



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Termoquímica

Apellidos, nombre	Atienza Boronat, M ^a Julia (matien@qim.upv.es) Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@qim.upv.es)
Departamento	Departamento de Química
Centro	ETSIAMN (Universitat Politècnica de València)



1. Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje, estudiarás conceptos básicos sobre los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas. El esquema a seguir es el siguiente:

- Definición de los términos básicos de la Termoquímica
- Concepto de calor y calor de reacción
- Trabajo
- Primer principio de la termodinámica
- Calores de reacción a volumen y a presión constante
- Entalpías de formación estándar

2. Introducción

Cuándo se quema butano en una cocina o en una estufa a gas se obtiene dióxido de carbono y agua como productos de la reacción de combustión. Pero además se desprende **calor**. Este calor se puede utilizar para obtener agua caliente para cocinar los alimentos, calentar una habitación, etc.

La termoquímica estudia las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía en que interviene el calor. El **calor** es una forma de transferir energía. Otra forma de transferir energía es efectuando un **trabajo**. La combinación de calor y trabajo origina el **primer principio de la termodinámica** que establece la relación entre **calor**, **trabajo** y la **variación de energía interna**. Adquiridos estos conocimientos podremos contestar a cuestiones como **¿por qué las grasas son más energéticas que los hidratos de carbono o las proteínas?**

3. Objetivos

- Conocer el comportamiento de la energía en los procesos químicos
- Determinar el calor que se absorbe o se desprende en una reacción química.
- Comprender el significado del primer principio de la Termodinámica
- Diferenciar entre las variaciones de entalpía y de energía interna en una reacción química



4. Desarrollo

En las reacciones químicas se producen cambios de energía, en las que los reactivos y productos absorben o liberan energía en forma de **calor**. La **termoquímica estudia la relación de los cambios energéticos que se producen en las reacciones químicas**. La termoquímica es parte de la **Termodinámica**, ciencia que estudia la conversión del calor y otras formas de energía. La **primera Ley de la termodinámica** se basa en la ley de conservación de la energía, que indica que la variación de la **energía interna** se puede expresar en función del **calor y trabajo**.

Se definirá otro tipo de energía como la **entalpía**, que es el cambio de calor de un proceso realizado a presión constante, y conocidas las entalpías de reacción estándar de formación de productos y reactivos podremos calcular la **entalpía de reacción**.

4.1. Definición de los términos básicos de la Termoquímica

Para determinar los cambios de energía asociados a las reacciones químicas, se debe definir **el sistema**, que es la parte del universo que queremos estudiar. Así, si quiero determinar la acidez de un vinagre, el sistema es el erlenmeyer que contiene el vinagre y la disolución de NaOH añadida. Los **alrededores** son el resto del universo en contacto con el sistema.

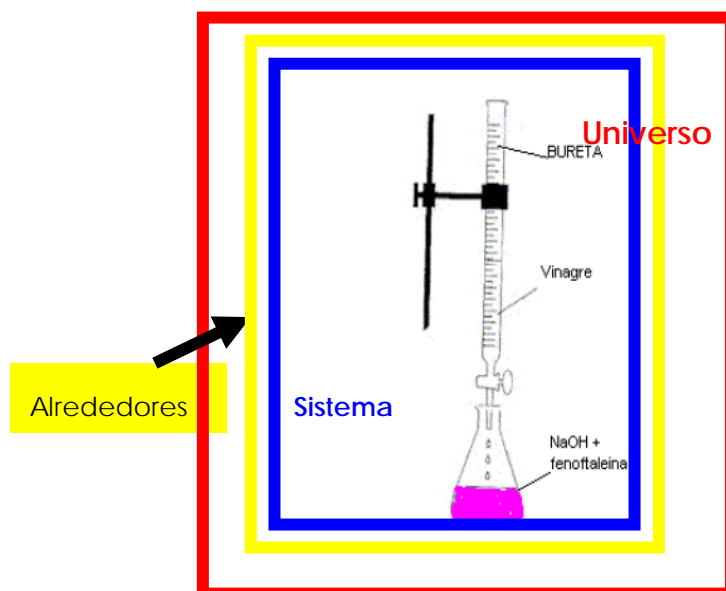


Fig. 1. Sistema, universo y alrededores: Valoración del vinagre con NaOH.

Los sistemas pueden ser: a) **abiertos** si intercambian materia y energía (un vaso de leche caliente), b) **cerrados** si intercambian energía pero no materia (un frasco de leche tapado, que no deja escapar vapor) y c) **aislados** no intercambian materia ni energía (la leche dentro de un termo).



Fig. 2. Tipos de Sistemas

Para describir un sistema es necesario indicar su temperatura, presión y composición. Se dice que la energía, el volumen, la presión y la temperatura son **funciones de estado**, es decir, propiedades determinadas por el estado final e inicial del sistema, independientemente de cómo se ha alcanzado dicha condición.

4.2. Calor

Calor es la energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores como resultado de la diferencia de temperaturas. La energía fluye en forma de calor desde el cuerpo caliente al frío.

La cantidad de calor que debemos aportar a una sustancia para modificar su temperatura dependerá de:

- Del cambio de temperatura que deseamos efectuar (ΔT)
- La cantidad de sustancia (masa en gramos o en moles)
- Y del tipo de sustancia (es decir de su calor específico o su capacidad calorífica)

La cantidad del calor necesaria para modificar un grado la temperatura de un mol de sustancia se le llama **capacidad calorífica**. A la cantidad de calor necesaria para modificar un grado la temperatura de un gramo de sustancia se le llama **calor específico**.

De manera que la cantidad de calor (q) necesaria para variar la temperatura (ΔT) de un sistema de masa m y calor específico c_e , viene dado por: $q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$

$m \cdot c_e = \text{capacidad calorífica} = C$

Si la masa en lugar de gramos viene expresada en moles: $q = n \cdot c_p \cdot \Delta T$ y la relación entre c_e y c_p es: $c_p = c_e \cdot M_r$

Siendo M_r la masa molar de la sustancia en cuestión, así el calor específico del agua es 1 cal/g· grado y su c_p es 18 cal/mol· grado

La relación entre C_p y C_v viene dada en función del estado de los reactivos. Así, en reacciones en las que intervienen gases es $C_p = C_v + R$, y en reacciones en las que intervienen sólidos y líquidos es $C_p = C_v$.



¿Qué significado tienen los calores específicos?

En general, los compuestos debido a su mayor complejidad molecular tienen calores específicos más altos que los elementos, por ejemplo, el agua tiene un calor específico mucho mayor que el cobre, eso implica se necesita mayor cantidad de calor para modificar la temperatura de una muestra de agua que de cobre a igualdad de masas.

4.3. Trabajo

Además del calor, también se puede transferir energía al aplicar una fuerza capaz de provocar un desplazamiento, es decir, realizando un trabajo.

El trabajo (w) se define como el producto de una fuerza (F) por el espacio (e):

$$w = F \cdot e.$$

En termodinámica, el concepto de trabajo es más amplio. Si nos centramos en la expansión o compresión de un gas, cuando estos fenómenos ocurren, se produce una variación de volumen (ΔV), de manera que cuando se expande un gas el trabajo producido es $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$. El signo es negativo porque al expandirse, el gas (sistema) realiza el trabajo sobre los alrededores y la presión externa (P_{ext}) es la presión contra la que se expande el gas.

Las unidades de calor y trabajo son las calorías, también se puede medir en Julios, siendo la relación entre ambas: 1 cal = 4,18 J

Ni el calor ni el trabajo son funciones de estado, ya que su valor depende de la trayectoria o camino recorrido

4.4. Primer principio de la Termodinámica

La primera ley de la termodinámica, se basa en la ley de conservación de la energía: "la energía ni se crea ni se destruye solo se transforma", la expresión matemática de esta ley viene dada por la ecuación: $\Delta U = q + w$, e indica que la variación de **energía interna** para un sistema (ΔU) es la suma del calor (q) intercambiado entre el sistema y los alrededores y el trabajo (w) realizado sobre el sistema.

Es importante tener en cuenta que en un sistema aislado $\Delta U = 0$, ya que no intercambia ni calor ni trabajo con los alrededores. **La energía es función de estado.**

4.4.1. Criterio de signos

Siguiendo el criterio de signos de la IUPAC, el signo del calor es positivo ($q > 0$), si el sistema absorbe calor y negativo ($q < 0$) si el sistema desprende calor. Por otro lado, si se realiza trabajo sobre el sistema, el signo de este es positivo ($w > 0$), mientras que el signo es negativo ($w < 0$), si el sistema realiza trabajo.



4.5. Calores de reacción: ΔU y ΔH

Consideremos una reacción cualquiera en la que unos reactivos a 25 °C se transforman a productos, a esa misma temperatura: $R \rightarrow P$. Este proceso es un cambio de estado de un sistema químico, y tiene un valor de energía interna asociado a él.

¿Cómo medir ΔU en una reacción química?

Recordemos la primera ley de la termodinámica, donde $\Delta U = q + w$. Dado que en un proceso químico el trabajo se produce por variaciones presión-volumen ($w = -P_{\text{ext}} \Delta V$), si la reacción tiene lugar en un recipiente cerrado a **volumen constante** ($\Delta V = 0$) el trabajo es nulo ($w = 0$). Así pues, en este escenario la variación de energía interna es cero ($\Delta U = q + 0 = q_v$), es decir la variación de energía interna es igual al calor absorbido o desprendido en una reacción a volumen constante (q_v).

Generalmente, las reacciones no se producen a volumen constante, sino a presión constante, por ello la termodinámica introduce una nueva variable, denominada **entalpía** y que se representa con la letra H:

$$H = U + PV$$

- La entalpía tiene unidades de energía
- La entalpía es función de estado, ya que su valor depende únicamente de U, P y V.
- La variación de entalpía viene dada por la expresión: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$.
- Si el proceso tiene lugar a presión constante, la expresión queda como:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q + w + P\Delta V.$$

- Si es el sistema el que realiza el trabajo $w = -P \cdot \Delta V$ y por tanto:

$$\Delta H = q - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V = q_p$$

- Es decir que la **entalpía es el calor absorbido o desprendido en un proceso a presión constante**

4.5.1. Relación en una reacción química entre ΔU y ΔH

Hemos visto que: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. A presión constante $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

- a) Si en la reacción se producen o consumen gases, y considerando que estos tienen un comportamiento ideal se cumple que $PV = nRT$

- a Temperatura constante: $\Delta(PV) = \Delta n RT$ y por tanto:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n RT \quad (\Delta n \text{ representa la variación de moles gaseosos})$$

Si las unidades de ΔH y ΔU son calorías el valor de $R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{grado}^{-1}$, si estas magnitudes se expresan en Julios el valor de $R = 8,314 \text{ julios} \cdot \text{mol}^{-1}\text{grado}^{-1}$



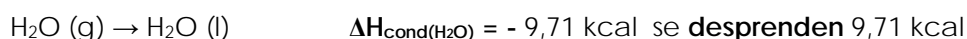
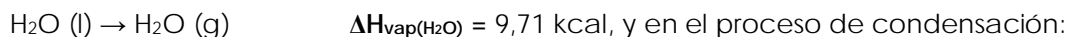
- Si la temperatura no permanece constante $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$

- b) Si en la reacción química intervienen sólidos y líquidos, la variación de entalpía es igual a la variación de energía interna, es decir, $\Delta H = \Delta U$.



4.5.2. Variación de entalpía ΔH en un cambio de estado

Cuándo un líquido se vaporiza, el proceso tiene lugar a presión y temperatura constante y para ello el sistema (líquido) absorbe calor de los alrededores. El calor necesario para vaporizar una cantidad determinada de líquido se denomina entalpía (o calor) de vaporización. Así, para vaporizar un mol de agua se necesita **aportar** 9,71 kcal a 373 K:



4.5.3. Estado estándar y variación de entalpía estándar

El **estado estándar** de una sustancia o compuesto puro es un estado de referencia, con el cual pueden relacionarse los demás estados. **Estado estándar** de una sustancia es su forma más estable a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de interés (generalmente 298K)

La **variación de entalpía estándar de una reacción** es la variación de entalpía de una reacción en la que los reactivos y productos están en su estado estándar y se indica poniendo de superíndice el símbolo del grado, ΔH° .

4.6. Entalpías de formación y de reacción estándar

La **entalpía de formación estándar** de un elemento puro en su forma más estable es cero.

La **entalpía de formación estándar**, ΔH°_f , de una sustancia es la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de la sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en su estado estándar:



Un compuesto con valor positivo de la ΔH°_f implica que este se forma a partir de sus elementos mediante una reacción **endotérmica**:



Si esta reacción se invierte, el compuesto se descompone en sus elementos según una reacción **exotérmica**:

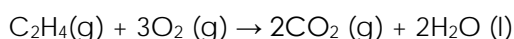


La entalpía de reacción estándar, ΔH°_r , viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H^\circ_r = \sum a \Delta H^\circ_{f(\text{productos})} - \sum b \Delta H^\circ_{f(\text{reactivos})}$$

Es decir la suma de las entalpías de formación de los productos multiplicadas por sus coeficientes estequiométricos menos la suma de las entalpías de formación de los reactivos multiplicadas por su correspondiente coeficiente estequiométrico.

Ejemplo 2: Calcular la entalpía de la siguiente reacción:



a partir de las siguientes entalpías de formación $\Delta H^\circ_{f(\text{C}_2\text{H}_4)} = 12,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) = -94,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}) = -68,32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_r &= \sum a \Delta H^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum b \Delta H^{\circ}_f(\text{reactivos}) = 2 \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) - \Delta H^{\circ}_f(\text{C}_2\text{H}_4) = \\ &= 2(-94,05) + 2(-68,32) - 12,5 = -337,24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Se observa que se trata de una **reacción exotérmica**, ya que desprende calor (**signo negativo**)

Este concepto es de utilidad para conocer los valores energéticos de los alimentos, los valores energéticos son las entalpías de combustión. Como en general no se conoce la composición de los alimentos, los valores energéticos se expresan en kJ/g ó kcal/g en vez de kJ/mol ó kcal/mol.

5. Cierre

En este objeto de aprendizaje hemos visto los términos básicos en termoquímica, introduciendo magnitudes como calor, trabajo, energía interna y entalpía. Se han establecido la relación entre las diferentes funciones de estado y por último, se definen los distintos tipos de entalpías.

6. Bibliografía

6.1. Libros:

[1] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonette, C: "Química General" 10ª edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág 244-255, 259-271

[2] Chang, R: "Química". 10ª edición. Ed. McGraw Hill, México, 2010, pág. 231-247