

TEMA 7

TERMOQUÍMICA. LA COMBUSTIÓN



1

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

Contenidos:

1. **Sistemas y transformaciones termodinámicas.**
2. **Primer principio de la termodinámica. Energía interna**
3. **Ecuación calorimétrica.**
4. **Transformaciones a volumen y presión constante. Entalpía. Balances de energía.**
5. **La ley de Hess y los calores de reacción**
6. **Reacciones de combustión y combustibles.**
7. **Estequiometría de la combustión**
8. **Segundo principio de la termodinámica. Entropía.**
9. **Espontaneidad de las reacciones químicas. Energía libre de Gibbs.**

2

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

Bibliografía:

Libros de Teoría y Problemas

- Chang R. Química. McGraw Hill. México, 2010. (Cap. 6 y 18)
- Petrucci R. H., Harwood W.S. Química General. Prentice Hall. Madrid, 2003. (Capítulo 7 y 20)
- Reboiras M.D. Química. La Ciencia Básica. Thomson. Madrid, 2005.

Libros de Probemas Resueltos

- Fernández M.R., Fidalgo J.A. 1000 Problemas de Química General. Everest. León, 1996.
- Reboiras M.D. Problemas Resueltos de Química. La Ciencia Básica. Thomson. Madrid, 2007.

3

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

Webs de Interés

1- Chang 8^a edición:

http://highered.mcgraw-hill.com/sites/0072512644/student_view0/

2- Química. La ciencia central. 7^a edición:

http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/blb_la/

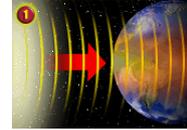
4

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

0. Conceptos Previos

Energía: Capacidad para efectuar un trabajo

- **E. Radiante:** ondas electromagnéticas: luz visible, ondas de radio, rayos ultravioletas, rayos infrarrojos,...
- **E. Térmica:** movimiento aleatorio de átomos y las moléculas.
- **E. Química:** almacenada en las unidades estructurales de las sustancias (enlaces químicos).
- **E. Potencial:** asociada a la posición de un objeto.
- **E. Cinética:** asociada al movimiento de un objeto.



OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Sistemas y Transformaciones Termodinámicas

Termodinámica: Ciencia que estudia las transformaciones e intercambios de energía.

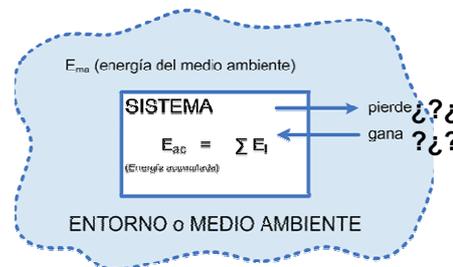
Termoquímica: Estudia específicamente las transformaciones e intercambios de energía debidas a una reacción química.

Sistema

La parte específica del universo que es objeto de estudio

Entorno

Resto del universo que rodea al sistema



6

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Sistemas y Transformaciones Termodinámicas

Sistema aislado



No hay transferencia de materia ni energía



Sistema cerrado



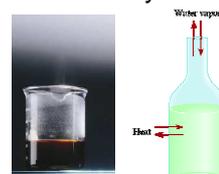
No hay transferencia de materia pero sí de energía



Sistema abierto



Hay transferencia de materia y energía



Los sistemas experimentan procesos

Endotérmico

El sistema **gana** energía en forma de calor



Exotérmico

El sistema **pierde** energía en forma de calor

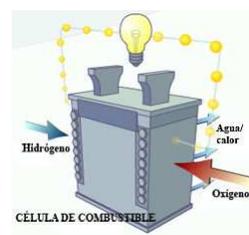
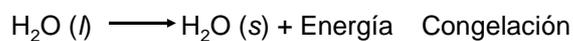
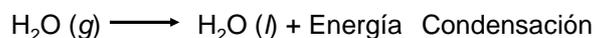
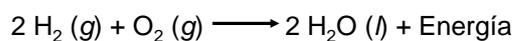


OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

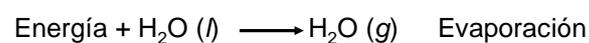
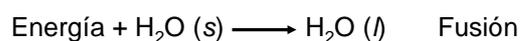
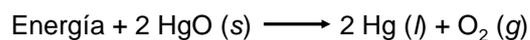
1. Sistemas y Transformaciones Termodinámicas

Desde el punto de vista de la termoquímica

✓ Procesos Exotérmicos:



✓ Procesos Endotérmicos:



8

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Primer Principio de la Termodinámica. E. Interna

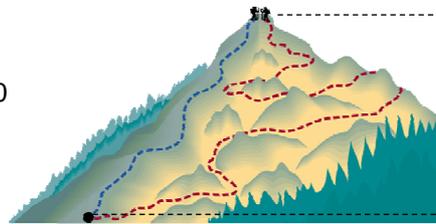
La energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma.

$$\Delta E_{\text{Universo}} = 0$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{alrededores}} = 0$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{alrededores}}$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$



$$E = E_p + E_c$$

$$E_c = 0$$

$$E = E_p + E_c$$

$$E_p = 0$$

Energía interna de un sistema, U

- **Energía cinética:** movimiento de las moléculas y e^-
- **Energía potencial:** atracción y repulsión entre: e^- y núcleos moléculas
- **Energía enlaces protones y neutrones**

9

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Primer principio de la termodinámica. E. Interna

¿Cómo se calcula U ?

$$U = \sum E_c + E_p + E_n$$



Muy difícil de cuantificar para un sistema.

Las variaciones de Energía Interna sí son medibles

$q = \text{calor}$
 $w = \text{trabajo}$

} intercambios de energía entre el sistema y los alrededores

De acuerdo con la **1^a Ley de la Termodinámica:**

$$\Delta U_{\text{SIST}} + \Delta U_{\text{ENT}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{SIST}} = -\Delta U_{\text{ENT}}$$

$$\Delta U_{\text{SIST}} = q + w$$

La variación de Energía interna (U) de un sistema es la suma del intercambio de calor (q) entre el sistema y entorno y el trabajo (w) realizado por o sobre el sistema.

10

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Primer Principio de la Termodinámica. E. Interna

$$\Delta U = q + w \left\{ \begin{array}{l} \Delta U > 0 \quad \text{El sistema gana energía} \\ \Delta U = 0 \quad \text{La energía del sistema no varía} \\ \Delta U < 0 \quad \text{El sistema pierde energía} \end{array} \right.$$

$$\text{Si el Sistema} \left\{ \begin{array}{l} \checkmark \text{ Recibe calor} \quad q > 0 \\ \checkmark \text{ Emite calor} \quad q < 0 \\ \checkmark \text{ Recibe trabajo} \quad w > 0 \\ \checkmark \text{ Realiza trabajo} \quad w < 0 \end{array} \right.$$

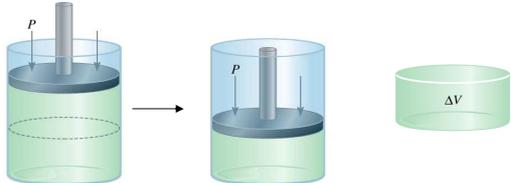
- **U , es una función de estado**, y sólo depende del estado inicial y final sin importar cómo se ha alcanzado dicho estado.
- **q y w no son funciones de estado**, se manifiestan durante un proceso (cambio) y dependen de la trayectoria que siga el proceso₁₁

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Primer Principio de la Termodinámica. E. Interna

Trabajo

$w = F \cdot d$ $w = -P_{ext} \cdot \Delta V$

$$P \cdot V = \frac{F}{d^2} \cdot d^3 = F \cdot d = w$$

Si $\Delta V > 0$

La expansión del gas realiza trabajo

$w < 0$

Si $\Delta V < 0$

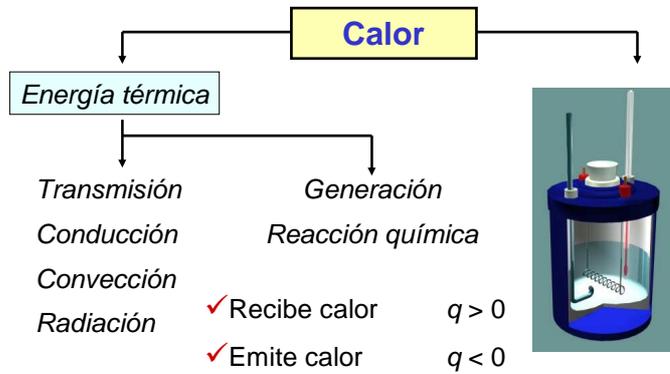
La compresión del gas recibe trabajo

$w > 0$

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

12

2. Primer Principio de la Termodinámica. E.Interna



Caloría (cal): La cantidad de calor necesaria para variar un grado Celsius la temperatura de un gramo de agua

Julio (J): Es la unidad de energía básica en el sistema internacional

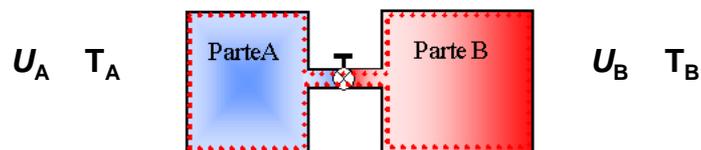
$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

13

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación Calorimétrica

Calor: Energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores como resultado de una diferencia de temperaturas.



¿Cuánto calor se transferirá de B a A?



14

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación Calorimétrica

Caso 1: Calor intercambiado sin cambio de estado físico

$$\text{Cantidad de calor } (q) = \text{masa } (m) \cdot \text{calor específico } (c) \cdot \Delta T$$

Capacidad Calorífica

Si $\Delta T > 0$, $q > 0$ sistema gana temperatura, recibe calor, gana U

Si $\Delta T < 0$, $q < 0$ sistema pierde temperatura, emite calor, pierde U

1ª Ley de la Termodinámica

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

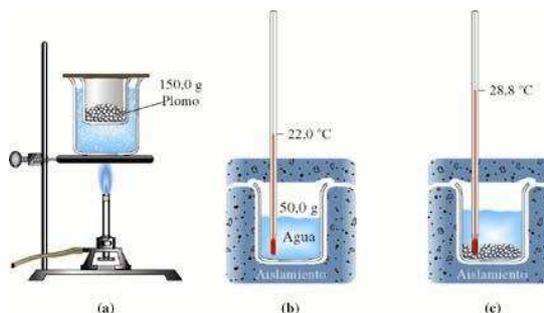
$$q_{\text{sistema}} = -q_{\text{entorno}}$$

15

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación Calorimétrica

¿Cómo se calcula un calor específico?



$$q_{\text{plomo}} = -q_{\text{agua}}$$

$$q_{\text{agua}} = m \cdot c \cdot \Delta T = (50,0 \text{ g}) \cdot (4,184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \cdot (28,8 - 22,0)^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{agua}} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$q_{\text{plomo}} = -1,4 \cdot 10^3 \text{ J} = m \cdot c \cdot \Delta T = (150,0 \text{ g}) \cdot (c) \cdot (28,8 - 100,0)^\circ\text{C}$$

$$c_{\text{plomo}} = 0,13 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

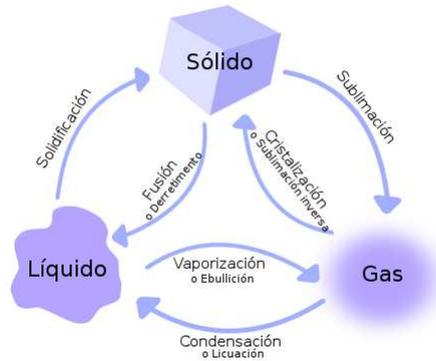
16

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación Calorimétrica

Caso 2: Calor intercambiado con cambio de estado físico

Cantidad de calor (q) = masa (m) · calor específico de cambio de fase (c)



Aumento del orden, $q < 0$

Aumento del desorden, $q > 0$

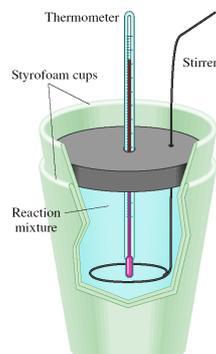
17

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación Calorimétrica

Caso 3: Calor intercambiado con el calorímetro

- En **condiciones ideales** el calorímetro debe aislar su contenido del exterior para minimizar el intercambio de calor.
- En **condiciones reales** el calorímetro absorbe calor de su contenido.



Capacidad calorífica del calorímetro

Cantidad de calor absorbido por el calorímetro

Normalmente se expresa como:

“Masa de Agua Equivalente”

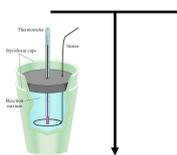
18

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación Calorimétrica

Caso 3: Calor intercambiado con el calorímetro

100 mL de agua
a 100°C



100 mL de agua
a 18°C

**Calor cedido por
el agua caliente**

200 mL de agua a
52°C

**Calor ganado
por el agua fría**

$$Q_c = 100 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} \cdot (52 - 99)$$

$$Q_f = 100 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} \cdot (52 - 18)$$

$$Q_c = -4700 \text{ cal}$$

$$Q_f = 3400 \text{ cal}$$

Calor absorbido por el calorímetro = 4700 - 3400 = 1300 cal

$$1300 \text{ cal} = m_{\text{eq}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (t_f - t_o) = m_{\text{eq}} \cdot 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} \cdot (52 - 18)^\circ\text{C}$$

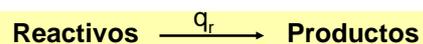
$$m_{\text{eq}} = 38 \text{ g H}_2\text{O}$$

19

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

Consideremos la siguiente reacción química:



Estado Inicial

Estado final

$U_i \quad T_i \quad p_i \quad V_i$

$U_f \quad T_f \quad p_f \quad V_f$

$$\Delta U = U_f - U_i = q_r + w \quad (1^{\text{a}} \text{ Ley Termodinámica})$$

Si la reacción tiene lugar en un recipiente aislado de volumen constante:

$$\Delta U = U_f - U_i = q_r + w = q_r - p \cdot \Delta V = q_r - 0 = q_r$$

$$\Delta U = q_r = q_v$$



El calor de reacción para una reacción que transcurre a volumen constante (q_v) es igual a la variación de U que experimenta.



OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

Si la reacción tiene lugar en un recipiente a presión constante

$$\Delta U = U_F - U_I = q_p + w = q_p - P \cdot \Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Como U, P y V son funciones de estado debe ser posible obtener la expresión $\Delta U + P \cdot \Delta V$ a partir de otra función de estado.



Heike Kamerlingh Onnes

La suma de la variación de energía interna y el producto de la presión por el volumen es la variación de Entalpía, ΔH .

21

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

Si el proceso tiene lugar a **Presión Constante**

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

- El calor de reacción a presión constante (q_p) es igual a la variación de la entalpía.
- El calor de reacción a volumen constante (q_v) es igual a la variación de la energía interna.

$$\Delta H = q_p$$

$$\Delta U = q_v$$

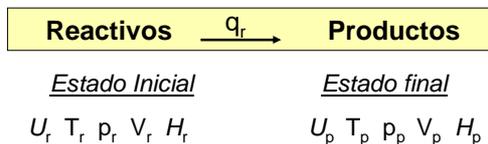
$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

22

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

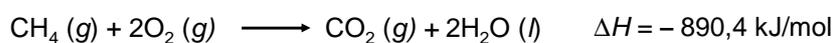
4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

Consideremos la siguiente reacción química:

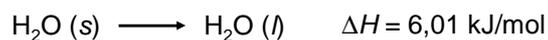


Entalpía de reacción: diferencia entre las entalpías de los productos y de los reactivos: $\Delta H = H_p - H_r$

$\Delta H < 0$ reacción exotérmica, $q_r < 0$



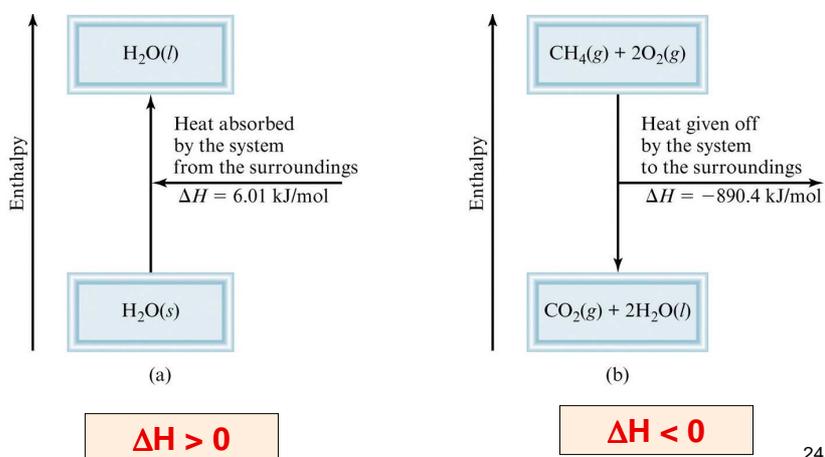
$\Delta H > 0$ reacción endotérmica, $q_r > 0$



OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

Diagramas de Entalpía

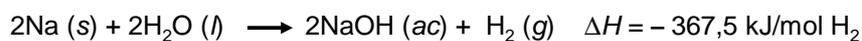


24

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

EJEMPLO 1: Comparación entre ΔU y ΔH



$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$P\Delta V = (n_f - n_i) \cdot R \cdot T$$

$$P\Delta V = (1 - 0) \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$P\Delta V = 24,5 \text{ L} \cdot \text{atm} = 2,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -367,5 \text{ kJ} - 2,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -370,0 \text{ kJ/mol}$$



Parte de la energía interna liberada se usa para realizar el trabajo de expansión de los productos gaseosos.

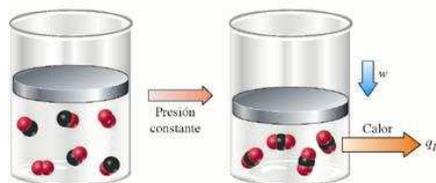
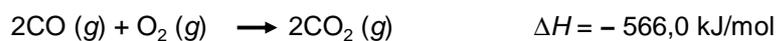
Si no hay productos gaseosos en la reacción $\Delta V \approx 0$ $\Delta U = \Delta H$

25

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

EJEMPLO 2: Comparación entre ΔU y ΔH



$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$P\Delta V = (n_f - n_i) \cdot R \cdot T$$

$$P\Delta V = (2 - 3) \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$P\Delta V = -24,5 \text{ L} \cdot \text{atm} = -2,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -566,0 \text{ kJ} - (-2,5 \text{ kJ})$$

$$\Delta U = -563,5 \text{ kJ}$$

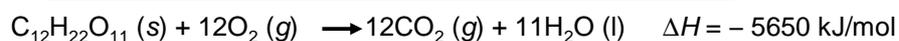
Además de la entalpía liberada, el sistema recibe el trabajo de compresión del entorno, debido a la disminución del número de moles en la reacción.

26

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

EJEMPLO 3: Comparación entre ΔU y ΔH



$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$P\Delta V = (n_f - n_i) \cdot R \cdot T$$

$$P\Delta V = (12 - 12) \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$P\Delta V = 0 \text{ L}\cdot\text{atm} = -0 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -5650 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -5650 \text{ kJ} = \Delta H$$

Cuando no hay variación de volumen, $\Delta n=0$, el calor de reacción a V cte (ΔU) es igual al calor de reacción a p cte, (ΔH).

Lo mismo ocurre cuando no hay productos gaseosos en la reacción.

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

Recapitulando:

La entalpía es una función de estado



La ΔH de una reacción depende del estado inicial de los reactivos y del estado final de los productos.

Es necesario determinar unas condiciones estándares para los reactivos y productos.

Condiciones Estándar **25 °C y 1 atmósfera de presión**

Entalpía estándar de formación (ΔH_f°): Es el calor que acompaña a la formación de 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en su estado más estable a 1 atm y a 25 °C.

ΔH_f° de cualquier elemento en su forma más estable (alotrópica) es 0

28

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Transformaciones a P y V constantes. Entalpía.

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O(g)	81.36
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-271.6	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	Zn(s)	0
H ₂ O(l)	-285.8	ZnO(s)	-348.8

25°C
1 atm

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. La Ley de Hess y los Calores de Reacción

La Entalpía Estándar de reacción (ΔH_r°) es la entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm y 25°C.



$$\Delta H_r^\circ = [c\Delta H_f^\circ (C) + d\Delta H_f^\circ (D)] - [a\Delta H_f^\circ (A) + b\Delta H_f^\circ (B)]$$

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

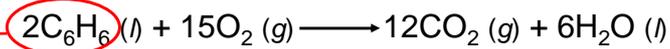
¿Cómo calcular la entalpía de una reacción?

30

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. La Ley de Hess y los Calores de Reacción

El benceno (C_6H_6) arde en presencia de aire para producir dióxido de carbono y agua en estado líquido. ¿Cuanto calor se libera por mol de enceno quemado? La entalpía de formación estandar del benceno es 49.04 kJ/mol.



$$\Delta H_{rxn}^0 = \sum n\Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum m\Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = [12\Delta H_f^0(CO_2) + 6\Delta H_f^0(H_2O)] - [2\Delta H_f^0(C_6H_6)]$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = [12 \times -393.5 + 6 \times -187.6] - [2 \times 49.04] = -5946 \text{ kJ}$$

$$\frac{-5946 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -2973 \text{ kJ/mol } C_6H_6$$

31

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. La Ley de Hess y los Calores de Reacción

Hay 2 métodos posibles para determinar ΔH_f^0

Método Directo



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(CO_2, g) - [\Delta H_f^0(C, \text{grafito}) + \Delta H_f^0(O_2, g)]$$

$$\Delta H_r^0 = -393,5 - (0 + 0)$$

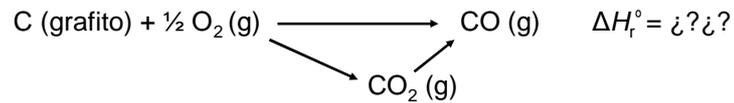
$$\Delta H_f^0(CO_2, g) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

32

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. La Ley de Hess y los Calores de Reacción

Método Indirecto



Ley de Hess



En una reacción química, el ΔH es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos, ya que ΔH al ser una función de estado, sólo depende del **estado final** e **inicial**.

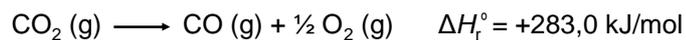
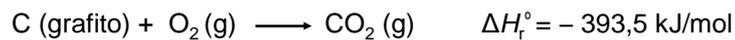
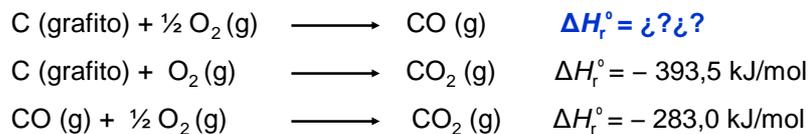
$$\Delta H_r^\circ \text{ desconocida} = \sum \Delta H_r^\circ \text{ conocidas}$$

33

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. La Ley de Hess y los Calores de Reacción

Método Indirecto

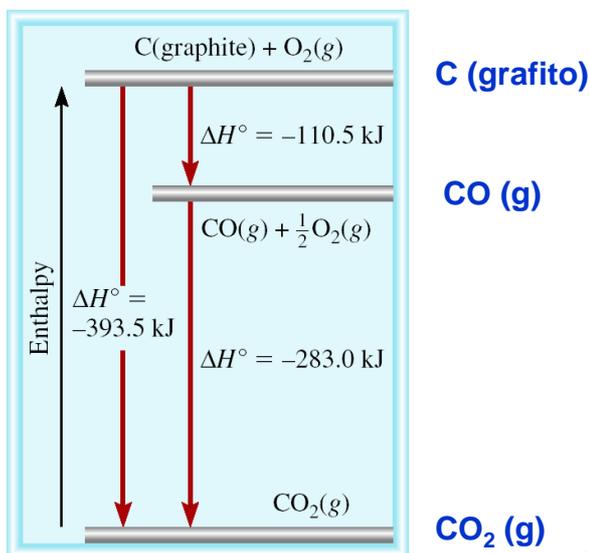


34

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. La Ley de Hess y los Calores de Reacción

Método Indirecto



35

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Reacciones de Combustión y los Combustibles

Se pueden trasladar a las Reacciones de Combustión, de gran interés, los conceptos estudiados en Termoquímica.

- Interesa:**
- 1) La valoración de un material como fuente de energía.
 - 2) La cantidad de energía liberada por un combustible tras su combustión.

La Combustión es un Proceso Químico por el que un **combustible** se combina rápidamente con un **oxidante/comburente** liberando la **energía** almacenada en forma de energía térmica y luz.



36

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Reacciones de Combustión y los Combustibles

Combustible

Cualquier sustancia capaz de liberar energía cuando se quema.

Sólida: coque, carbón y la madera.

Líquida: gasóleo, el queroseno o la gasolina.

Gas: gas natural, butano o propano (GLPs).

Comburente:

Oxígeno: Aire (21% volumen, 21% moles)

Aire enriquecido: > 21% O₂

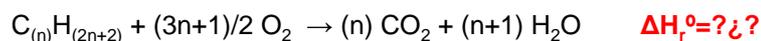
O₂ puro

37

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Reacciones de Combustión y Combustibles

Combustión:



Calor de
Combustión



$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$$

$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ CO_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ C_{(n)}H_{(2n+2)} - (3n+1)/2 \Delta H_f^\circ O_2$$

$$\downarrow$$
$$\Delta H_f^\circ O_2 = 0$$

$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ CO_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ C_{(n)}H_{(2n+2)}$$

38

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Reacciones de Combustión y Combustibles

¿Cuanto calor se libera cuando 266 g de fósforo blanco (P₄) se quema en presencia de aire?

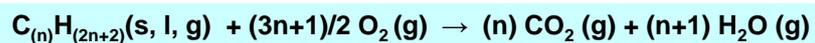


$$266 \text{ g P}_4 \times \frac{1 \text{ mol P}_4}{123.9 \text{ g P}_4} \times \frac{3013 \text{ kJ}}{1 \text{ mol P}_4} = 6470 \text{ kJ}$$

39

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Reacciones de Combustión y Combustibles



- ✓ Si después de la combustión el agua queda en **estado líquido**:

$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (\text{l}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_{(n)}\text{H}_{(2n+2)}$$

$\Delta H_r^\circ = \text{Poder Calorífico Superior/Absoluto}$

- ✓ Si el agua queda en **estado gaseoso**:

$$\Delta H_r^\circ = (n) \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + (n+1) \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_{(n)}\text{H}_{(2n+2)}$$

$\Delta H_r^\circ = \text{Poder Calorífico Inferior/Útil}$

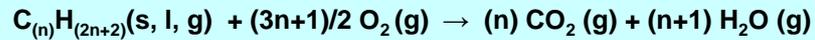
Parte de la energía liberada en la combustión se utiliza en evaporar el agua.

Es la energía verdaderamente aprovechable de la combustión.

40

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

7. Estequiometría de la combustión



1.- Combustión Completa:

El combustible dispone de todo el O_2 necesario para que todo el C y el H alcancen su máximo grado de oxidación, CO_2 y H_2O .

Es difícil llegar a una combustión completa sin exceso de aire.

$$\text{Coeficiente de Exceso de Aire} = \frac{\text{Cantidad de oxígeno real aportado}}{\text{Cantidad de oxígeno estequiométrico}}$$

Gases: 1 – 1,1

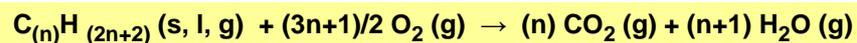
Líquidos: 1,1 – 1,2

Sólidos: 1,2 – 2

41

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

7. Estequiometría de la combustión



2.- Combustión Neutra:

El combustible dispone del O_2 estequiométrico, pero la combustión puede no ser completa.

Coeficiente de exceso de aire = 1

3.- Combustión Incompleta:

El combustible no dispone del O_2 estequiométrico y algún elemento no alcanza el máximo grado de oxidación y aparecen **inquemados**:

Sólidos: cenizas, coque

Gaseosos: CO, H_2

42

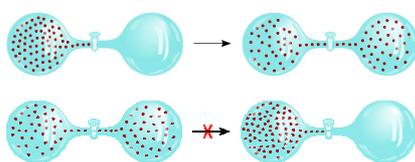
OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

¿Cómo sabremos si una reacción ocurrirá o no?

En la naturaleza hay **procesos espontáneos**:

- ✓ El agua fluye hacia abajo.
- ✓ El calor fluye de un objeto caliente hacia uno frío.
- ✓ Un gas se expande en el vacío.
- ✓ El azúcar se disuelve en la leche.
- ✓ El hierro en el agua se oxida.



Procesos No espontáneos:
Sin aporte de energía, nunca suceden espontáneamente.

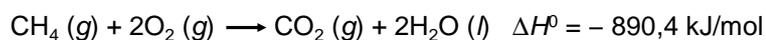
43

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

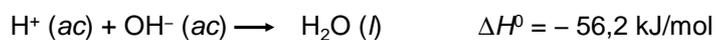
8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

En la naturaleza se dan reacciones químicas espontáneamente:

▪ **Combustión:**



▪ **Neutralización ácido-base:**



▪ **Disociación:**



▪ **Cambio de estado:**



44

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

- ✓ El carácter exotérmico favorece la espontaneidad, pero no la garantiza.
- ✓ No se puede predecir la espontaneidad de una reacción si sólo se consideran los cambios de energía.

Entropía (S)

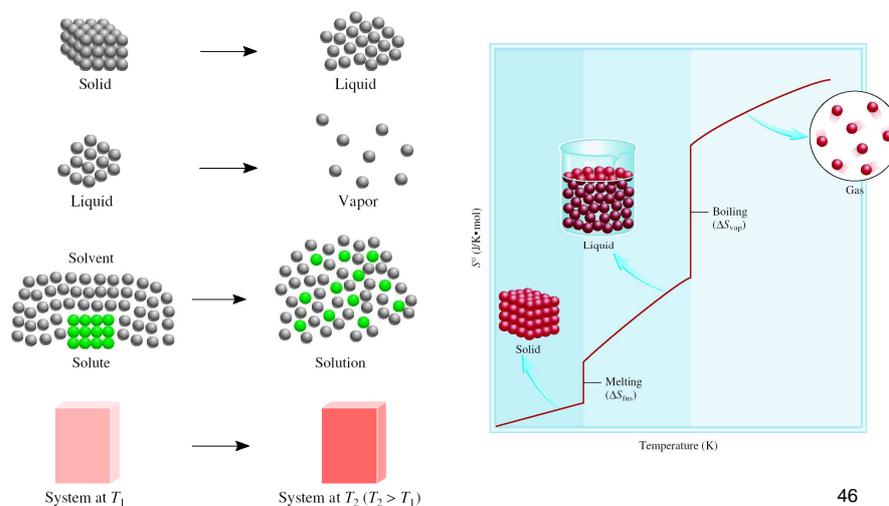
- ✓ Es una medida del grado de desorden del sistema.
- ✓ La entropía es una función de estado.

45

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

Procesos que aumentan la entropía (desorden)



46

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

Segunda Ley de la Termodinámica:

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio.

La entropía del universo tiende a aumentar con el tiempo.

✓ **Proceso Espontáneo:** $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$

✓ **Proceso en Equilibrio:** $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$

47

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

✓ La entropía es una función de estado.

✓ Se puede calcular la entropía absoluta con métodos calorimétricos.

✓ **3^a Ley de la Termodinámica:**
La entropía de un cristal de un compuesto puro a 0 K es 0.

✓ Se define la entropía estándar (S°) a 1 atm y 25°C.

Substance	S° (J/K · mol)
H ₂ O(l)	69.9
H ₂ O(g)	188.7
Br ₂ (l)	152.3
Br ₂ (g)	245.3
I ₂ (s)	116.7
I ₂ (g)	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
CH ₄ (methane)	186.2
C ₂ H ₆ (ethane)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

48

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

Se define la entropía estándar (ΔS_r°) de una reacción a 1 atm y 25°C



$$\Delta S_r^\circ = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos})$$

Si la reacción implica....

- Aumento de moléculas de gas $\Rightarrow \Delta S_r^\circ > 0$
- Disminución de moléculas de gas $\Rightarrow \Delta S_r^\circ < 0$
- Cantidad de moléculas de gas constante $\Rightarrow \Delta S_r^\circ \approx 0$
- Sólidos y líquidos $\Rightarrow \Delta S_r^\circ \approx 0$

49

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la termodinámica. Entropía

- ✓ Si hay disminución de moléculas de gas, $\Delta S_r^\circ < 0$:



$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{CO}_2) - [2 \cdot S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = 427,2 - [395,8 + 205,0] = -173,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

- ✓ Si hay aumento de moléculas de gas, $\Delta S_r^\circ > 0$:



$$\Delta S_r^\circ = [S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{CaO})] - S^\circ(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta S_r^\circ = [39,8 + 213,6] - 92,9 = 160,5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

50

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

Paralelismo entre entalpía (H) y entropía (S)

- ✓ En los procesos a P constante: $Q_{\text{sist}} = \Delta H_{\text{sist}}$
- ✓ Procesos exotérmicos: $\Delta H_{\text{sist}} < 0$ $\Delta S_{\text{ent}} > 0$
- ✓ Procesos endotérmicos: $\Delta H_{\text{sist}} > 0$ $\Delta S_{\text{ent}} < 0$
- ✓ Luego, ΔS_{ent} es proporcional a $-\Delta H_{\text{sist}}$ (influye T_{ent}^a).
- ✓ El calor liberado por un proceso exotérmico varía poco la T_{ent}^a cuando ésta es alta.
- ✓ La misma cantidad de calor liberado en un entorno con T_{ent}^a baja variará más dicha T^a .

$$\Delta S_{\text{ent}} = -\Delta H_{\text{sist}} / T$$

51

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

8. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}}$$

$$\Delta S_{\text{ent}} = -\Delta H_{\text{sist}} / T$$

$$\Delta S_r^{\circ} = \sum n S^{\circ} (\text{productos}) - \sum m S^{\circ} (\text{reactivos})$$

Proceso espontáneo: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

Proceso en equilibrio: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$

52

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

9. Espontaneidad. E. Libre de Gibbs. Equilibrio

Para un proceso espontáneo:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0 \\ \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}} / T > 0 \\ T S_{\text{univ}} &= T \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}} > 0 \\ -T \Delta S_{\text{univ}} &= -T \Delta S_{\text{sis}} + \Delta H_{\text{sis}} > 0 \\ \underbrace{-T \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}}}_{< 0} &< 0\end{aligned}$$

Para un proceso que se lleva a cabo a presión constante y a una determinada temperatura, si los cambios en la entalpía y en la entropía del sistema son tales que $\Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}} < 0$, el proceso debe ser espontáneo



$$G = H - TS$$

Energía libre de Gibbs, G

53

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

9. Espontaneidad. E. Libre de Gibbs. Equilibrio

$$-T \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}}$$

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}}$$

ΔG (sentido físico): Es la energía disponible para realizar trabajo.

- $\Delta G < 0$ La reacción es espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química.
- $\Delta G = 0$ El sistema está en equilibrio.
- $\Delta G > 0$ La reacción es no espontánea. Será espontánea en la dirección opuesta.

54

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

9. Espontaneidad. E. Libre de Gibbs. Equilibrio

Se define la Energía libre estándar de reacción, ΔG_r° :



$$\Delta G_r^\circ = [c\Delta G_f^\circ C + d\Delta G_f^\circ D] - [a\Delta G_f^\circ A + b\Delta G_f^\circ B]$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ (\text{productos}) - \sum m\Delta G_f^\circ (\text{reactivos})$$

ΔG_r° es el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar, es decir, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar.

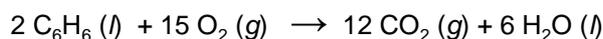
ΔG_f° es el cambio de energía libre resultante de la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar.

55

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

9. Espontaneidad. E. Libre de Gibbs. Equilibrio

Ejemplo:



$$\Delta G_r^\circ = \sum nG_f^\circ (\text{productos}) - \sum mG_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \Delta G_r^\circ CO_2 + 6 \Delta G_r^\circ H_2O] - [2 \Delta G_r^\circ C_6H_6 + 15 \Delta G_r^\circ O_2]$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 (-394,4) + 6 (-237,2)] - [2 (124,5) + 15 (0)]$$

$$\Delta G_r^\circ = - 6405 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G_r^\circ < 0$ La reacción es espontánea

56

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

9. Espontaneidad. E. Libre de Gibbs. Equilibrio

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG
+	+	La reacción es espontánea a altas T^a . A baja T^a la reacción es espontánea en sentido inverso.
+	-	ΔG es positivo. La reacción no es espontánea a ninguna T^a . Es espontánea en sentido inverso a cualquier temperatura.
-	+	ΔG es negativo. La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
-	-	La reacción es espontánea a bajas T^a . A alta T^a la reacción es espontánea en sentido inverso.

57

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

10. Resumen

- 1- Energía es la capacidad para realizar un trabajo. Existen muchas formas de energía que se interconvierten entre sí. La ley de la conservación de la energía establece que es constante la cantidad de energía del universo.
- 2- Un proceso que libera calor hacia los alrededores es exotérmico. Un proceso que absorbe calor de los alrededores es endotérmico.
- 3- El estado de un sistema está definido por propiedades como composición, volumen, temperatura y presión. Estas propiedades se denominan funciones de estado.
- 4- El cambio de una función de estado de un sistema depende sólo del estado inicial y final del sistema y no de la trayectoria por la que transcurrió dicho cambio. La energía es una función de estado. El trabajo y el calor no son funciones de estado.
- 5- La energía puede convertirse de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir (1^a Ley de la Termodinámica). La química se interesa principalmente en la energía térmica, eléctrica y mecánica, que por lo general están relacionadas con el trabajo a presión constante.

58

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

10. Resumen

- 6- La entalpía es una función de estado. Un cambio en la entalpía ΔH es igual a $\Delta E + P \Delta V$ para un proceso a presión constante.
- 7- El cambio de entalpía es una medida del calor de reacción a presión constante.
- 8- Los calorímetros a volumen y presión constante se utilizan para medir los cambios de calor que ocurren en los procesos físicos y químicos.
- 9- La ley de Hess establece que el cambio total de entalpía en una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía en los pasos individuales que conducen a la reacción total.
- 10- La entalpía estándar de una reacción se calcula a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos.
- 11- La entalpía de una reacción de combustión se conoce como Calor de combustión. Dicho calor se conoce como Poder Calorífico Absoluto (o Máximo) si en la combustión se obtiene H_2O en fase líquida, y Poder Calorífico Útil (o Mínimo) si se obtiene H_2O en fase gaseosa.

59

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

10. Resumen

- 12- La entropía se describe como una medida de las diferentes formas en que un sistema puede dispersar su energía. Cualquier proceso espontáneo debe generar un incremento neto en la entropía del universo (Segunda Ley de la Termodinámica).
- 13- La entropía estándar de una reacción química se puede calcular a partir de las entropías absolutas de los reactivos y de los productos.
- 14- La Tercera Ley de la Termodinámica establece que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a 0 K. Esta ley permite la medición de las entropías absolutas de las sustancias.
- 15- Para un proceso químico o físico a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Esta ecuación se utiliza para predecir la espontaneidad de un proceso.
- 16- En condiciones de temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre ΔG es < 0 para un proceso espontáneo y > 0 para un proceso no espontáneo. Para un proceso en equilibrio $\Delta G = 0$.
- 17- El cambio de energía libre estándar para una reacción ΔG_r^0 , se obtiene a partir de las energías libres estándar de formación de los reactivos y los productos.

60

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería