcanza el estado de equilibrio

1. Definiciones y términos básicos

- **Sistema:** Porción del universo sometido a investigación

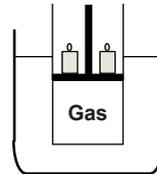
- a) **Abierto:** intercambia materia y energía (calor y/o trabajo) con el exterior
- b) **Cerrado:** intercambia energía con el exterior, pero no materia
- c) **Aislado:** no intercambia materia ni energía con el exterior

- **Límites:** Superficies reales o imaginarias que delimitan un sistema

- **Ambiente o entorno:** Todos los objetos situados fuera de los límites del sistema, que pueden interactuar con el mismo

Ejemplo: un gas contenido en un recipiente con un pistón e introducido en un baño de agua termostataado

- Sistema: el gas
- Límites: paredes del recipiente y pistón
- Ambiente: las pesas y el baño termostataado



1. Definiciones y términos básicos

- **Variables termodinámicas:** Magnitudes observables que definen conjuntamente el estado del sistema

Presión Volumen Temperatura Composición

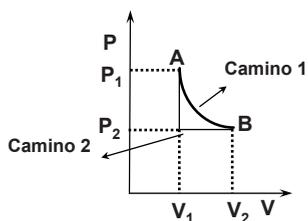
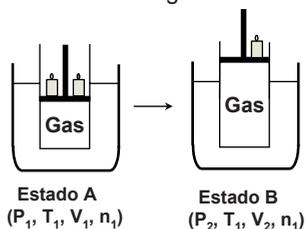
- **Estado:** Condición específica de un sistema que queda completamente definido por unas propiedades

- **Función de estado:** Variable que depende únicamente de los estados inicial y final del sistema

La variación de una función de estado es independiente del camino recorrido

1. Definiciones y términos básicos

Ejemplo: Expansión isoterma de un gas



P y V son funciones de estado

1. Definiciones y términos básicos

- **Equilibrio termodinámico:** Estado en el que no se produce ningún cambio neto en las propiedades del sistema y del ambiente

Equilibrio químico (la composición del sistema no cambia con el tiempo)

- **Transformación termodinámica:** Cuando se produce un cambio de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio

Las transformaciones pueden ser:

- Isotermas ($T = \text{cte}$)
- Isócoras ($V = \text{cte}$)
- Isóbaras ($P = \text{cte}$)
- Adiabáticas (sin intercambio de calor)

1. Definiciones y términos básicos

- **Proceso reversible:** Proceso en el que el sistema experimenta un cambio a una velocidad suficientemente lenta, para que en todo instante, el sistema se encuentre en equilibrio con el ambiente

Las variables del sistema difieren de las del ambiente en una cantidad infinitesimal. **Puede ser invertido** en cualquier momento haciendo un cambio infinitesimal en el ambiente

- **Proceso irreversible:** Proceso en el que no existe equilibrio entre el sistema y el entorno

Las variables del sistema difieren de las del ambiente en una cantidad finita. **No puede ser invertido** ni detenido por una variación infinitesimal de las condiciones externas

2. Primer principio de la termodinámica. Energía interna

Primer principio de la termodinámica o principio de conservación de la energía:
La energía no se crea ni se destruye, solamente se transforma

Energía interna (E): propiedad característica de un sistema que le permite modificar su estado y producir diferentes transformaciones

Es la energía total que tiene el sistema e incluye:

- la energía asociada a protones y neutrones en los núcleos atómicos
- la energía asociada a los electrones de los átomos
- la energía almacenada en los enlaces químicos
- la energía cinética translacional, rotacional y vibracional de las moléculas
- la energía debida a atracciones intermoleculares

La energía interna depende de la temperatura

No es medible y sólo se pueden medir variaciones de la misma

2.1. Medida de la variación de energía interna (ΔE)

$$\Delta E = q + w$$

q (calor): Energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores como resultado de una diferencia de temperaturas

w (trabajo): Energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores en virtud de un vínculo mecánico. En el caso de la expansión/compresión de un gas:

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

Calor y trabajo tienen unidades de energía

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

2.1. Medida de la variación de energía interna (ΔE)

$$\Delta E = q + w$$

Calor y trabajo no son función de estado

$q_V \rightarrow$ calor intercambiado en un proceso que ocurre a volumen constante

$q_P \rightarrow$ calor intercambiado en un proceso que ocurre a presión constante

Si el proceso se realiza en un recipiente cerrado, $V = \text{cte}$ y $w = 0$, por tanto :

$$\Delta E = q_V$$

La ΔE se determina experimentalmente midiendo el calor absorbido o desprendido en el proceso a volumen constante

2.2. Concepto de entalpía y medida de la variación de entalpía (ΔH)

Para procesos que tienen lugar a presión constante se define una nueva función de estado llamada **entalpía (H)**:

$$H = E + (P \cdot V)$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(P \cdot V) = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \quad \text{si } P = \text{constante}$$

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

$$\Downarrow \quad -P\Delta V = w$$

$$\Delta H = \Delta E - w$$

$$\Downarrow \quad \Delta E = q + w$$

$$\Delta H = q_p$$

Para medir ΔH se realiza el proceso a presión constante y se mide el calor desprendido o absorbido

3. Termoquímica

- Es la parte de la química que estudia los cambios energéticos asociados a los procesos químicos



- Se basa en la aplicación del primer principio de la termodinámica a las reacciones químicas, que pueden tener lugar a presión constante o a volumen constante

3.1. Objetivos y limitaciones de la termoquímica

Objetivos

1) Establecer un criterio para determinar si una reacción química puede producirse espontáneamente



¿Es posible la reacción?

2) Calcular el rendimiento máximo de productos que puede lograrse en una reacción determinada



Relación matemática entre las concentraciones en el equilibrio y las magnitudes termodinámicas

3.1. Objetivos y limitaciones de la termoquímica

Limitaciones

1) Incapacidad para determinar la velocidad de la reacción



La termodinámica no permite determinar el tiempo necesario para alcanzar el rendimiento máximo de productos

2) No proporciona información acerca del mecanismo de las reacciones químicas



No se puede obtener información sobre el camino que sigue una reacción

3.2. Determinación de ΔE en un proceso químico



$$\Delta E = q_v$$

$$\Delta E = q_v = E_{\text{prod}} - E_{\text{reac}}$$

Proceso exotérmico ($\Delta E < 0$) \Rightarrow El sistema desprende calor $\Rightarrow q_v < 0 \Rightarrow E_{\text{prod}} < E_{\text{reac}}$

Proceso endotérmico ($\Delta E > 0$) \Rightarrow El sistema absorbe calor $\Rightarrow q_v > 0 \Rightarrow E_{\text{prod}} > E_{\text{reac}}$

3.3. Determinación de ΔH en un proceso químico



$$\Delta H = q_p$$

$$\Delta H = q_p = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$$

Proceso exotérmico ($\Delta H < 0$) \Rightarrow El sistema desprende calor $\Rightarrow q_p < 0 \Rightarrow H_{\text{prod}} < H_{\text{reac}}$

Proceso endotérmico ($\Delta H > 0$) \Rightarrow El sistema absorbe calor $\Rightarrow q_p > 0 \Rightarrow H_{\text{prod}} > H_{\text{reac}}$

3.4. Relación entre ΔH y ΔE

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

Reacciones donde intervienen sólo **sólidos y líquidos** $\Rightarrow \Delta(PV) \approx 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta E$

Reacciones donde sólo intervienen **gases ideales** $\Rightarrow PV = nRT \Rightarrow \Delta(PV) = \Delta(nRT)$
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(nRT) = \Delta E + \Delta n(RT)$$

siendo $R = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

3.5. Entalpía de reacción y de formación

- Se denomina **entalpía de reacción** (ΔH_r) al calor intercambiado en una reacción a presión constante a una determinada temperatura

ΔH_r

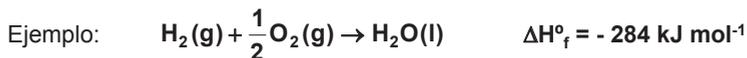
Subíndice:

Hace referencia al tipo de reacción al que está asociada (f = calor de formación, d = calor de disolución, n = calor de neutralización, c = calor de combustión, etc.)

- Se denomina **entalpía de reacción estándar** (ΔH_r°) al calor intercambiado en una reacción cuando la presión es 1 atm y los reactivos y productos se encuentran en condiciones estándar (su forma más estable a 25 °C)

3.5. Entalpía de reacción y de formación

- Se denomina **entalpía de formación estándar** (ΔH_f°) a la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de un compuesto a partir de los elementos que lo forman, encontrándose todos ellos en condiciones estándar



Por convenio, la entalpía de formación estándar de los elementos es cero

$\Delta H_f^\circ > 0$ \Rightarrow El compuesto es energéticamente menos estable que sus elementos

$\Delta H_f^\circ < 0$ \Rightarrow El compuesto es energéticamente más estable que sus elementos

3.5. Entalpía de reacción y de formación

Valores de entalpías de formación estándar de algunas sustancias a 298K

Sustancia	ΔH_f° (298K), kJ mol ⁻¹
CO (g)	- 110,5
CO ₂ (g)	- 393,5
CH ₄ (g)	- 74,8
C ₂ H ₆ (g)	- 84,7
C ₃ H ₈ (g)	- 103,8
C ₄ H ₁₀ (g)	-125,6
CH ₃ OH (l)	- 238,7
CH ₃ CH ₂ OH (l)	- 277,7
HF (g)	- 271,1
HCl (g)	- 92,3
H ₂ O (g)	- 285,8
SO ₂ (g)	- 296,8
SO ₃ (g)	- 395,7
NH ₃ (g)	- 46,1

Sustancia	ΔH_f° (298K), kJ mol ⁻¹
C ₂ H ₂ (g)	226,7
C ₂ H ₄ (g)	52,3
I ₂ (s)	0
I ₂ (l)	62,4
C (grafito)	0
C (diamante)	1,9
N ₂ O ₄ (g)	9,2

3.6. Leyes de la termoquímica

Observaciones empíricas basadas en el primer principio

Ley de Lavoisier-Laplace

El cambio energético que acompaña a una reacción química en una dirección es exactamente igual, pero de signo contrario, al que va asociado con la misma reacción, pero en sentido inverso

Ejemplo:

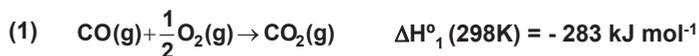


3.6. Leyes de la termoquímica

Ley de Hess

El cambio energético a presión constante o a volumen constante de una reacción dada es el mismo, tanto si la reacción transcurre en un solo paso, como si se realiza por etapas.

Ejemplo: A partir de las entalpías de las siguientes reacciones



Calcular $\Delta H^\circ(298\text{K})$ para la reacción (3) $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$

Mediante combinación lineal se tiene que: (3) = (2) - (1)

Por tanto podemos escribir:

$$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1 = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.7. Cálculos de ΔH en reacciones químicas

Cálculos de ΔH_r° a partir de las ΔH_f°

La variación de entalpía de una reacción se puede calcular, por aplicación de las leyes de la termoquímica, a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos.

En condiciones estándar (que es como generalmente se encuentran tabuladas los entalpías), se tiene que:

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

3.7. Cálculos de ΔH en reacciones químicas

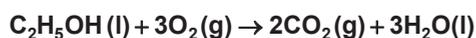
Ejemplo: A partir de los datos de ΔH_f° a 298K para las sustancias:

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = - 277,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = - 393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = - 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Calcular $\Delta H^\circ(298\text{K})$ para la reacción:



A partir de los valores de ΔH_f° , se tiene:

$$\Delta H^\circ(298\text{K}) = 2 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = - 1366,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.7. Cálculos de ΔH en reacciones químicas

Cálculos de ΔH_r a partir de energías de enlace

La **energía de enlace (EE)** es la energía media por mol, necesaria para romper un enlace particular en una molécula y separar unos de otros los átomos o radicales resultantes

A partir de las leyes de la termoquímica se puede escribir:

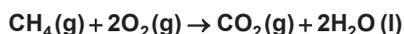
$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_{\text{ruptura enlaces}} + \Sigma \Delta H_{\text{formación enlaces}} = \Sigma EE_{\text{rotos}} - \Sigma EE_{\text{formados}}$$

En los sistemas que poseen dobles enlaces conjugados es posible una estabilización adicional denominada energía de resonancia. En este caso:

$$\Delta H_r = \Sigma (EE + E_{\text{resonancia}})_{\text{rotos}} - \Sigma (EE + E_{\text{resonancia}})_{\text{formados}}$$

3.7. Cálculos de ΔH en reacciones químicas

Ejemplo: Calcular $\Delta H^\circ(298K)$ para la reacción



Datos a 298K: $EE_{\text{C-H}} = 415,32 \text{ kJ mol}^{-1}$ $EE_{\text{C=O}} = 730,22 \text{ kJ mol}^{-1}$

$EE_{\text{O=O}} = 494,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ $EE_{\text{H-O}} = 460,50 \text{ kJ mol}^{-1}$

$E_{\text{resonancia}}(\text{CO}_2) = 137,94 \text{ kJ mol}^{-1}$

A partir de estos valores de energías de enlace:

$$\Delta H^\circ(298K) = 4 EE_{\text{C-H}} + 2 EE_{\text{O=O}} - 2 EE_{\text{C=O}} - 4 EE_{\text{O-H}} - E_{\text{resonancia}}(\text{CO}_2) = -790,4 \text{ kJ}$$

3.8. Capacidad calorífica

Capacidad calorífica molar: cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de un mol de sustancia

Si nos referimos a un gramo, en lugar de un mol, se define el **calor específico (C_e)**

- Proceso a V constante: capacidad calorífica a volumen constante (C_v)

Por tanto C_v se relaciona con q_v mediante $C_v = \frac{dq_v}{dT}$

- Proceso a P constante: capacidad calorífica a presión constante (C_p)

Por tanto C_p se relaciona con q_p mediante $C_p = \frac{dq_p}{dT}$

3.8. Capacidad calorífica

para n moles

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} \quad \Rightarrow \quad dq_v = C_v dT \quad \Rightarrow \quad dq_v = n C_v dT$$

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad \Rightarrow \quad dq_p = C_p dT \quad \Rightarrow \quad dq_p = n C_p dT$$

- De forma rigurosa, C_p y C_v son función de la temperatura, según polinomios del tipo:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

$$C_v = a' + b'T + c'T^2 + \dots$$

Siendo: $a \gg b, c$
 $a' \gg b', c'$

generalmente se desprecia el segundo término y siguientes frente al primero, y se **consideran C_p y C_v constantes**

3.8. Capacidad calorífica

Valores de C_e de algunas sustancias, a 298K

Sustancia	C_e (J K ⁻¹ g ⁻¹)
Pb	0,128
Cu	0,385
Fe	0,449
Al	0,903
H ₂ O	4,18

El calor específico de una sustancia aumenta con la complejidad molecular

Metales: poseen C_e bajos

Agua: posee C_e elevado, por tanto se necesita mucho calor para aumentar, en un grado, la temperatura del agua

3.8. Capacidad calorífica

Relación entre C_p y C_v

$$\text{Procesos a } P = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad q = q_p \quad \Rightarrow \quad C_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$\text{Procesos a } V = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad q = q_v \quad \Rightarrow \quad C_v = \frac{dq_v}{dT} = \frac{dE}{dT}$$

$$H = E + PV \quad \Rightarrow \quad \frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \quad \Rightarrow \quad c_p = c_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

Para seguir leyendo haga click aquí