

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Debido a que $\Delta Q_{\text{sist}} = \Delta Q_{\text{cal}} = \Delta Q_{\text{reac}} = 0$, $\Delta Q_{\text{cal}} = -\Delta Q_{\text{reac}}$. El cambio de calor de la reacción es de 257.66 kJ. Éste es el calor asociado a la combustión de 1.435 g de C_{10}H_8 , por lo tanto, se puede escribir el factor de conversión como:

$$\frac{-257.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g } \text{C}_{10}\text{H}_8}$$

La masa molar del naftaleno es de 128.2 g, de manera que el calor de combustión de 1 mol de naftaleno es:

$$\begin{aligned} \text{Calor molar} &= \frac{-257.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g } \text{C}_{10}\text{H}_8} \times \frac{128.2 \text{ g } \text{C}_{10}\text{H}_8}{1 \text{ mol } \text{C}_{10}\text{H}_8} \\ &= 5.151 \times 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

V.6 TRANSFORMACIONES DE FASES.

Las tres fases de la materia: gas, líquido y sólido, pueden experimentar cambios de fase. Los **cambios de fase**, o *las transformaciones de una fase a otra*, se presentan cuando se agrega o se quita energía (casi siempre en forma de calor). Los cambios de fase son cambios físicos que se distinguen porque cambia el orden molecular; en la fase sólida las moléculas alcanzan el máximo ordenamiento, y en la fase gaseosa tienen el mayor desorden. Conviene tener presente que la relación entre el cambio de energía y el aumento o disminución del orden molecular ayudará a entender la naturaleza de estos cambios físicos

Las formas de cambios de fase, figura 3, incluyen:

- a) La solidificación (cristalización, congelación), *transformación de fase de un líquido a un sólido*,
- b) La fusión, *cambio de fase de un sólido a un líquido*, el punto de fusión de un sólido o el punto de congelación de un líquido es la temperatura a la cual las fases sólida y líquida coexisten en el equilibrio.
- c) La evaporación o vaporización, *cambio de fase de líquido a gas*, se lleva a cabo en la superficie del líquido, cuando las moléculas tienen suficiente energía para escapar de la superficie; este cambio de fase sucede en un proceso de calentamiento. La ebullición, es el cambio de fase que ocurre en cualquier región del líquido y se forman burbujas de gas.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

- d) La condensación (licuefacción), *transformación de fase de un gas o vapor a líquido*, este cambio de fase sucede en un proceso de enfriamiento.
- e) La sublimación, *el proceso en el cual las moléculas pasan directamente de sólido a vapor*. El naftaleno, la sustancia con la que se fabrican bolitas para combatir la polilla, tiene una presión de vapor (de equilibrio) bastante alta para un sólido (1 mm-Hg a 53°C); por ello, su vapor picante impregna muy rápido un espacio cerrado. El yodo también sublima. Arriba de la temperatura ambiente, el color violeta del vapor del yodo es fácilmente visible en un recipiente cerrado. Otro ejemplo de sublimación es dióxido de carbono o hielo seco.
- f) La deposición, *proceso inverso a la sublimación de gas a sólido*, es decir, las moléculas hacen la transición directa de vapor a sólido.

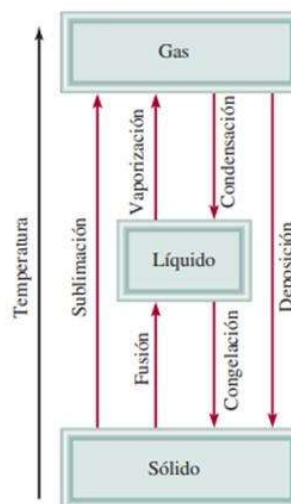


Figura V.3. Los diferentes cambios de fase por los que una sustancia puede pasar.

Existen otros cambios de fase, como el cambio que experimenta un sólido de una forma cristalina a otra distinta.

A cada transición de fase corresponde un cambio de energía, ΔH° ,

Sólido a líquido ΔH° (fusión)

Líquido a sólido ΔH° (cristalización)

Sólido a gas ΔH° (sublimación)

Líquido a gas ΔH° (vaporización)

Puesto que hay conservación de energía (Metz, 1976)

$$\Delta H^\circ (\text{fusión}) = - \Delta H^\circ (\text{cristalización})$$

Tabla V.4. Calores molares de vaporización de una selección de líquidos (Chang, 2010)

Sustancia	Punto de ebullición* (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Agua (H ₂ O)	100	40.79
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C ₆ H ₆)	80.1	31.0
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	78.3	39.3
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	34.6	26.0
Mercurio (Hg)	357	59.0
Metano (CH ₄)	-164	9.2

En las tablas V.4 y V.5 se muestran calores molares de vaporización y fusión respectivamente, para algunas sustancias, así como, en la figura 4 se muestra una curva típica de calentamiento.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Tabla V.5. Calores molares de fusión de una selección de sustancias (Chang, 2010)

Sustancias	Punto de fusión* (°C)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
Agua (H ₂ O)	0	6.01
Argón (Ar)	-190	1.3
Benceno (C ₆ H ₆)	5.5	10.9
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	-117.3	7.61
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	-116.2	6.90
Mercurio (Hg)	-39	23.4
Metano (CH ₄)	-183	0.84

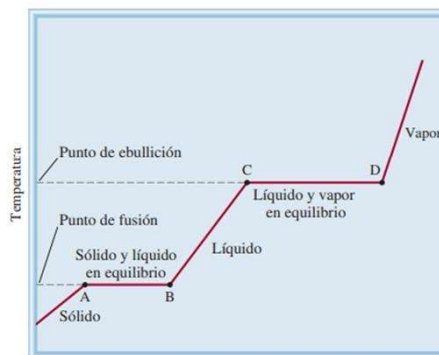
* Medido a 1 atm

Además, el hecho de que la temperatura permanezca constante durante un cambio de fase puede entenderse en función de la teoría molecular. Las moléculas de un líquido están muy próximas unas de otras y ejercen fuerzas atractivas entre sí, mientras que las moléculas de un gas están muy separadas. Convertir una sustancia de líquido a vapor requiere la energía necesaria para vencer la atracción intermolecular del líquido (Sternheim, 1989).

Calor Latente.- Es la cantidad de calor que se requiere para cambiar 1 gr de sustancia de una fase a otra, manteniendo constante la temperatura.

Calor Sensible. - Es aquel que, al ser suministrado a una sustancia, ésta eleva su temperatura.

Figura V.4. Curva de calentamiento típica, desde la fase sólida a la fase gaseosa de una sustancia, pasando por la fase líquida. Debido a que ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap} , una sustancia se funde en menos tiempo que lo que le toma hervir. Esto explica por qué la meseta AB es más corta que la meseta CD. Las pendientes de las líneas de calentamiento del sólido, el líquido y el vapor están determinadas por el calor específico de la sustancia en cada estado.



El cambio de entalpia, cuando una sustancia cambia de temperatura, está dado por:

$$\Delta H_R^\circ = \sum_i^{fases} \int C_{p,i}^\circ dT + \sum_j^{transición} \Delta H_T^\circ(transición, j) \quad (14)$$

Ejemplo:

¿Cuál es el cambio de entalpia para el calentamiento de un mol de hielo desde -5 °C hasta vapor a 105 °C? Para el hielo y el vapor de agua, $C_p = 37.7 \frac{J}{mol \cdot ^\circ K}$, para agua, $C_p = 75.3 \frac{J}{mol \cdot ^\circ K}$, $\Delta H_{vap}^\circ = 9.717 \frac{kcal}{mol}$ a 100 °C; y el $\Delta H_{fus}^\circ = 1.436 \frac{kcal}{mol}$, a 0°C.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Solución

El proceso puede representarse por cinco pasos,

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H^\circ(1) + \Delta H^\circ(2) + \Delta H^\circ(3) + \Delta H^\circ(4) + \Delta H^\circ(5)$$

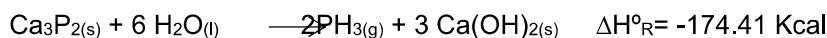
$$= \int_{268^\circ K}^{273^\circ K} C_p^\circ dT + \Delta H_{fus,273}^\circ + \int_{273^\circ K}^{373^\circ K} C_p^\circ dT + \Delta H_{vap,373}^\circ + \int_{373^\circ K}^{378^\circ K} C_p^\circ dT$$

$$= (37.7)(273 - 268) + (1436)4.184 + (75.3)(373 - 273) + (9717)(4.184) + (37.7)(378 - 373)$$

$$= 54.57 \frac{kJ}{mol}$$

EJERCICIOS PROPUESTOS

1. Considere la ecuación termodinámica y los calores de formación que se indican, calcular el calor de formación para la fosfina, teniendo como dato el calor de la reacción en la que



$$\Delta H_f^\circ \text{Ca}_3\text{P}_2(\text{s}) = -120.49 \text{ Kcal/mol}; \quad \Delta H_f^\circ \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = -235.8 \text{ Kcal/mol};$$

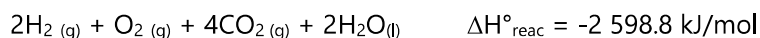
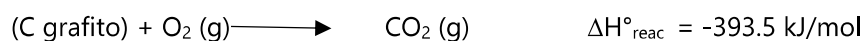
$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -68.32 \text{ Kcal/mol}$$

$$\mathbf{R = \Delta H_f^\circ = 1.29 \text{ kcal/mol}}$$

2. Calcule la entalpía estándar de formación del acetileno (C_2H_2) a partir de sus elementos:



Las ecuaciones para cada etapa y los cambios de entalpía correspondientes son:



$$\mathbf{R = \Delta H_{\text{reac}}^\circ = 226.6 \text{ kJ/mol}}$$

3. Calcule la cantidad de energía (en kilojoules) que se necesita para calentar 346 g de agua líquida desde 0°C a 182°C . Suponga que el calor específico del agua es de $4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ en todo el intervalo líquido y que el calor específico del vapor es de $1.99 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$.

$$\mathbf{R=985 \text{ kJ}}$$