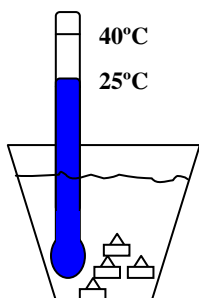


UNIDADE 2. TERMOQUÍMICA.

- 1. INTRODUCCIÓN Á TERMODINÁMICA.**
- 2. CONCEPTOS DA TERMODINÁMICA. EQUIVALENCIA CALOR-TRABALLO.**
- 3. PRIMEIRO PRINCIPIO DE TERMODINÁMICA.**
- 4. ECUACIÓNS TERMOQUÍMICAS. ENTALPÍA ESTÁNDAR.**
- 5. LEI DE HESS**
- 6. ENTALPÍAS DE FORMACIÓN ESTÁNDAR.**
- 7. ENTALPÍAS DE ENLACE E ENTALPIA DE REACCIÓN : $\Delta H_{\text{reacción}}$**
- 8. EXERCIZOS PRÁCTICOS DO TEMA.**

1. Introducción á termodinámica.



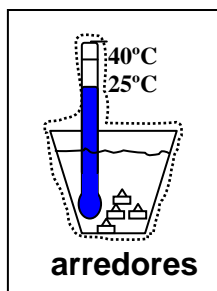
En toda reacción química hai unha absorción ou desprendemento de enerxía manifestada pola absorción ou emisión de **calor**. O estudio destas variacións corresponde á **Termoquímica**.

Na experiencia da figura, feita nun laboratorio, engadíronse cravos ou limaduras de ferro a unha disolución de sulfato de cobre CuSO_4 e observouse un aumento da temperatura da disolución duns 15°C , a causa da calor desprendida na reacción seguinte: $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$

As causas que podan explicar a emisión de enerxía desta reacción serán o obxecto da termoquímica. Neste caso, en que hai desprendemento de calor, dise que a reacción é **exotérmica**. A cantidade de calor que se desprende na reacción en condicións estándar (25°C e 1 atmosfera), denomínase **calor de reacción**.

2. Conceptos da termodinámica. Equivalencia calor-traballo

A **termodinámica** é a parte da física que estuda os procesos de transformación de traballo ou enerxía en calor e viceversa.



Sistema químico é unha parte pequena do universo separada de todo o que lle rodea, o medio ambiente ou arredores. No exemplo anterior, o sistema químico é o vaso co seu contido e o termómetro, o resto –fóra da liña punteada- o laboratorio, é o medio ambiente ou **arredores**.

O sistema químico pode ser:

- Aberto**- Pode intercambiar materia e enerxía co exterior.
- Pechado**- Pode intercambiar só enerxía co exterior.
- Illado**- Non pode intercambiar nin materia nin enerxía co exterior.

Exercicio 1: Qué tipo de sistema che parece o vaso do exemplo? E se a reacción química tivera lugar nun matraz con tapón? E se ocorrera nun termo?

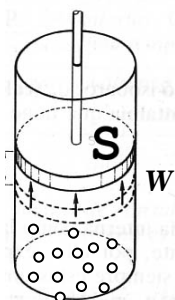
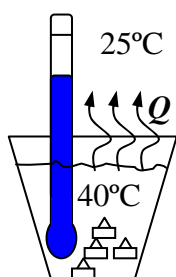
No primeiro caso sería aberto: a disolución vaise evaporando e perde calor. No segundo caso pechado ao intercambiar unicamente enerxía calorífica cos arredores. No terceiro illado, non intercambia materia nin perde calor.

Os sistemas descríbense polos valores que adquiren algunhas das súas propiedades que definen o **estado do sistema** (macroscópicas como temperatura T , presión P , volume V , concentración e composición) son as variables termodinámicas.

Algunhas destas variables teñen un valor definido para cada estado sen importar o proceso seguido para chegar a ese estado, chámanse **funcións de estado** como a P, V, T , enerxía interna, entalpía, entropía...etc.

As funcións de estado non son independentes entre si, senón que están relacionadas por expresións matemáticas; así para a P , o V e a T recorda a ecuación que as relaciona: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ para gases ideais.

A termodinámica estuda só as condicións existentes cando o sistema se atopa no **estado de equilibrio**, e as funcións de estado non varían.



*Equivalencia calor-trabajo

Fíxate na figura. Un sistema intercambia enerxía cos arredores:

+ **Calor (Q)**: no vaso ao haber unha diferenza de temperatura.

+ **Traballo (W)**: No pistón, o sistema desprázase pola acción da forza de expansión dos gases sobre o émbolo.

As experiencias levadas a cabo por científicos no século XVIII, levaron a conclusión:

O traballo non se crea nin destrúe, senón que se converte noutra forma de enerxía, sendo a máis dexenerada a calorífica.

Así no inverno ao fregarse as mans convértese o traballo W en calor Q.

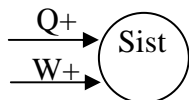
A relación entre traballo en Xulios (J) e calor en calorías (cal) ven dada pola relación chamada **equivalente mecánico da calor**:

$$4,18 \text{ Xulios de traballo (W)} = 1 \text{ caloría (Q)}$$

3. Primeiro principio de termodinámica.

A enerxía total dun sistema illado permanece constante.

$$\Delta U = Q + W$$



Na figura podes ver o criterio termodinámico de signos :

ΔU - Variación de enerxía interna do sistema no transcurso do proceso. Sendo a enerxía interna a suma total da enerxía cinética (velocidades) e potencial (enlaces químicos) de tódalas partículas que forman o sistema.

Q- Calor subministrado ao sistema no curso do proceso. É positivo se é absorbido polo sistema.

W- Traballo das forzas exteriores sobre o sistema. É positivo se é realizado sobre o sistema.

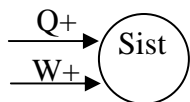
Exercicio 2 Un sistema perde unha cantidade de calor de 950 calorías e o sistema realiza un traballo de 2,5 kJ. Cál é a variación que experimenta a súa enerxía interna?

A incógnita é ΔU .

Vemos que co criterio de signos:

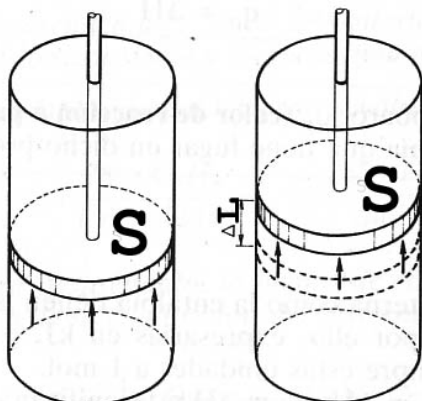
$$Q = -950 \text{ cal} = -950 \text{ cal} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = -3971 \text{ J}$$

$$W = -2,5 \text{ kJ} = -2500 \text{ J}$$



$$\text{Polo que: } \Delta U = Q + W = -3971 \text{ J} + (-2500 \text{ J}) = -6471 \text{ J (diminúe a enerxía interna)}$$

Conclusións do 1º Principio: Toda máquina que produza un traballo ten que consumir unha cantidade equivalente de enerxía (calor ou enerxía interna), dise **móbil perpetuo de primeira especie**. Exemplos: O petardo que rebenta un ladrillo, realiza traballo a expensas do consumo de enerxía interna que estaba na pólvora. No caso da caldeira que produce o movemento dunha locomotora, realiza un traballo grazas á calor xerada na queima do combustible.



Na maior parte das reaccións químicas verifícase un traballo mecánico de expansión contra a presión atmosférica –negativo segundo o criterio de signos anterior- ou de contracción – positivo. No caso de expansión (fig. esquerda) teríase:

$$W = \text{Forza} \cdot \text{Desprazamento} = F \cdot \Delta L = P \cdot S \cdot \Delta L = P \cdot \Delta V$$

(lembra Presión = Forza/Superficie; W é negativo)

Co que a expresión do 1º Principio queda:

$$\Delta U = Q + W = Q - P \cdot \Delta V \quad (*)$$

- Se a reacción ocorre en recipientes cerrados (bombas calorimétricas):

$$\Delta U = Q_v - P \cdot \Delta V \rightarrow \approx 0 \quad (\text{xa que logo o volume é constante; isócoro})$$

- Se a reacción ocorre en recipientes abertos a atmosfera (usual), a presión é constante:

Definimos unha nova función de estado **entalpía** $H = U + P \cdot V$; e coa ecuación (*):

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + (P \cdot V_2 - P \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\text{kJ ou kcal referidas a 1 mol})$$

Polo tanto en todo proceso a presión constante (**isóbaro**) a calor de reacción é igual á variación da entalpía do proceso.

Casos:

- a) Reaccións entre líquidos e sólidos: A variación de volume é desprezable $\rightarrow Q_p = Q_v$, ou ben, $\Delta H = \Delta U$

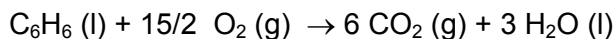
- b) Reaccións entre gases:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

; xa que $P \cdot \Delta V = \Delta n R T$
; Δn - variación moles dos gases.

Exercicio 3: Ao queimar 2,50 gramos de benceno C_6H_6 nunha bomba calorimétrica, a volume constante, despréndense a 25°C 30.050 calorías. Calcular a calor da reacción de combustión do benceno, a presión constante, a esta temperatura. [$R = 8,314 \text{ J/(K.mol)}$]



$$Q_v = \frac{30050 \text{ cal}}{2,50 \text{ g } C_6H_6} \cdot \frac{78 \text{ g } C_6H_6}{1 \text{ mol } C_6H_6} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 3,919 \cdot 10^6 \text{ J/mol} \quad (\text{negativa porque } Q_{\text{desprendida}})$$

A variación de moles dos gases na reacción: $\Delta n = (6 - 15/2) = -1,5$ moles

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -3,919 \cdot 10^6 \text{ J} + (-1,5) \text{ moles} \cdot 8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 298 \text{ K} = -3,923 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Exercicio 4: Nun libro les que na reacción: $Zn(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$ o valor de $Q_v = -37,63 \text{ kcal}$ e o valor de $Q_p = -38,21 \text{ kcal}$. Qué opinas destes datos?

Vemos que $\Delta n = (1 \text{ mol gas } H_2 - 0) = 1$, polo que:

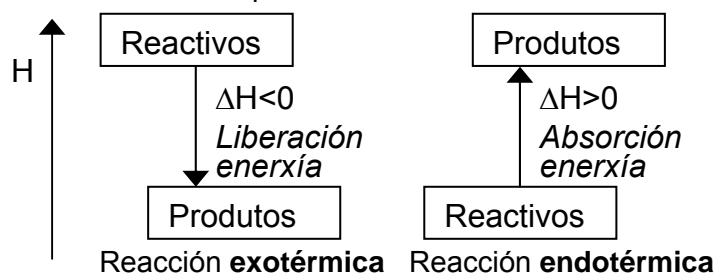
$$Q_P - Q_V = \Delta n \cdot R \cdot T = 1 \cdot R \cdot T = \text{positivo}$$

Cos datos do problema: $Q_P - Q_V = -38,21 - (-37,63) = -0,58 \text{ Kcal} \Rightarrow \text{negativo}$

Iso quere dicir que os datos do problema están cambiados, a resta de $Q_P - Q_V$ debería dar positiva.

4. Ecuacións termoquímicas. Entalpía estándar

As **ecuacións termoquímicas** son as ecuacións químicas acompañadas do balance enerxético correspondente á variación de entalpía pois, por regra xeral, ocorren a presión constante:



Exemplo: $C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H = -394 \text{ KJ/mol}$

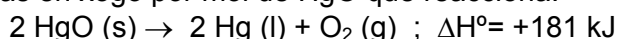
Corresponde ao 1º caso, o produto CO_2 ten menos entalpía cos reactivos ($C + O_2$), $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$ é negativo, e na reacción se libera ao medio ambiente esta diferenza en forma de calor, a razón de 394 kJ de enerxía por mol consumido de carbono; como desprende enerxía trátase entón dunha **reacción exotérmica**.

*Entalpía estándar ΔH°

Dado que a ΔH de reacción depende da P e T, acordouse expresala nunhas condicións dadas:

Entalpía estándar é o cambio de entalpía producido nunha reacción a 1 atmosfera de presión e 25 °C (298 K) de temperatura.

Exercicio 5: Explica o significado da ecuación termoquímica, e calcula as kilocalorías postas en xogo por mol de HgO que reacciona:



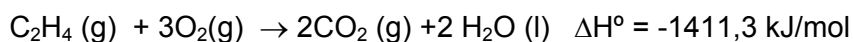
Trátase da descomposición do óxido de mercurio (II) sólido. Nesta reacción absórvese calor do medio e aumenta a entalpía, é dicir, é unha reacción endotérmica. O aumento de entalpía é de 181 kJ cando se realiza a 25 °C e 1 atmosfera.

$$\frac{181 \text{ kJ se absorben}}{2 \text{ mol HgO}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{4,18 \text{ kJ}} = 21,7 \text{ kcal / mol HgO que se descompón}$$

- Como na química abundan as reaccións de combustión, podemos referirnos a:

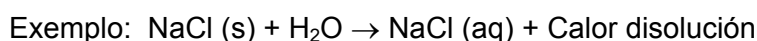
Entalpía ou calor de combustión- Enerxía desprendida ao queimar **1 mol** de substancia a P=1 atm e 25 °C.

Exemplo: No etileno C₂H₄ a calor de combustión é 1411,3 kJ/mol C₂H₄ segundo:

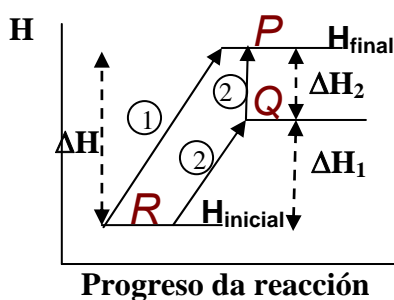


- Tamén no caso das disolucións falamos de:

Entalpía ou calor de disolución- Enerxía intercambiada ao disolver 1 mol de substancia por completo nun disolvente



5. Lei de Hess

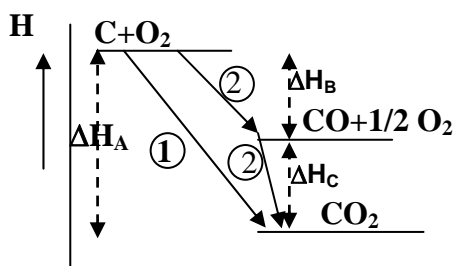


Hess estableceu que na conversión dos reactivos a produtos o cambio de entalpía é independente de se a reacción transcorre nun paso, ou en varios consecutivos. Ó seren a **entalpía** función de estado, a súa **variación** só depende **do estado inicial e final** e non dos intermedios.

Na figura da esquerda dos reactivos R aos produtos P, podemos ir directamente polo camiño 1, ou indirectamente polo camiño 2 a través da obtención dun produto intermedio Q. Se cumprirá:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

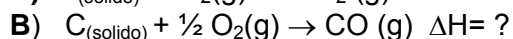
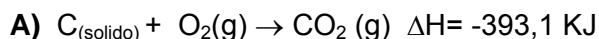
Exercicio 6: Achar a calor de reacción: C_(s) + ½ O₂(g) → CO (g) ; se sabemos que as entalpías estándar de combustión do carbono e do monóxido de carbono son respectivamente -393,1 y -283,0 kJ/mol.



O problema é unha aplicación da ley de Hess así:

Camiño 1 = Camiño 2

$$\Delta H_A = \Delta H_B (?) + \Delta H_C$$



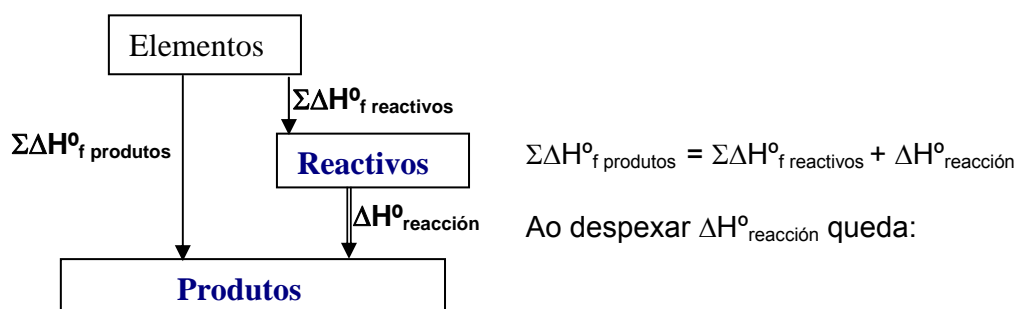
Se sumas as reaccións B e C, obtés a reacción A, logo:

$$\Delta H_A = \Delta H_B + \Delta H_C \Rightarrow \Delta H_B = \Delta H_A - \Delta H_C = -393,1 - (-283,0) = -110,1 \text{ kJ}$$

6. Entalpías de formación estándar

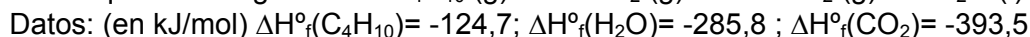
Entalpía estándar de formación é a variación de entalpía cando se **forma 1 mol de composto** a partir dos seus elementos (estes teñen entalpía de formación nula). As entalpías estándar de formación represéntanse por ΔH°_f , e veñen tabuladas a 25°C e 1 atmosfera.

Empréganse para calcular as entalpías de reacción. Fíxate na figura de abaixo, se coñecemos a suma das entalpías de formación dos produtos e reactivos, podemos aplicala lei de Hess para obter a entalpía da reacción. Teremos:



$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H^\circ_f \text{ produtos} - \Sigma \Delta H^\circ_f \text{ reactivos}$$

Exercicio 7: Calcula a entalpía de combustión do butano en condicións estándar sabendo que arde segundo:



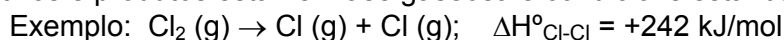
Datos: (en kJ/mol) $\Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -124,7$; $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,8$; $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393,5$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 4 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) - 13/2 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) - (-124,7) + 0 = -2878,3 \text{ kJ}$$

é a calor desprendida na combustión de 1 mol de butano.

7. Entalpías de enlace e entalpía de reacción : $\Delta H_{\text{reacción}}$

a) Para moléculas diatómicas como $\text{H}_2 (\text{g})$, $\text{Cl}_2 (\text{g})$, $\text{HCl} (\text{g})$ entalpía de disociación do enlace é a variación de **entalpía** necesaria para **ruptura de enlace** cando os reactivos e produtos están en fase gaseosa e condicións estándar.



Como podes observar no exemplo é endotérmica, pois para romper o enlace Cl-Cl da molécula Cl_2 é necesario aportar enerxía. Esta entalpía de enlace de xeito abreviado acostuma nomearse enerxía de disociación.

b) Para moléculas poliatómicas nas que os enlaces son idénticos, a entalpía de enlace é o cociente entre a enerxía de disociación da molécula e o número de enlaces existentes nela.

Exercicio 8: Calcula a entalpía de enlace media do amoníaco NH_3 se a enerxía de disociación da molécula vale 1179 kJ



Polo que: $\Delta H^\circ_{\text{N-H}} = \Delta H^\circ_{\text{disoc NH}_3} / (3 \text{ enlaces N-H}) = +393 \text{ kJ/mol}$

Táboa Entalpías enlace

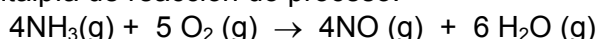
Especie	E kJ/mol
H-H	436
C-H	415
N-H	393
N=O	631
O-H	460
O-O	142
O=O	494
S-H	339

As enerxías medias de enlace E_{enlace} aparecen reflectidas en táboas; na da esquerda móstranse unhas poucas. Fíxate que os valores cambian segundo correspondan a enlaces sinxelos ou dobres.

Como nunha reacción química se produce unha ruptura de enlaces – se debe aportar enerxía- seguida da formación de enlaces novos –liberación enerxía. A entalpía da reacción será:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum E_{\text{enlace}} \text{ enlaces rotos} - \sum E_{\text{enlace}} \text{ enlaces formados}$$

Exercicio 9: Calcula a entalpía de reacción do proceso:



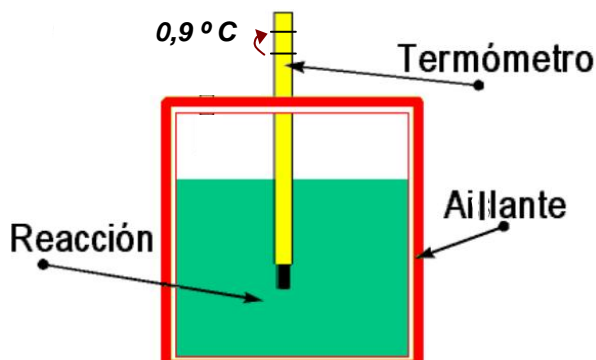
Unha vez sinalados os enlaces presentes na reacción aplicamos a ecuación anterior:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \text{enerxía enlaces rotos} - \sum \text{enerxía enlaces formados} = [12 \text{ enlaces rotos N-H} \cdot 393 \text{ kJ} + 5 \text{ enlaces rotos O=O} \cdot 494 \text{ kJ}] - [4 \text{ enlaces formados N=O} \cdot (+631 \text{ kJ}) + 12 \text{ enlaces formados O-H} \cdot (+460 \text{ kJ})] = -858 \text{ kJ}$$

8. Exercizos prácticos do tema.

Imos ver a utilización dun calorímetro para calcular a calor liberada nunha reacción.

Exercicio 1: De modo detallado explica como calcularías no laboratorio a calor de disolución de sosa NaOH (s) en auga. Calcúlaos (a P e T do laboratorio) supondo unha masa de NaOH de 4,5 g que se disolven en 900 mL de auga, nun calorímetro cun equivalente en auga de 31 g. O aumento da temperatura da auga foi de 0,9 °C. DATOS: $C_e(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$; densidade (H_2O) = 1,0 g/cm³



Mídense 900 cm³ de auga nunha probeta de 1000 cm³, e vértense no calorímetro. Agárdanse uns intres e anótase a temperatura inicial.

Nunha balanza granataria, pésase nun vidro de reloxo as lentillas de NaOH, cunha espátula engádense lentillas de NaOH ata que a súa masa aumente 4,5 g.

Rapidamente (para evitar a hidratación e carbonatación do NaOH) bótase o hidróxido de sodio no calorímetro (ver fig. esquerda) e axítase cunha varilla, comprobando a temperatura.

Anótase o valor máximo e réstase do valor inicial da temperatura inicial da auga, no noso caso a diferenza é de 0,9 °C.

Ao ser o calorímetro un sistema illado, o proceso é adiabático, en valor absoluto se cumpre:

$$Q_R \text{ cede reacción disolución} = Q_D \text{ gañada disolución} + Q_C \text{ gañado polo calorímetro}$$

- ♦ Q_D gañada pola disolución é aproximadamente igual á gañada pola auga:

$$Q_D = m(\text{auga}) \cdot c_e(\text{auga}) \cdot \Delta t = 900 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C} \cdot 0,9^\circ\text{C} = 3390 \text{ J}$$

- ♦ Q_C gañada polo calorímetro, análogamente calcúlase usando o equivalente en auga do calorímetro:

$$Q_C = m(\text{equivalente en auga}) \cdot c_e(\text{auga}) \cdot \Delta t = (31) \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C} \cdot 0,9^\circ\text{C} = 120 \text{ J}$$

vemos que é pequena fronte á da auga.

Entón:

$$Q_R \text{ cede reacción disolución} = Q_D \text{ gañada disolución} + Q_C \text{ gañado polo calorímetro}$$

$$Q_R \text{ cede reacción disolución} = 3390 \text{ J} + 120 \text{ J} = 3510 \text{ J} = 3,51 \text{ kJ}$$

Como o fixemos en valor absoluto, a calor cedida polos 4,5 g de NaOH co signo axeitado é,

$$Q_R \text{ cedida na disolución} = -3,5 \text{ kJ}$$

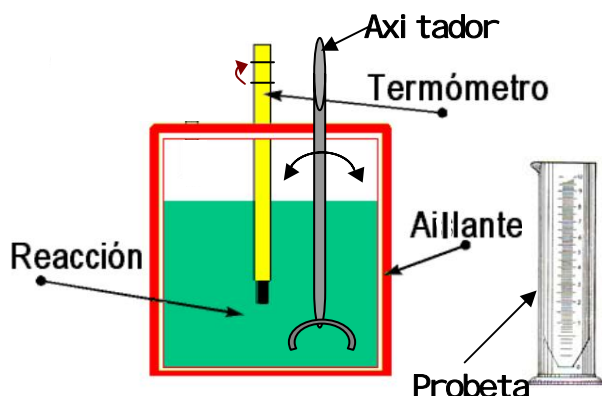
A entalpía da disolución expresada en kJ por cada mol de NaOH disolto virá dada por:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \frac{-3,5 \text{ kJ}}{4,5 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = -31 \text{ kJ/mol NaOH}$$

Exercicio 2: Dispense no laboratorio das seguintes disolucións acuosas: 100 mL, de HCl 0,10 M e 100 mL de NaOH 0,10 M.

- Describa o procedemento e material que empregaría para medir a calor de neutralización ao mesturar as dúas disolucións.
- Calcule a calor molar de neutralización se na reacción se liberan 550 J.

Material necesario:



-Calorímetro de 250 cm³ : recipiente illado (como un termo), co termómetro, axitador (ver figura esquerda)

-Probeta de 100 cm³ . Tubo cilíndrico graduado con base de apoio (ver figura esquerda)

Procedemento:

Nunha probeta de 100 cm³, se miden 100 cm³ de disolución de HCl 0,10 M e vértense nun

calorímetro. Mídese a temperatura cun termómetro.

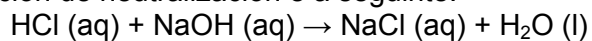
Lávase a probeta e mídense 100 cm³ de disolución de NaOH 0,10 M. Mídese a súa temperatura que debería ser a mesma que a da disolución de HCl.

Bótase a disolución de hidróxido de sodio no calorímetro e axítase co axitador de pas comprobando a temperatura. Anótase o valor máximo. Baléirase o calorímetro e lávase.

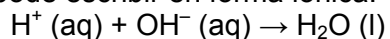
Cálculos a realizar:

Usamos o dato da Q liberada na neutralización: $Q = -550 \text{ J}$ (exotérmica)

A reacción de neutralización é a seguinte:



que se pode escribir en forma iónica:



Os moles que reaccionan de HCl:

$$n(\text{HCl}) = 0,100 \text{ L} \cdot 0,10 \text{ mol HCl / L} = 0,010 \text{ mol HCl}$$

Os moles que reaccionan de NaOH:

$$n(\text{NaOH}) = 0,100 \text{ L} \cdot 0,10 \text{ mol HCl / L} = 0,010 \text{ mol NaOH}$$

Non hai reactivo limitante, polo que a entalpía da reacción é:

$$\Delta H_{\text{neutralización}} = \frac{-550 \text{ J}}{0,010 \text{ moles}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -55 \text{ kJ/mol}$$