

Calores de reacción: ΔU y ΔH

En una reacción química la variación de energía es ΔU , que según el primer principio de la termodinámica se puede escribir como:

$$\Delta U = q_r + w$$

Si la reacción se lleva a cabo en un recipiente a *volumen constante* (por ejemplo, en una bomba calorimétrica), $\Delta V = 0$ y no se realiza trabajo. Si representamos el calor de reacción a volumen constante con q_v resulta que $\Delta U = q_v$.

$$\Delta U = q_r + w = q_r + 0 = q_r = q_v$$

El calor de reacción que medimos en una bomba calorimétrica es igual a ΔU .

Pero las reacciones químicas no se llevan a cabo, generalmente, en recipientes cerrados, lo normal es hacerlas en recipientes abiertos a la atmósfera y bajo la *presión constante* de ésta.

En las reacciones a presión constante se puede producir trabajo de presión-volumen, en estos casos, el calor medido, q_p , es distinto del calor que habríamos medido si el proceso hubiese sido a volumen constante, q_v .

$$\Delta U = q_v = q_p + w = q_p - P\Delta V$$

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

En un proceso a presión constante, el calor que medimos corresponde a la **variación de entalpía** de dicho proceso, ΔH .

Ejercicio 1:

El calor de combustión de 1,025 g de ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) medido en una bomba calorimétrica, a 25 °C, es 4,60 kJ. ¿Cuál es su variación de energía interna y de entalpía de combustión en kJ/mol?

$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Solución:

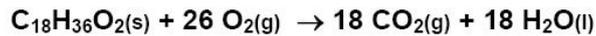
La masa molecular del ácido esteárico es:

$$M = (18 \times 12) + (36 \times 1) + (2 \times 16) = 284 \text{ g/mol}$$

El calor de combustión a volumen constante, y por tanto ΔU en kJ/mol es:

$$\Delta U = \left(\frac{-4,60 \text{ kJ}}{1,025 \text{ g } C_{18}H_{36}O_2} \right) \times \left(\frac{284 \text{ g } C_{18}H_{36}O_2}{1 \text{ mol } C_{18}H_{36}O_2} \right) = -1275 \text{ kJ/mol } C_{18}H_{36}O_2$$

Para calcular ΔH tenemos que ajustar la ecuación química de combustión:



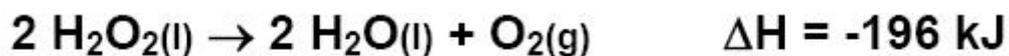
La reacción produce una disminución en el número de moles de gases, suponiendo un comportamiento ideal de dichos gases:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - P\Delta V \\ \Delta H &= \Delta U + P\Delta V = \Delta U + RT\Delta n \end{aligned}$$

$$\Delta H = -1275 \text{ kJ/mol} + [(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}\cdot\text{K})(298,15 \text{ K})(-8)] = -1295 \text{ kJ/mol}$$

Ejercicio propuesto:

El peróxido de hidrógeno puede descomponerse en agua y oxígeno por la reacción:



Calcula el valor de q cuando 3,00 g de agua oxigenada se descomponen a presión constante.

- 2,88 kJ
- 8,65 kJ
- 14,4 kJ
- 17,30 kJ