

3 . PRIMERA LEY Y ECUACIÓN ENERGÉTICA

3.4 APLICACIÓN DE LA PRIMERA LEY EN PROCESOS QUÍMICOS (TERMOQUÍMICA)

CONCEPTO DE TERMOQUÍMICA

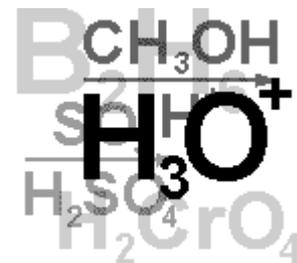
LA TERMOQUÍMICA ES UNA RAMA DE LA FÍSICOQUÍMICA, Y POR LO TANTO DE LA TERMODINÁMICA, QUE TRATA DE LOS CAMBIOS TÉRMICOS ASOCIADOS A LAS TRANSFORMACIONES FÍSICAS Y QUÍMICAS



¿PARA QUÉ LA TERMOQUÍMICA?



- * Es esencial conocer si una reacción específica absorbe o desprende calor a fin de ayudar a su remoción o de suministrar él que necesite.
- * Otro objetivo es determinar la cantidad de energía calorífica cedida o captada en los procesos sin recurrir a la experimentación.



CALOR DE REACCIÓN

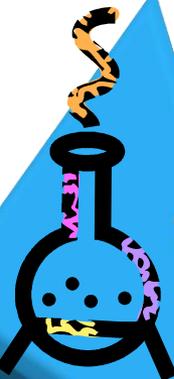
ES EL CALOR INVOLUCRADO EN CUALQUIER REACCIÓN QUÍMICA

EL SISTEMA ES LA REACCIÓN QUÍMICA, LAS CONDICIONES O ESTADO INICIAL SON LOS REACTIVOS Y EL FINAL SON LOS PRODUCTOS.

LA TEMPERATURA DEL SISTEMA INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE LA REACCIÓN ES DIFERENTE A LA ANTERIOR. PARA QUE EL SISTEMA MANTENGA SU TEMPERATURA DEBE FLUIR CALOR HACIA O DESDE LOS ALREDEDORES



REACCIONES



EXOTÉRMICAS
El calor fluye hacia los
alrededores
(-)



ENDÓTERMICA
El calor fluye desde los
alrededores hacia el
sistema
(+)

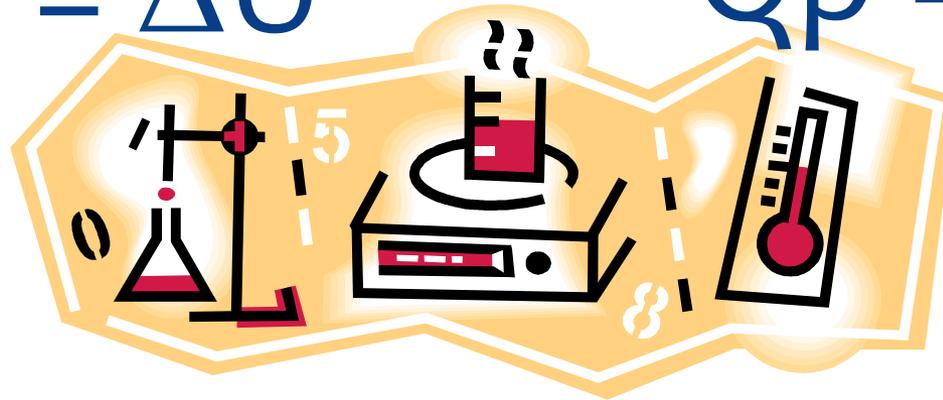


CALOR DE REACCIÓN A VOLUMEN Y A PRESIÓN CONSTANTE

VOLUMEN PRESIÓN
CONSTANTE CONSTANTE

$$Q_v = \Delta U$$

$$Q_p = \Delta H$$



CONDICIONES ESTÁNDAR UTILIZADAS EN TERMOQUÍMICA



$P = 1 \text{ atm}$

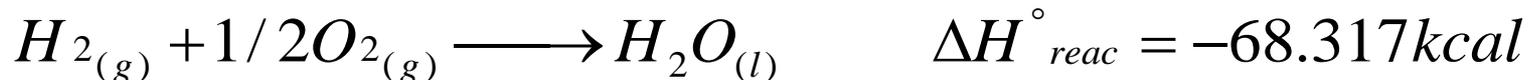
$$\Delta H^\circ = Q_p$$

Especificar
estado de
agregación

$T =$
 298.15 K



FORMA DE UNA ECUACIÓN TERMOQUÍMICA



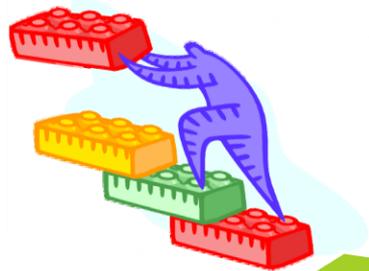
Se especifica:

- * Reactivos y productos
- * Estados de agregación
- * El calor involucrado y su signo correspondiente
- * Cantidad de materia (Es esencial balancearla ya que el calor es una propiedad extensiva)



TAMBIÉN SE PUEDEN REPRESENTAR CAMBIOS FÍSICOS

CALOR DE FORMACIÓN



Es el involucrado en formar una mol de sustancia a partir de sus elementos en sus estados estables de agregación a las condiciones de la reacción

CALOR DE COMBUSTIÓN



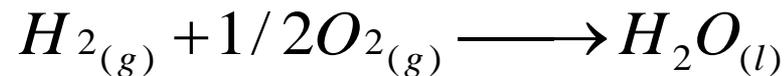
El involucrado cuando una mol de sustancia se quema con $O_2(g)$ y se produce $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$

EL CALOR DE FORMACIÓN DE UN ELEMENTO EN SU ESTADO DE AGREGACIÓN ESTABLE A LAS CONDICIONES DADAS ES IGUAL A CERO

CALOR DE FORMACIÓN PARA ELEMENTOS

$$\bar{H}_{\text{H}_2(\text{g})} = 0$$

$$\bar{H}_{\text{O}_2(\text{g})} = 0$$



$$\Delta H_{\text{formaciónH}_2\text{O}(\text{l})} = \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \bar{H}_{\text{H}_2(\text{g})} - 1/2\bar{H}_{\text{O}_2(\text{g})}$$

CALOR DE REACCIÓN A PARTIR DE CALORES DE FORMACIÓN



$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 2\cancel{H_{Fe(s)}} + 3H_{H_2O(l)} - H_{Fe_2O_3} - 3\cancel{H_{H_2(g)}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 3H_{H_2O(l)} - H_{Fe_2O_3}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 3\Delta H_{\text{formación}H_2O(l)} - \Delta H_{\text{formación}Fe_2O_3}$$

$$\Delta H^\circ_r = \sum n \Delta H^\circ_{\text{form}}_{\text{productos}} - \sum n \Delta H^\circ_{\text{form}}_{\text{reactivos}}$$

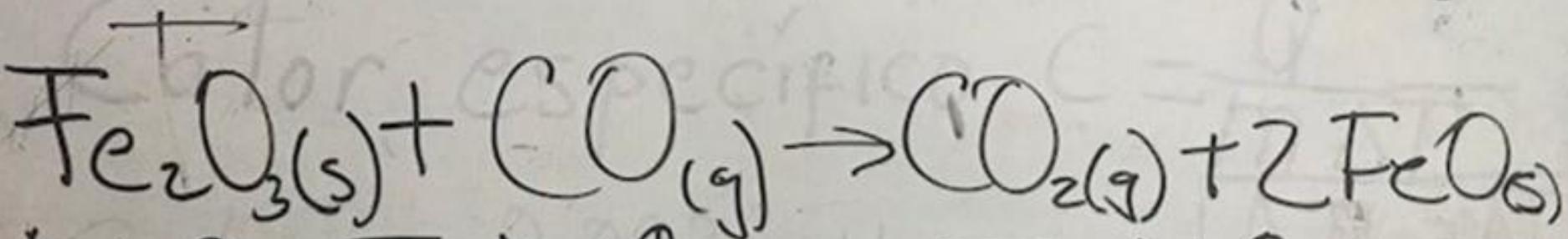


$$\Delta H_r^\circ = \left[n_{\text{Fe}} \Delta H_{\text{form}}^\circ(\text{Fe}(s)) + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{form}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) \right] - \left[n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \Delta H_{\text{form}}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + n_{\text{H}_2} \Delta H_{\text{form}}^\circ(\text{H}_2(g)) \right]$$

	H ₂ O(l)	Fe ₂ O ₃ (s)
$\Delta H_{\text{form}}^\circ$ Kcal/mol	-68.317	-196.5

$$\Delta H_r^\circ = \left[(3 \text{ mol}) (-68.317 \text{ Kcal/mol}) \right] - \left[(1 \text{ mol}) (-196.5 \text{ Kcal/mol}) \right]$$

$$\Delta H_r^\circ = -8.451 \text{ Kcal}$$



$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_{\text{form}}^\circ \text{prod} - \sum n \Delta H_{\text{form}}^\circ \text{react}$$

$$\Delta H_r^\circ = \left[(1 \text{ mol}) (\Delta H_{\text{form}}^\circ \text{CO}_2) + (2 \text{ mol}) (\Delta H_{\text{form}}^\circ \text{FeO}(\text{s})) \right] -$$

$$\left[(1 \text{ mol}) (\Delta H_{\text{form}}^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + (1 \text{ mol}) (\Delta H_{\text{form}}^\circ \text{CO}(\text{g})) \right]$$

$$\Delta H_r^\circ = \left[(1 \text{ mol}) (-94.052 \text{ cal/mol}) + (2 \text{ mol}) (-63.7 \text{ cal/mol}) \right] -$$

$$\left[(1 \text{ mol}) (-196.5 \text{ cal/mol}) + (1 \text{ mol}) (-26.416 \text{ cal/mol}) \right]$$

LEY DE LAVOISIER Y LAPLACE

LEY DE HESS

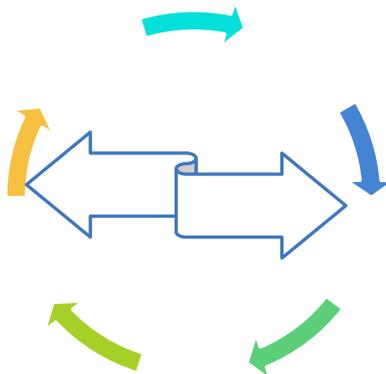
LEYES DE LA TERMOQUÍMICA



LEYES DE LA TERMOQUÍMICA

* LEY DE LAVOISIER Y LAPLACE

$$\Delta H_{\text{reacción directa}} = -\Delta H_{\text{reacción inversa}}$$



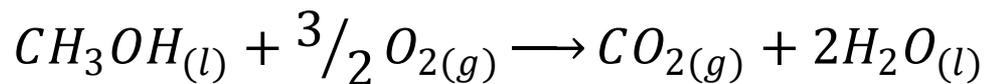
LEY DE HESS

- * Si transformamos los reactivos en productos mediante más de una secuencia de reacciones, la variación total de entalpia debe ser la misma para la reacción. Suma de los calores

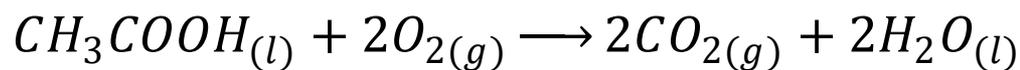
Problema: Calcular el cambio calorífico de la reacción



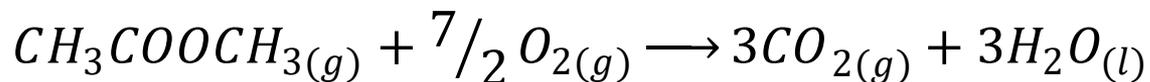
A partir de las siguientes reacciones:



$$\Delta H^\circ_{reacc} = -182.59 \text{ kJ}$$

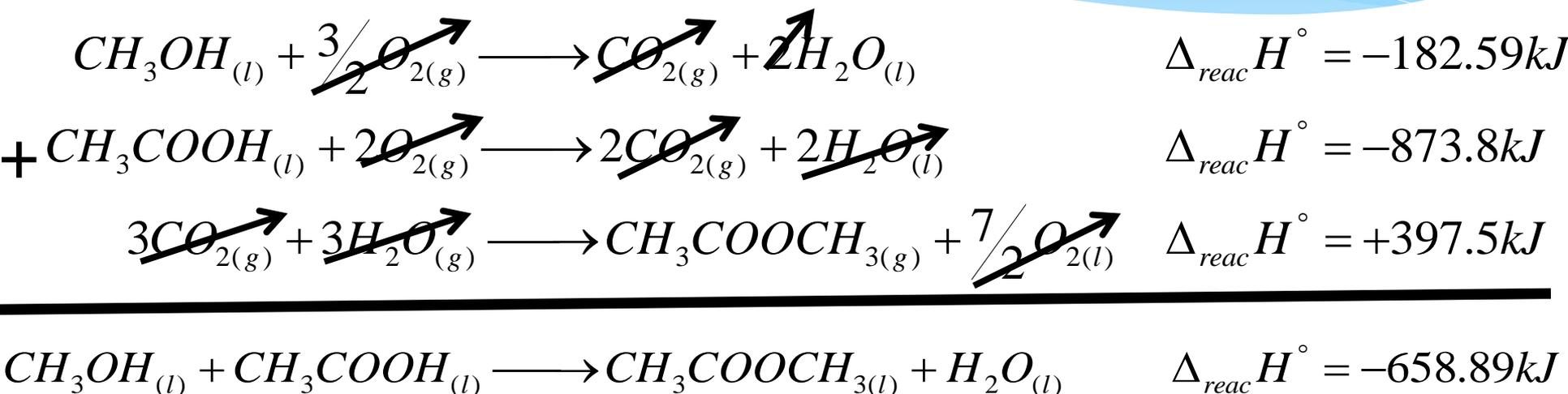


$$\Delta H^\circ_{reacc} = -873.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_{reacc} = -397.5 \text{ kJ}$$

Aplicación de la Ley de Hess y la Ley de Lavosier y Laplace



1. La primera ecuación se deja tal cual está.
2. La segunda ecuación se deja tal cual está.
3. La tercera ecuación se invierte y se invierte el signo del valor del calor de reacción (Ley de Lavosier y Laplace).
4. Se suman las reacciones como si fuera una suma algebraica de ecuaciones y se suman el calor de las subreacciones (Ley de Hess).



Download from
Dreamstime.com

11031024
jpr141 | Dreamstime.com

Usaremos
el ejercicio
anterior

para
encontrar

una tercera
forma de
obtener
 $\Delta H_{\text{reacción}}$



CALOR DE REACCIÓN A PARTIR DE CALORES DE COMBUSTIÓN

- * Todas las reacciones del ejercicio cumplen con la definición de calor de combustión (ver definición en diapositiva correspondiente).
- * La reacción de combustión del producto se invirtió y también el signo del $\Delta H_{\text{combustión}}$.
- * Por lo tanto se puede generalizar la siguiente ecuación

Existen tablas de calores de combustión

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{combustión}}_{\text{reactivos}} - \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{combustión}}_{\text{productos}}$$

Su aplicación es en reacciones que involucran compuestos orgánicos

Tres formas para calcular $\Delta H_{\text{reacción}}$

- * Calores de formación

$$\Delta H^{\circ}r = \sum n \Delta H^{\circ} \text{formación}_{\text{productos}} - \sum n \Delta H^{\circ} \text{formación}_{\text{reactivos}}$$

- * Aplicación de las Leyes de la Termoquímica: Hess y Lavosier/Laplace

- * Calores de combustión

$$\Delta H^{\circ}r = \sum n \Delta H^{\circ} \text{combustión}_{\text{reactivos}} - \sum n \Delta H^{\circ} \text{combustión}_{\text{productos}}$$

Cálculo de ΔU° a partir de ΔH°

$$H = U + PV$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(PV)$$

La variación del producto (PV) en líquidos y sólidos es despreciable en comparación de los gases

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(PV)_{\text{gases}}$$

Si los gases involucrados en la reacción, ya sea reactivos o productos, se comportan siguiendo la ecuación de gas ideal

$$PV = nRT$$

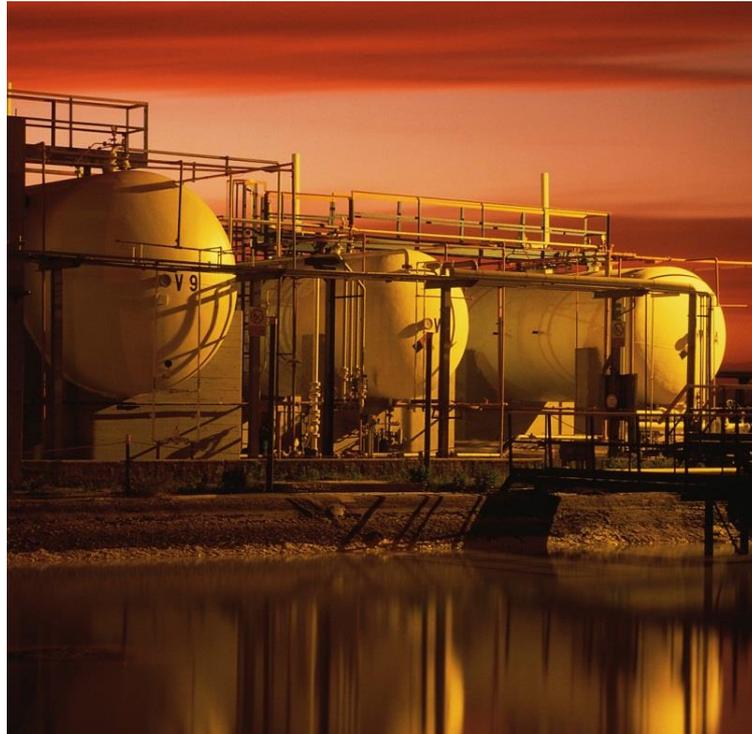
$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(nRT)_{\text{gases}}$$

Las reacciones son a temperatura constante y R es constante

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + RT\Delta n_{\text{gases}}$$

$$\Delta n_{\text{gases}} = \sum n_{\text{gases reactivos}} - \sum n_{\text{gases productos}}$$

ENTALPIA DE REACCIÓN Y SU DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA ECUACIÓN DE KIRCHHOFF



$$\Delta H_r = \sum n_i \bar{H}_{i, \text{prod}} - \sum n_i \bar{H}_{i, \text{react}}$$

$$\left(\frac{\partial H_r^0}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial n_i \bar{H}_{i, \text{prod}}^0}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial n_i \bar{H}_{i, \text{react}}^0}{\partial T} \right)_P$$

$$dH = n C_p dT$$

$$\frac{d\Delta H_r^0}{dT} = \frac{\sum n C_p}{dT} \Big|_{\text{prod}} - \frac{\sum n C_p}{dT} \Big|_{\text{react}}$$

$$\frac{d\Delta H_r^0}{dT} = n C_{p, \text{prod}} - n C_{p, \text{react}}$$

$$\int_{\Delta H_{r, T_1}^0}^{\Delta H_{r, T_2}^0} d\Delta H_r^0 = \int_{T_1}^{T_2} (n C_{p, \text{prod}} - n C_{p, \text{react}}) dT$$

$$\Delta H_{r, T_2}^0 - \Delta H_{r, T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta n C_p dT$$