

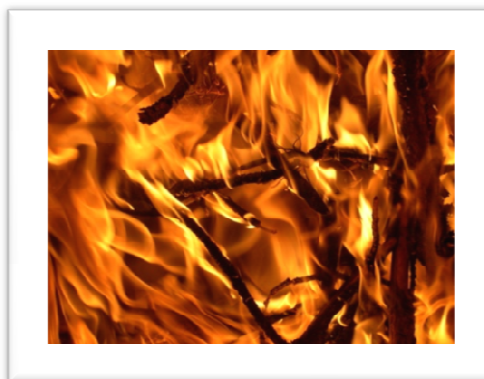


Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA



MarcusObal Wikimediacommons.
Creative CommonsAttribution-Share Alike 3.0 Unported
license.http://commons.wikimedia.org/wiki/File:FIRE_01.JPG

TEMA 1. TERMOQUÍMICA

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física

MarcusObal Wikimediacommons.
Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported
license. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:FIRE_01.JPG



Fundamento teórico

- **Conceptos previos**
- **Primer principio de la termodinámica**
- **Entalpías de reacción y de formación estándar**
- **Medida experimental y determinación de calores de reacción**

1. Conceptos previos

TERMODINÁMICA

(del griego: “calor” y “potencia”)

Estudia: CAMBIOS DE ENERGÍA

La **termodinámica** es una ciencia macroscópica que estudia las relaciones entre las diferentes propiedades de equilibrio de un sistema y los cambios que experimentan las propiedades de equilibrio durante los procesos.

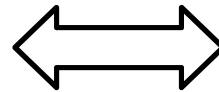
Termoquímica parte de la termodinámica que estudia desde un punto de vista macroscópico las transformaciones energéticas en los procesos químicos.



SISTEMA: Parte macroscópica del universo objeto de estudio

ALREDEDORES: Parte del universo que puede interaccionar con el sistema

TIPO DE SISTEMAS



COMPORTAMIENTO

Sistema homogéneo

Todos los puntos del sistema iguales propiedades.

Sistemas de una sola fase.



Sistema heterogéneo

Sistemas de varias partes diferenciables

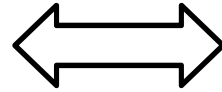
Varias FASES.



Paredes:

- ✓ Permeables – paso de materia (sistema abierto).
- ✓ Impermeables – no paso de materia (sistema cerrado).
- ✓ Diatérmicas – paso de calor.
- ✓ Adiabáticas – no paso de calor (sistema adiabático).
- ✓ Móviles – permiten cambio de volumen.
- ✓ Rígidas – no cambio de volumen (sistema isócoro)

TIPO DE SISTEMAS



INTERACCIÓN CON LOS ALREDEDORES

Sistema abierto

Intercambia materia y energía.

Sistema cerrado

No intercambia materia, energía sí.

Sistema aislado

No intercambia materia ni energía.



Experiencia: *A través de algunas magnitudes macroscópicas se puede definir el estado de sistemas en equilibrio*



Dos muestras de una misma sustancia que tengan igual valor de cada propiedad termodinámica-----se encuentran en el mismo estado

Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado tiene un valor concreto para cada variable termodinámica. Por eso, estas **variables se llaman también funciones de estado**, puesto que sus valores son función del estado del sistema.

El valor de una función de estado depende sólo del estado actual de un sistema y no de su historia anterior.

No importa si 8 g de agua a 1 atm y 24° C se obtienen fundiendo hielo y calentando el agua, o condensando vapor y enfriando el agua.

ESTADO

Está definido cuando sus magnitudes termodinámicas tienen un valor fijo.

Magnitudes extensivas

cuyo valor es igual a la suma de los valores correspondientes a diferentes partes del sistema: **masa, volumen, energía interna, entropía.**

Magnitudes intensivas

Las propiedades que no dependen de la cantidad de materia en el sistema: **presión, densidad, temperatura**

2. Primer principio de la termodinámica

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La energía del universo se mantiene constante

Ley de la conservación de la energía: La energía no se crea ni se destruye, se transforma

$$\Delta E_{\text{universo}} = \text{cte} \implies \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{entorno}} = 0 \implies \Delta E_{\text{sistema}} = - \Delta E_{\text{entorno}}$$

$$E_{\text{sist}} = T + V + U$$

cinética Potencial (campos externos)

$$E = 0 + 0 + U$$

Energía interna U
(Función de estado extensiva)

Energía de las moléculas:

- Electrónica
- Traslacional
- Rotacional
- Vibracional

Energía potencial de la interacción entre moléculas

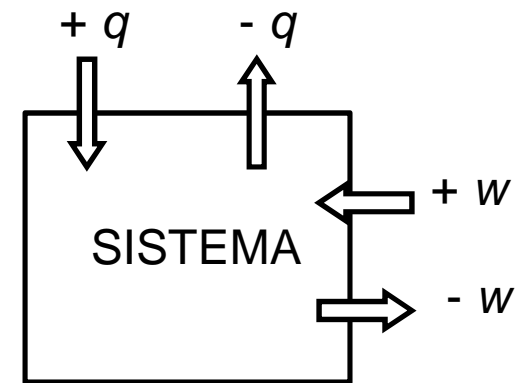
Transferencia de energía

Para sistemas cerrados, el intercambio de energía (U) sistema-entorno sólo puede ocurrir en dos formas:

Calor (q): Energía que fluye a través de la frontera de un sistema en respuesta a un gradiente de temperatura.

Trabajo (w): Energía que fluye a través de la frontera de un sistema en respuesta a una fuerza que se desplaza cierta distancia (p. ej. cuando un sistema cambia de volumen).

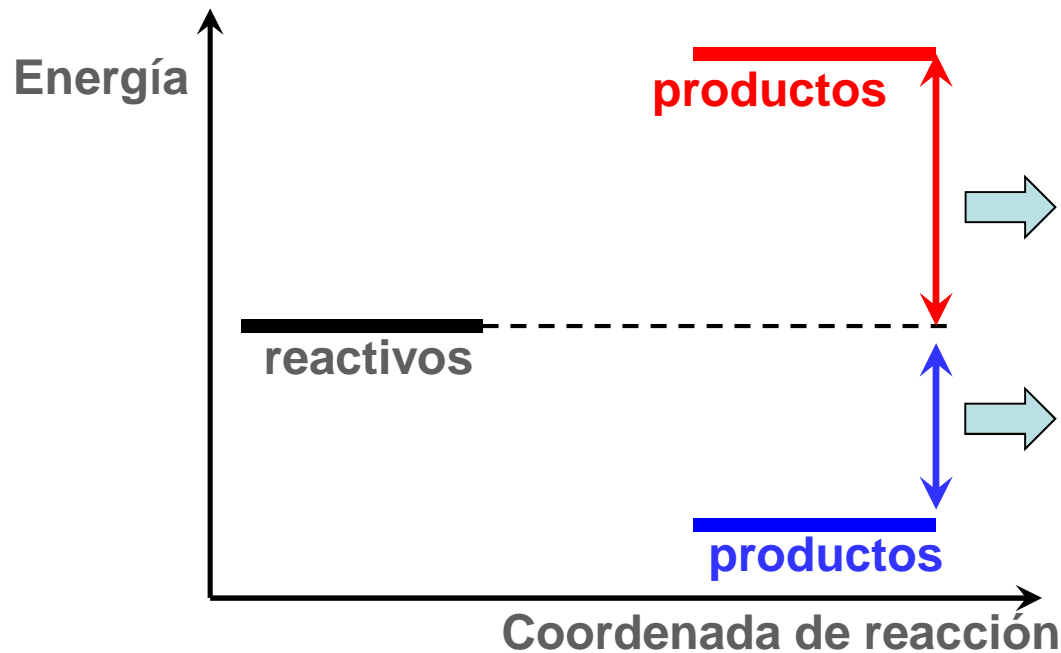
Convención de signos:



$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + W$$

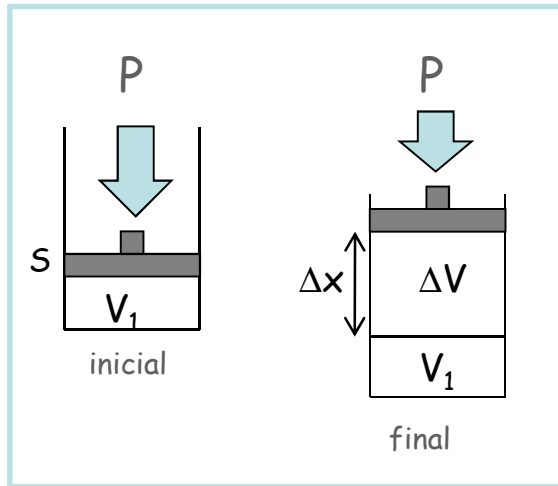
Transferencia de energía → En una reacción química

Termoquímica estudia intercambio de energía en forma de calor entre reactivos y productos en una reacción química (calor de reacción).



$E_{\text{productos}} > E_{\text{reactivos}} \implies \Delta E = q > 0$
Sistema absorbe calor del entorno
Endotérmico

$E_{\text{productos}} < E_{\text{reactivos}} \implies \Delta E = q < 0$
Sistema libera calor al entorno
Exotérmico



Un buen ejemplo de W es la expansión de un gas, es el tipo de W que suele estar asociado a las reacciones qcas.

Un gas confinado en un volumen v_1 cerrado con un émbolo móvil que no pesa ni ejerce fricción, cuando se expande empuja el pistón hacia arriba en contra de la presión externa, P .

$$W = F d$$

$$P = F_{ext}/S$$

$$F_{ext} = P S$$

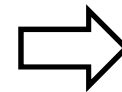
$$W = - P S \Delta x$$

$$W = - P \Delta V$$

El sistema lo realiza

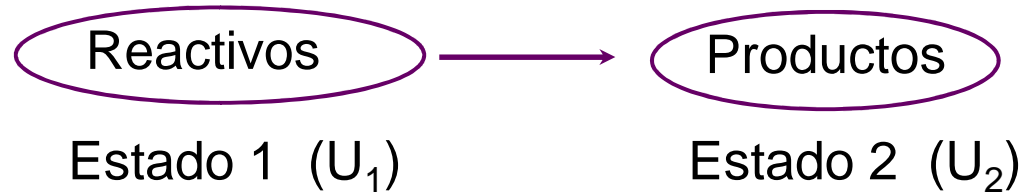
Para un cambio infinitesimal:

$$dU = dq + dW$$



$$dU = dq - pdV$$

Si se suministra calor a un sistema (+dq), éste se expandirá (+dV), realizando trabajo sobre el entorno (- PdV). El aumento en la energía interna (U) debida al calor absorbido, es compensado por el trabajo (w) liberado hacia el entorno.



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + W = q - P \Delta V$$

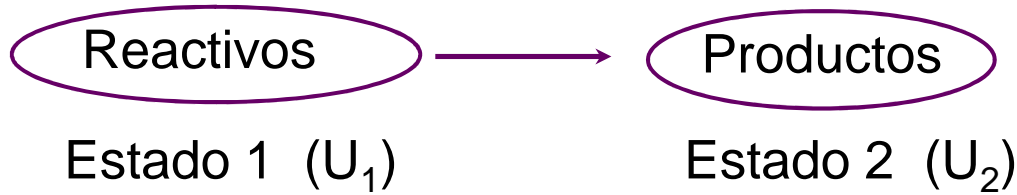
❖ $V = \text{cte}$ (isócoro)

Usual en gases

→ $\Delta V = 0$

$$\Delta U = q + W = q - P \cancel{\Delta V}$$

$q_v = \Delta U$



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

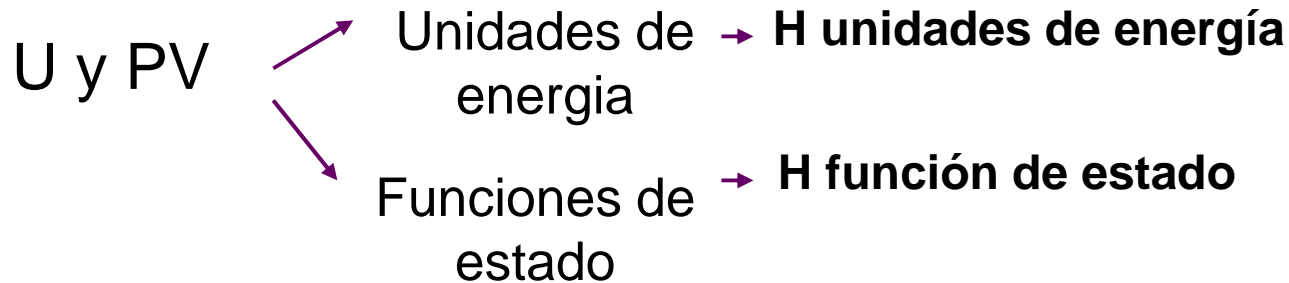
Entalpía

❖ $P = \text{cte (isóbaro)}$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + W = q - P \Delta V$$

Usual en mayoría reacciones químicas (P atmosférica)

Se define una nueva función de estado, H , como **$H = U + P V$**



Primer principio de la termodinámica

$$dU = dq - PdV \quad (P = \text{cte})$$

$$dq_p = dU + PdV$$

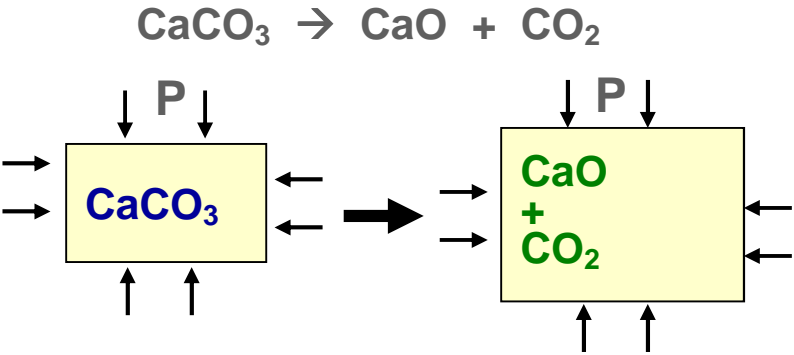
$(dq)_p$: Transferencia de calor a presión constante es una variable de estado. A presión constante, w es constante y por lo tanto q debe ser también constante (1a. Ley).

Se define como **Entalpía (H)**

$$H = U + PV$$

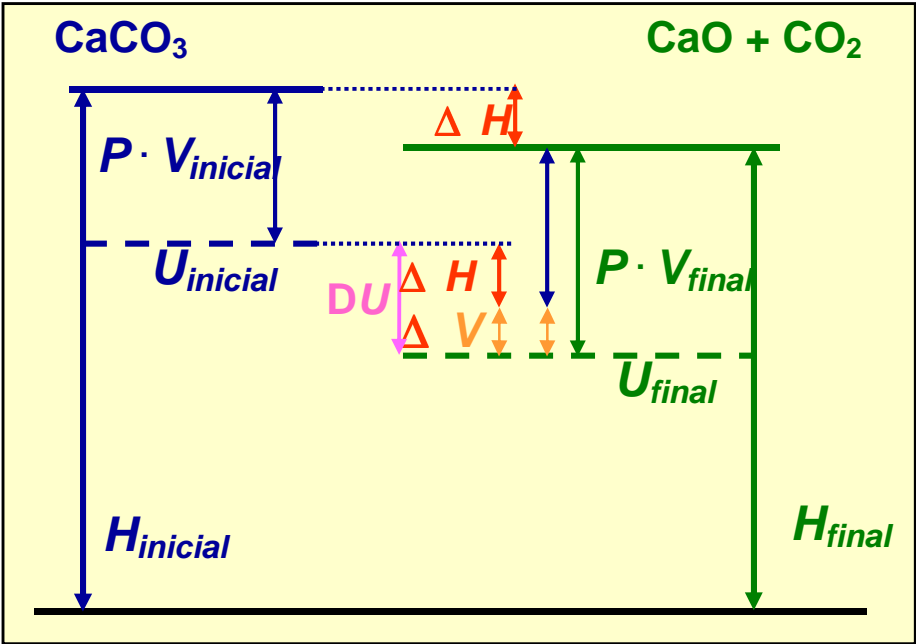
$$dH_p = (dq)_p \quad \underline{\text{a P constante!!}}$$

DH_p es una medida de la cantidad de calor que pierde o gana un sistema a presión constante.



$$\Delta H_p = \Delta U + P \Delta V$$

(P = cte.)



$$\Delta H_p = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

$$q_p = \Delta H \quad \Delta U = q_v$$

$$H = U + PV$$

$$\Downarrow$$

$$q_p = \Delta H$$

$$\Delta U = q + W$$

$$P = \text{cte} \implies \Delta U = q_p - P\Delta V$$

$$V = \text{cte} \implies \Delta U = q_v - P\Delta V \implies \Delta U = q_v$$

En una reacción química: **Reactivos** \rightarrow **Productos**
 (situación inicial) (situación final)

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

H no se puede determinar, sólo $\Delta H = q_{\text{pse}}$ determina

Relación entre q_p y q_v

Por definición: $H \equiv U + PV$ por tanto : $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

1.- Si sólo participan sólidos y líquidos

$$\Delta(PV) \text{ muy pequeña} \Rightarrow \Delta(PV) \ll \Delta U \quad \Delta H \approx \Delta U \quad q_p = q_v$$

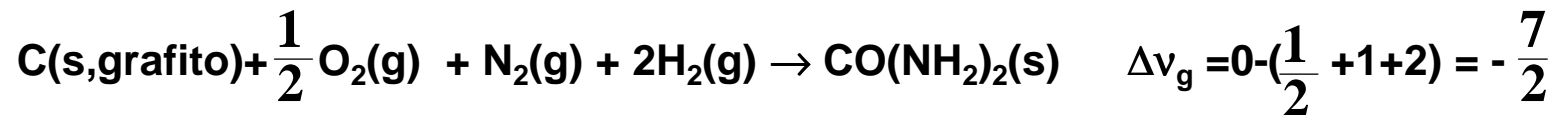
Por ejemplo: $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

2.- Si participan gases (con comportamiento ideal)

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta(nRT) = \Delta n(RT) \quad [\Delta n(\text{ moles en estado gas}): \Delta v_g]$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta v_g \cdot RT \quad \Rightarrow \quad q_p = q_v + \Delta v_g \cdot RT$$

Por ejemplo:



$$H = \Delta U + \left(-\frac{7}{2}\right) RT$$

$$q_p = q_v + \left(-\frac{7}{2}\right) RT$$

3. Entalpías de reacción y de formación estándar

REPRESENTACIÓN DE ΔH EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

valores absolutos de H ?? y valores absolutos de U ?? \longrightarrow ΔH

Como H es función de estado, ΔH tienen un valor fijo y sólo dependen del estado inicial y final

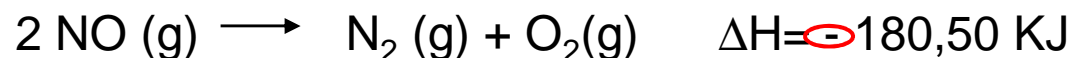
El concepto de entalpía es muy útil porque permite calcular muchos calores de reacción a partir de un número pequeño de datos experimentales que se han tabulado. Esto es posible gracias a las siguientes características de ΔH :

- ΔH Es una propiedad extensiva (Depende de la cantidad de materia)



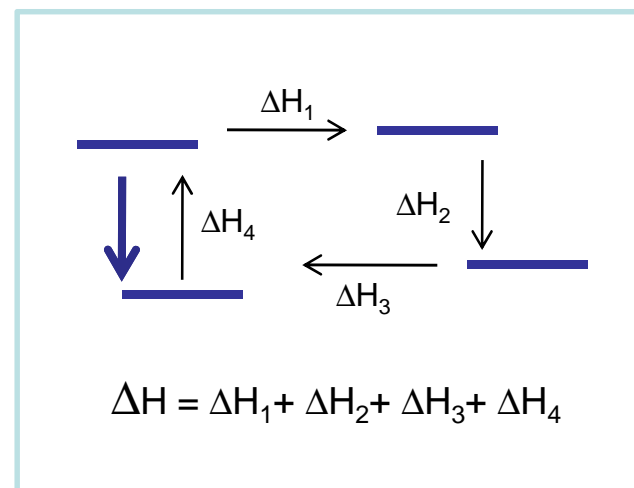
La variación de entalpía es directamente proporcional a las cantidades de sustancia del sistema

- ΔH Cambia de signo cuando se invierte el proceso



- Ley de Hess

Si un proceso transcurre en varias etapas o pasos (incluso sólo hipotéticamente), la ΔH del proceso global es la suma de las ΔH de las etapas individuales



ENTALPÍAS DE REACCIÓN

Entalpía estándar de reacción (ΔH_r^0): ΔH de la reacción a T , cuando los números estequiométricos de moles de los reactivos puros en sus estados estándar a T , se transforman en los números estequiométricos de moles de los productos puros en sus estados estándar a la temperatura T .



$$\Delta H_T^0 = H_{f,T}^0 - H_{i,T}^0 = (cH_{C,T}^0 + dH_{D,T}^0 + \dots) - (aH_{A,T}^0 + bH_{B,T}^0 + \dots)$$

$$\Delta H_T^0 = \sum v_i \bar{H}_{i,T}^0$$

Para hacer el balance energético se considera que las reacciones tienen lugar hasta el consumo total de los reactivos

Estado de referencia de una sustancia a T :

La forma más estable de un elemento a T y P=1bar

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, pero en el límite de $\chi_s=1$
- Disoluciones Reales :
 - Convenio de las Disoluciones Ideales.
 - Convenio de las Disoluciones Diluidas Ideales

ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN. Y ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN



¿Cuánto vale $\bar{H}_{i,T}^0$?

Arbitrariamente: La entalpía normal de formación de cualquier **elemento** en su forma de referencia a la temperatura T, es **cero**

Ej: Br₂ (líquido) a P=1bar y T < 331,5 K $\Delta \bar{H}_{f,T}^0 = 0$

Br₂ (gas) a P=1bar y T > 331,5 K $\Delta \bar{H}_{f,T}^0 = 0$

$\bar{H}_{f,400K}^0(\text{Br}_{2(\text{liq})}) = ?$ Br₂ (gas) \longrightarrow Br₂ (liq) $\bar{H}_{f,400K}^0(\text{Br}_{2(\text{liq})}) = \Delta \bar{H}_{\text{condensacion},400K}^0$

Entalpía 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

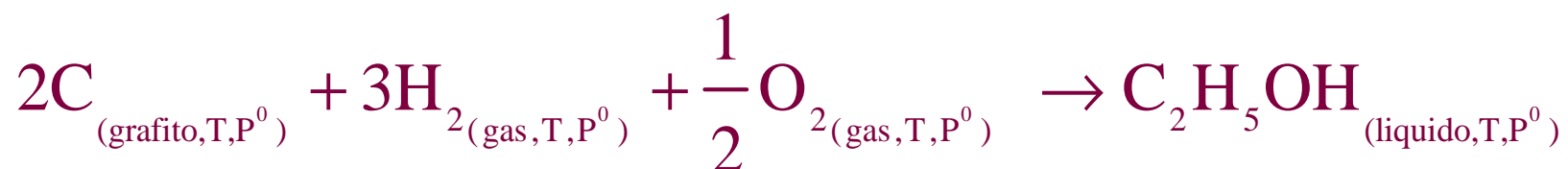
C (grafito, 307K, P⁰) $\Delta \bar{H}_{f,T}^0 = 0$

C (grafito, 307K, P⁰) \longrightarrow C (diamante, 307K, P⁰) $\Delta \bar{H}_{f,307K}^0 C_{(\text{diamante})} = 1,9 \text{ KJ/mol}$

Entalpía normal de formación a T:

Se define **entalpía de formación estándar** ΔH_f° , de un compuesto, al calor intercambiado en la **formación** de **1 mol** de dicho compuesto **a partir de los elementos** que lo componen en su estado estándar **ΔH_f° tabulada a 298 K**

$$\Delta \bar{H}_{f,T}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) = ?$$



$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f,T}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) - 2\Delta H_{f,T}^0 (\text{C}_{(\text{graf})}) - 3\Delta H_{f,T}^0 (\text{H}_{2(\text{g})}) - \frac{1}{2}\Delta H_{f,T}^0 (\text{O}_{2(\text{g})})$$

↑
(medida experimental)

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_2, \text{gas}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_f^0 (\text{C}, \text{sol}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2, \text{gas}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{25^\circ\text{C}}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{liq}) = -277.69 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1}$$

Se miden algunas $\Delta H_{f,T}^{\circ}$, y se tabulan, lo que permite calcular las entalpías normales de reacción ΔH_T° :

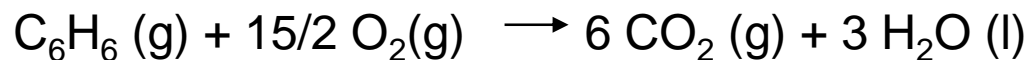
Propiedades termodinámicas del estado estándar a 25°C y 1 Bar

Sustancia	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (KJ/mol)
Ag ⁺ (aq)	105,56
Br (g)	111,884
Br ⁻ (aq)	-121,55
Br ₂ (l)	30,907
C (grafito)	0
C(diamante)	1,897
C (g)	716,682
CF ₄ (g)	-925
CH ₄ (g)	-74,81
CO (g)	-110,525
CO ₂ (g)	-393,509

- Entalpía de Combustión ΔH en la reacción de oxidación de una sustancia, para dar CO_2 , H_2O y N_2 si la sustancia está constituida por C, H, y N.

*La entalpía estándar de combustión de un compuesto es el calor liberado en la reacción completa de **combustión** de un mol de compuesto en su estado estándar con O_2*

Ej: Combustión de la glucosa en la actividad celular



$$\Delta H_r^\circ = 6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 1 \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})) - 15/2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

↓
Tablas

$$\Delta H_r^\circ = 6 (-94,03\text{kcal}) + 3 (-68,32 \text{ kcal}) - 1 (-13,06 \text{ kcal}) - 15/2 (0) =$$

Una de las aplicaciones más importantes de la termoquímica :
 Valoración de los materiales como fuente de energía

Nutricional

Cal = 1000cal= 1 Kcal

<i>Sustancia</i>	$\Delta H_c^\circ(\text{kJ/g})$
Manzana	-2
Carne vaca	-8
Cerveza	-1,5
Pan	-11
Mantequilla	-34
Queso	-18
Leche	-3
Patatas	-3
Huevos	-6

Combustibles

<i>Sustancia</i>	$\Delta H_c^\circ(\text{kJ/g})$
Carbón de leña	-35
Carbón de hulla	-30
Gasolina	-34
Queroseno	-37
Gas Natural	-50
Madera	-20
Basura urbana	-12,7

4. Medida experimental y determinación de calores de reacción

Para determinar experimentalmente q_p (ΔH) y/o q_v (ΔU) de una reacción o proceso éste debe ser:

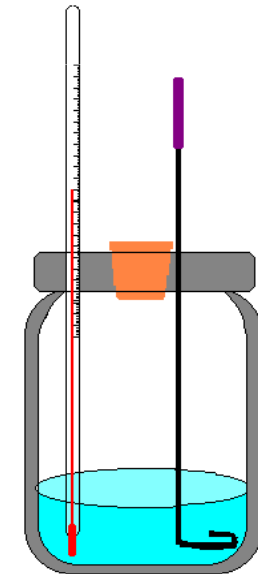
- 1.- Rápido
- 2.- Total
- 3.- Que no existan reacciones secundarias

Cumplen estas condiciones:

- Procesos de disolución, reacciones de neutralización, ...: no participan gases y $P = \text{cte} \Rightarrow q_p$

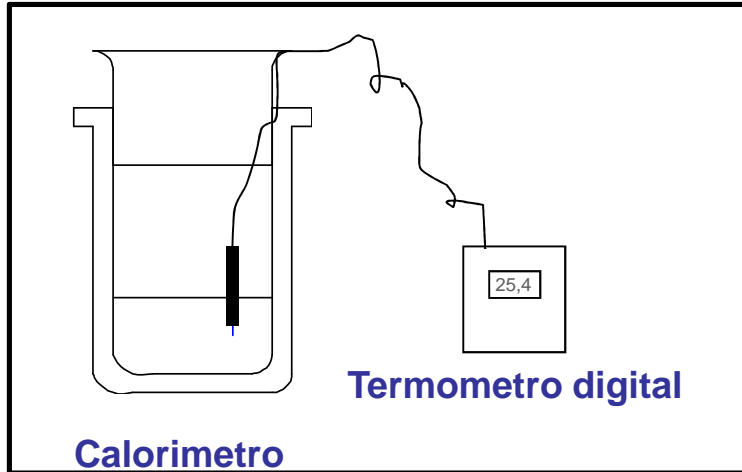
CALORIMETRO ADIABÁTICO

Dispositivos que no están sellados y por lo tanto las mediciones se efectúan en condiciones de presión atmosférica constante, aunque se considera que no hay pérdida de calor hacia el exterior.



Vaso Dewar ($P = \text{cte}$)

Determinación experimental del calor de neutralización HCl -NaOH



Calorímetro adiabático

La reacción transcurre en disolución
 $P = Cte \Rightarrow$ Se determina $q_p = \Delta H$

Adiabático:

$$q_p(\text{total}) = \Delta H(\text{total}) = 0$$

En las **determinaciones de calor a presión constante**: El cambio de calor del proceso ($q_{\text{reacción}}$) es igual al cambio de entalpía (ΔH) y puede calcularse a partir del cambio de temperatura y de la capacidad calorífica de la disolución y del calorímetro:

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{disolución}} + q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{reacción}}$$

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

$$q_{\text{reacción}} = - (q_{\text{disolución}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q_{\text{disolución}} = m_{\text{disolución}} c_{\text{disolución}} \Delta t = C_{\text{disolución}} \Delta t$$

$$q_{\text{calorímetro}} = m_{\text{calorímetro}} c_{\text{calorímetro}} \Delta t = C_{\text{calorímetro}} \Delta t$$

Medida experimental y determinación de calores de reacción

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{disolución}} + q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{reacción}}$$

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

$$q_{\text{disolución}} = m_{\text{disolución}} c_p \text{ disolución } \Delta t = C_p \text{ disolución } \Delta t$$

**q_{mez} : Calor de mezcla de reactivos,
en disoluciones diluídas**

$$c_p \sim c_p \text{ agua} = 1 \text{ cal.g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 4,184 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

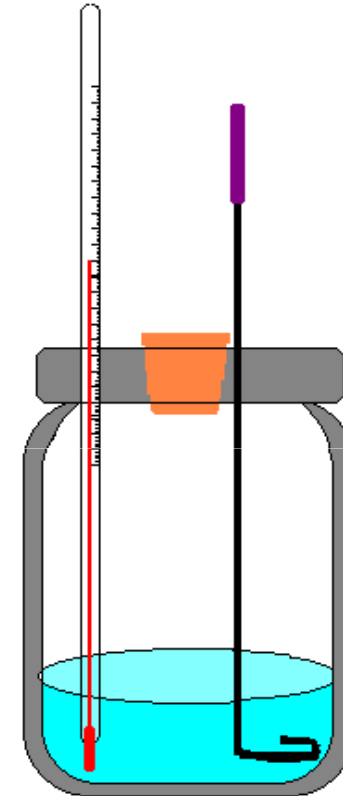
$$q_{\text{calorímetro}} = m_{\text{calorímetro}} c_p \text{ calorímetro } \Delta t = C_p \text{ calorímetro } \Delta t$$

**Capacidad calorífica del calorímetro (se determina
empleando agua destilada)**

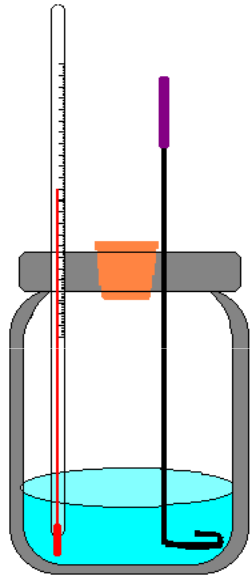
- Reacciones de combustión: Participan gases (O_2, CO_2, \dots), por consiguiente $V = cte \Rightarrow q_v$:

BOMBA CALORIMÉTRICA 

Sistema aislado en cuyo interior se coloca la **sustancia** en contacto con un **hilo de alambre** (resistencia eléctrica) y **atmósfera de O_2** . Con unos cables de encendido se consigue una **chispa eléctrica** que hará arder la sustancia.



La bomba se encuentra sumergida en **un gran recipiente con una masa conocida de agua**, de manera que el calor desprendido de la combustión es absorbido por el recipiente y por el agua, lo que se traduce en un **aumento de la temperatura** del agua que se mide con **un termómetro de precisión** ($0,01^\circ C$)



Se puede determinar el calor de combustión

$$V = cte \Rightarrow$$

Mismo fundamento que el calorímetro adiabático