



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

"ARAGÓN"



FISICOQUÍMICA

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

María Alejandra Morales Ayala
amoral0504@gmail.com

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Indicé

INTRODUCCIÓN	2
V.1 ECUACIONES TERMOQUÍMICAS: EL CALOR DE REACCIÓN. ESTADOS DE REFERENCIA.	3
V.2 LOS CALORES DE FORMACIÓN Y DE COMBUSTIÓN.	6
V.3 LA LEY DE HESS.	8
V.4 EL CALOR DE DISOLUCIÓN. LA ENERGÍA DE ENLACE.	9
V.5 LA CAPACIDAD TÉRMICA ESPECÍFICA Y EL CALOR DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.	13
V.6 TRANSFORMACIONES DE FASES.	16
EJERCICIOS PROPUESTOS	19
BIBLIOGRAFÍA	20

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

INTRODUCCIÓN

A diferencia de la materia, la **energía** se reconoce por sus efectos; no puede verse, tocarse, olerse o pesarse. Todas las formas de energía se pueden convertir (al menos en principio) unas en otras. La energía generalmente se define como la capacidad para efectuar un trabajo. Los químicos definen trabajo como el cambio directo de energía que resulta de un proceso. La energía cinética, energía producida por un objeto en movimiento, es una de las formas de energía que para los químicos tiene gran interés. Otras son la energía radiante, la energía térmica, la energía química y la energía potencial.

Cuando una persona se encuentra bajo la luz solar siente calor porque en la piel la **energía radiante** se convierte en **energía térmica** y si hace ejercicio, la **energía química** almacenada en el cuerpo se utiliza para producir **energía cinética**. Cuando una pelota empieza a rodar cuesta abajo, su **energía potencial** se transforma en energía cinética. Sin duda, existen muchos otros ejemplos. Los científicos han concluido que, aun cuando la energía se presenta en diferentes formas interconvertibles entre sí, ésta no se destruye ni se crea, **ley de la conservación de la energía**.

A menudo los cambios de energía que ocurren durante las reacciones químicas tienen tanto interés práctico como las relaciones de masa, es por ello que el presente trabajo tiene como objetivo **"calcular los flujos de energía asociados con diversos químicos de aplicación en la ingeniería"**, por lo que el manuscrito se estructura de la siguiente manera:

V.1 ECUACIONES TERMOQUÍMICAS: EL CALOR DE REACCIÓN. ESTADOS DE REFERENCIA.

V.2 LOS CALORES DE FORMACIÓN Y DE COMBUSTIÓN.

V.3 LA LEY DE HESS.

V.4 EL CALOR DE DISOLUCIÓN. LA ENERGÍA DE ENLACE.

V.5 LA CAPACIDAD TÉRMICA ESPECÍFICA Y EL CALOR DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

V.6 TRANSFORMACIONES DE FASES.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

V.1 ECUACIONES TERMOQUÍMICAS: EL CALOR DE REACCIÓN. ESTADOS DE REFERENCIA.

La **Termodinámica** es una rama de la física que *estudia los procesos en los que interviene el flujo de calor y otras formas de energía* (Pérez, 2000). El **calor** o energía térmica *es la suma de la energía cinética de todas las moléculas*, cuyo resultado es la ganancia o pérdida de energía interna; el calor es simplemente otra forma de energía que puede medirse solo en función del efecto que produce. Los estudios realizados a los cambios ocasionados por el movimiento de calor dio lugar al principio conocido como la **Primera Ley de la Termodinámica** que dice " *la energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma*"

En ciertas condiciones y características esta Ley tiene como expresión matemática:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

Donde:

ΔE = cambio de energía interna del sistema

ΔQ = calor intercambiado entre un sistema y su alrededor

ΔW = trabajo efectuado por o sobre el sistema

Para el estudio del calor y la forma en que fluye de un cuerpo a otro, se necesita definir un **sistema** termodinámico, el cual *es una cantidad de materia separada por límites reales o imaginarios*. Las variaciones energéticas que se presentan en un sistema permite clasificarlo de la siguiente manera:

Sistema abierto, se intercambia materia y energía con el exterior.

Sistema cerrado, no se intercambia materia,

Sistema aislado, no permite intercambio de materia ni energía con su alrededor. En este tipo de sistema, se desarrolló el término de entropía, S , y determina el grado de desorden o aleatoriedad molecular, atómico o iónico de un sistema, demostrándose que en cualquier cambio espontáneo de energía la entropía del sistema se incrementa. Este principio, se conoce como la **Segunda Ley de la Termodinámica**.

Las condiciones de un sistema se definen mediante **propiedades de estado**, como son, la temperatura, la presión y el volumen. Estas se relacionan de manera importante y su valor se determina por el estado del propio sistema, conociéndose como **funciones de estado**. Las variaciones de dichas funciones sólo depende de los estados inicial y final del sistema (Mariano, 2009).

Los conceptos mencionados anteriormente, tienen gran importancia para los químicos, ya que en sistemas abiertos en los que se efectúa una reacción química determinada, se manifiestan intercambios energéticos en forma de calor, los cuales se realizan en el laboratorio o en la industria frecuentemente a *presión atmosférica constante*.

La **Termoquímica** *estudia el calor liberado o absorbido por los cambios físicos y químicos*, en el transcurso de una reacción química. Estos cambios que se realizan en una reacción química, se han

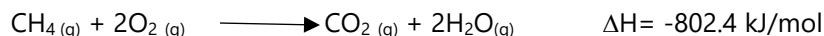
TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

relacionado con una propiedad conocida como **entalpía, H** , la cual depende sólo del estado inicial y final del sistema, es decir, es una función de estado. Cada sustancia pura tiene asociada una entalpía, la cual también se llama contenido calórico.

Un conjunto de reactivos dados, por consiguiente tiene una entalpía total definida, **$H_{\text{reactivos}}$** . El conjunto correspondiente de productos también tiene una entalpía total definida, **$H_{\text{productos}}$** . El calor de reacción es la diferencia entre estas entalpías y por consiguiente se le asigna el símbolo ΔH . La letra griega delta mayúscula, Δ , se utiliza para indicar diferencia:

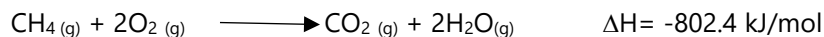
$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \quad (2)$$

Las **ecuaciones termoquímicas** muestran tanto los cambios de entalpía como las relaciones de masa, la fusión del hielo y la combustión del metano son ejemplos de ecuaciones termoquímicas.

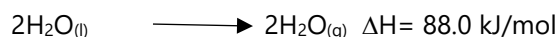


Es esencial especificar una ecuación balanceada cuando se alude al cambio de entalpía de una reacción. La siguiente guía es de utilidad para escribir e interpretar las ecuaciones termoquímicas:

1. Cuando se escriben ecuaciones termoquímicas, se debe especificar siempre los estados físicos de todos los reactivos y productos, debido a que esto ayuda a determinar los cambios reales de entalpía. Por ejemplo, en la ecuación de la combustión de metano, si se muestra el vapor de agua y no el agua líquida como producto,



el cambio de entalpía sería de -802.4 kJ y no -890.4 kJ debido a que necesitamos 88.0 kJ para convertir 2 moles de agua líquida en vapor de agua; es decir,



2. Si se multiplica ambos lados de una ecuación termoquímica por un factor **n** , entonces ΔH también debe cambiar por el mismo factor.

3. Cuando se invierte una ecuación, se cambia los papeles de reactivos y productos. Como consecuencia, la magnitud de ΔH para la ecuación se mantiene igual, pero cambia el signo. Por ejemplo, si una reacción consume energía térmica de sus alrededores (es decir, es endotérmica), entonces la reacción inversa debe liberar energía térmica hacia sus alrededores (es decir, debe ser exotérmica).

Calor de reacción

El calor o entalpía de una reacción química, $\Delta H^\circ_{\text{R}}$, es el calor ganado o perdido al realizarse una reacción química, con unidades de *kcal*, *cal*, *kJ*, *BTU*, etc. La entalpía de una reacción puede ser positiva

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

o negativa, según el proceso. Para un proceso endotérmico (el sistema absorbe calor de los alrededores), ΔH (+) es positivo (es decir, $\Delta H > 0$). Para un proceso exotérmico (el sistema libera calor hacia los alrededores), ΔH (-) es negativo (es decir, $\Delta H < 0$) (Mortimer, 1983).

La primera ley de la termoquímica establece que el calor estándar total involucrado en una reacción química, ΔH°_R , es igual a la suma de los calores estándar de formación de los productos, menos la suma de los calores estándar de formación de los reactivos.

$$\Delta H^\circ_R = \sum n\Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum m\Delta H^\circ_f \text{ reactivos} \quad (3)$$

donde m y n representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y $\sum$ (sigma) significa "la suma de".

Ejemplo:

A partir de los calores estándar de formación de las sustancias que participan en el proceso cuya ecuación química es:



Calores estándar de formación

$$\Delta H^\circ_f \text{HCl}_{(g)} = -22.1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{2(l)} = -44.8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{BaO}_{2(s)} = -150.5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{BaCl}_{2(s)} = -205.56 \text{ Kcal/mol}$$

Calcular el calor de la reacción e indica si se absorbe o libera al realizarse.

Solución

$$\text{Si } \Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ reactivos}$$

Se multiplican los calores estándar de formación de cada sustancia por su respectivo coeficiente estequiométrico y simplificando se tiene:

$$\Delta H^\circ_R = [\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{2(l)} + \Delta H^\circ_f \text{BaCl}_{2(s)}] - [2\Delta H^\circ_f \text{HCl}_{(g)} + \Delta H^\circ_f \text{BaO}_{2(s)}]$$

$$\Delta H^\circ_R = [1 \text{ mol}(-44.8 \text{ Kcal/mol}) + 1 \text{ mol}(-205.56 \text{ Kcal/mol})] - [2 \text{ mol}(-22.1 \text{ Kcal/mol}) + 1 \text{ mol}(-150.5 \text{ Kcal/mol})]$$

$$\Delta H^\circ_R = -55.1 \text{ Kcal}$$

Convencionalmente, cuando el calor de reacción es **negativo** se considera a la reacción **exotérmica**, es decir que desprende calor al llevarse a cabo.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

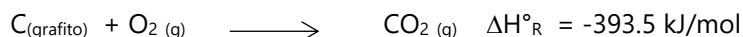
V.2 LOS CALORES DE FORMACIÓN Y DE COMBUSTIÓN.

Entalpía estándar de formación y de reacción

La importancia de las entalpías estándar de formación es que, cuando se conocen sus valores, se puede calcular la entalpía estándar de reacción, ΔH°_R . Sin embargo, no es posible medir el valor absoluto de entalpía de una sustancia, sólo se determinan valores relativos con respecto de una referencia arbitraria. Los químicos han acordado un punto de referencia arbitrario para la entalpía "a nivel del mar", para todas las expresiones de entalpía recibe el nombre de **entalpía estándar de formación** (ΔH°_f). Se dice que las sustancias están en estado estándar a 1 atm y 25 °C, de ahí el término de "entalpía estándar". El exponente "°" representa las condiciones estándar, y el subíndice "f" significa formación. Con base en esta referencia, la entalpía estándar de formación de un compuesto se define como *"el cambio de calor relacionado cuando se forma 1 mol de compuesto a partir de sus elementos a una presión de 1 atm y 25°C"*. Se ha establecido por convención que el calor de formación de cualquier elemento sin combinar es igual a cero.

Para utilizar la ecuación **3**, a fin de calcular ΔH°_R debemos conocer los valores de ΔH°_f de los compuestos que participan en la reacción. Se puede determinar estos valores mediante la aplicación del método directo o indirecto (Ley de Hess). El método directo se utiliza para medir ΔH°_f de compuestos que se sintetizan con facilidad a partir de sus elementos y la Ley de Hess (método indirecto) se estudiará en la sección IV.5.

Suponer que se desea conocer la entalpía de formación del dióxido de carbono. Para esto se necesita medir la entalpía de la reacción en la que el carbono (grafito) y el oxígeno molecular, en sus estados estándar, se convierten en dióxido de carbono:



Por experiencia, se sabe que esta reacción de combustión se completa fácilmente. A partir de la ecuación **3** se puede escribir:

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f \text{CO}_2 (\text{g}) - [\Delta H^\circ_f \text{C}_{(\text{grafito})} + \Delta H^\circ_f \text{O}_2 (\text{g})] = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Debido a que tanto el grafito como el O_2 son formas alotrópicas estables de los elementos, se determina que $\Delta H^\circ_f \text{C}_{(\text{grafito})}$ y $\Delta H^\circ_f \text{O}_2 (\text{g})$ tienen un valor de cero. Por lo tanto

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f \text{CO}_2 (\text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CO}_2 (\text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

La asignación arbitraria de cero para ΔH°_f de cada elemento en su forma más estable en el estado estándar no afecta los cálculos en modo alguno. Recordar que el interés de la termoquímica radica sólo en los cambios de entalpía, ya que pueden determinarse experimentalmente, lo que no sucede con los valores absolutos de entalpía. La selección del cero como "nivel de referencia" para la entalpía facilita los cálculos.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

En la tabla V.1, se muestran las entalpías estándar de formación para varios elementos y compuestos. Observe que, aunque el estado estándar no especifica una temperatura, siempre utilizaremos para el análisis los valores ΔH_f° medidos a 25°C debido a que la mayoría de los datos termodinámicos se recaban a esta temperatura.

Tabla V.1. Entalpías estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a 258 °C (Chang, 2010)

Como la combustión es un tipo especial de reacción que presenta ciertas sustancias en

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	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)	-1 669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(grafito)	0	MgCO ₃ (s)	-1 112.9
C(diamante)	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)	81.56
CaCO ₃ (s)	-1 206.9	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(rómbico)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclínico)	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)	-348.0

presencia de oxígeno, produciendo bióxido de carbono y vapor de agua, así como luz y calor, se define el **calor de combustión** como *el calor que se libera al quemar totalmente 1 mol de una sustancia en presencia de oxígeno, a 1 atmósfera de presión y 25°C de temperatura* (condiciones estándar) (Mariano, 2009).

Una **reacción de combustión** es una reacción en la cual la sustancia reacciona con el oxígeno, por lo general con la liberación de calor y luz, para producir una flama. Las reacciones entre el magnesio y el azufre con el oxígeno, descritas anteriormente, son reacciones de combustión. Otro ejemplo es la combustión del propano (C₃H₈) , un componente del gas natural que se utiliza para cocinar y para la calefacción doméstica:



Ejemplo:

Calcular el calor de combustión e indica si se desprende o absorbe, a partir de los calores estándar de formación de cada una de las sustancias que participan en la siguiente ecuación química:



$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH} (\text{l}) = -57.05 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) = -94.1 \text{ Kcal/mol}$$

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

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Solución

Se debe tener en cuenta que los calores estándar de formación son por mol de sustancia y considerar el número de moles de cada una de ellas en la reacción; es decir, multiplicar el respectivo ΔH°_f por el coeficiente resultante del balanceo en la ecuación.

Recordar: $\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ reactivos}$

$$\Delta H^\circ_R = [2 \Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l})] - [2 \Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})]$$

$$\Delta H^\circ_R = [2(-94.1 \text{ Kcal/mol}) + 4(-68.32 \text{ Kcal/mol})] - [2(-57.05 \text{ Kcal/mol})]$$

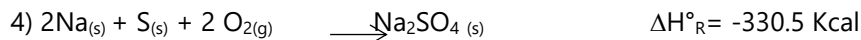
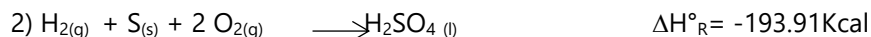
$$\Delta H^\circ_R = -347.38 \text{ Kcal}$$

Como el calor de reacción es **negativo** es una reacción **exotérmica**

V.3 LA LEY DE HESS

Muchos compuestos no se pueden sintetizar directamente a partir de sus elementos. En algunos casos, la reacción se lleva a cabo con demasiada lentitud o suceden reacciones secundarias que producen otras sustancias además del compuesto de interés. En estos casos los valores de ΔH°_f se determinan por un procedimiento indirecto, que se basa en **la ley de Hess**, conocida también como la segunda ley de la termoquímica. La ley de Hess establece "*cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos*". La Debido a que **H** es una función de estado, **ΔH** sólo depende del estado inicial y final (es decir, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y productos), por lo tanto, el cambio de entalpía es el mismo, ya sea si la reacción global tiene lugar en un paso o en varios. En el siguiente ejemplo se indica la aplicación de esta ley.

Ejemplo:



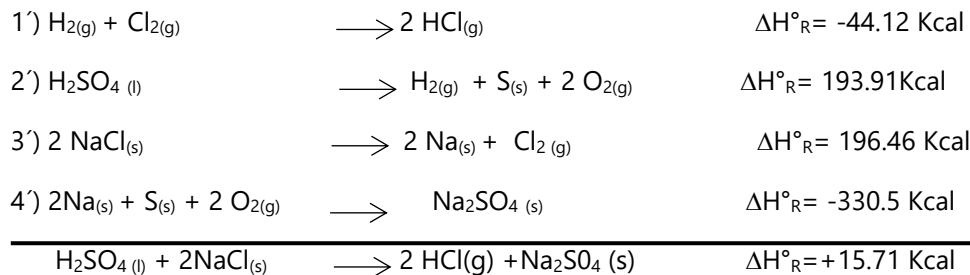
Solución

Para resolver este problema es necesario tratar algebraicamente las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 de forma que con ellas sea posible llegar a la ecuación deseada, teniendo cuidado, de que lo que se considere para cada ecuación en particular, se aplique también al calor de reacción correspondiente.

Una forma de solución es seleccionar las ecuaciones que contengan las dos sustancias de la izquierda (reactivos) de la ecuación a la que se desea llegar, y en este caso son las ecuaciones 2 y 3 y

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

multiplicarlas por -1 y -2 respectivamente, con el fin de cumplir con los coeficientes de la ecuación "principal", así como también por la misma razón será necesario multiplicar por 2 la ecuación 1, puesto que tiene la primera sustancia de la derecha de la ecuación problema. Sumando las cuatro ecuaciones y simplificando se tiene:



reacción endotérmica

V.4 EL CALOR DE DISOLUCIÓN. LA ENERGÍA DE ENLACE.

Calor de disolución y de dilución

Aunque hasta este momento el estudio se ha orientado hacia los efectos de la energía térmica que resulta de las reacciones químicas, muchos procesos físicos, como la fusión del hielo o la condensación de un vapor, también implican la absorción o el desprendimiento de calor. También hay cambios de entalpía cuando un soluto se dispersa en un disolvente, o cuando se diluye una disolución. Ahora se verá la relación de estos dos procesos físicos, los cuales implican calor de disolución y de dilución.

Calor de disolución. En la gran mayoría de los casos, la disolución de un soluto en un disolvente produce cambios de calor que pueden medirse. A presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía. El calor de disolución o entalpía de disolución, ΔH_{disol} , *es el calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de disolvente*. La cantidad ΔH_{disol} representa la diferencia entre la entalpía de la disolución final y la entalpía de los componentes originales.

$$\Delta H_{\text{disol}} = H_{\text{disol}} - H_{\text{componentes}} \quad (4)$$

No es posible medir H_{disol} ni la $H_{\text{componentes}}$, sin embargo en un calorímetro a presión constante se puede determinar rápidamente su diferencia, ΔH_{disol} . Al igual que otros cambios de entalpía, ΔH_{disol} es positivo para procesos endotérmicos (que absorben calor), y negativo para procesos exotérmicos (que generan calor). Considere el calor de disolución de un proceso donde el soluto es un compuesto iónico y el disolvente es el agua. Por ejemplo, ¿qué sucede cuando el NaCl sólido se disuelve en el agua? En el NaCl sólido, los iones Na^+ y Cl^- están fuertemente unidos por fuerzas positivas y negativas (electrostáticas); pero cuando un pequeño cristal de NaCl se disuelve en agua, la red tridimensional

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

de iones se rompe en sus unidades individuales. Los iones Na^+ y Cl^- separados se estabilizan en disolución por su interacción con las moléculas de agua. Se dice que estos iones están hidratados. En este caso, el agua funciona igual que un buen aislante eléctrico. Las moléculas de agua protegen los iones (Na^+ y Cl^-) unos de otros y reducen de manera eficaz la atracción electrostática que los mantiene unidos en el estado sólido. El calor de disolución se define mediante el siguiente proceso:



La disolución de un compuesto iónico, como el NaCl en agua, implica interacciones complejas entre las especies del soluto y del disolvente. Sin embargo, desde el punto de vista de este análisis se puede imaginar que el proceso de disolución tiene lugar por separado en los dos pasos que se muestran en la figura V.1. Primero, los iones Na^+ y Cl^- en el sólido cristalino se separan unos de otros al pasar al estado gaseoso:

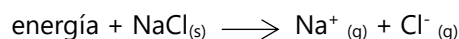
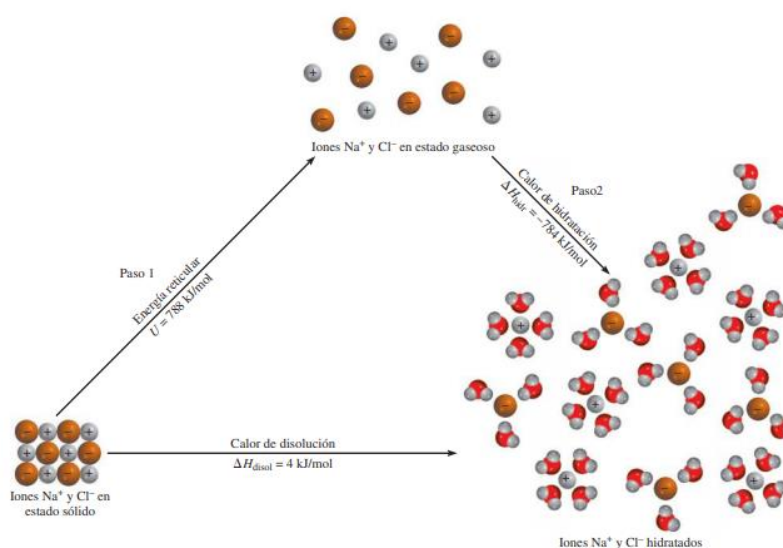
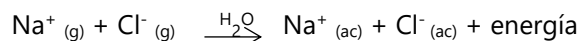


Figura V.1. Proceso de disolución del NaCl. Se puede considerar que este proceso ocurre en dos partes separadas: 1) separación de los iones del estado cristalino al estado gaseoso y 2) hidratación de los iones gaseosos. El calor de disolución es igual a los cambios de energía para estos dos pasos, $\Delta H_{\text{disol}} = U + \Delta H_{\text{hidr}}$ (Chang, 2010).



La energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones en estado gaseoso se llama energía reticular o de red (U). La energía reticular del NaCl es de 788 kJ/mol. En otras palabras, es necesario suministrar una energía de 788 kJ para separar 1 mol de NaCl sólido en 1 mol de iones Na^+ y 1 mol de iones Cl^- . El siguiente paso consiste en que los iones "gaseosos" Na^+ y Cl^- en contacto con el agua, se hidratan:



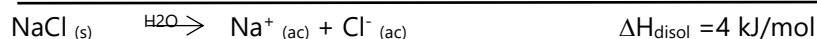
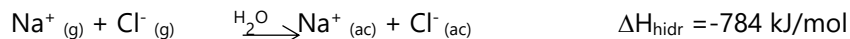
El cambio de entalpía asociado al proceso de hidratación se llama calor de hidratación, ΔH_{hidr} (el calor de hidratación tiene un valor negativo para cationes y aniones). Mediante la ley de Hess, es posible considerar ΔH_{disol} como la suma de dos cantidades relacionadas, la energía reticular (U) y el calor de hidratación (ΔH_{hidr}), como se muestra en la figura 1:

$$\Delta H_{\text{disol}} = U + \Delta H_{\text{hidr}}$$

Por lo tanto,



TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"



Como consecuencia, cuando se disuelve 1 mol de NaCl en agua, se absorben de los alrededores 4 kJ de calor. Este efecto se puede observar porque el recipiente que contiene la disolución se enfría ligeramente. En la tabla IV.2 se muestran valores de ΔH_{disol} de algunos compuestos iónicos. Dependiendo de la naturaleza del catión y el anión implicados, el valor de ΔH_{disol} de un compuesto iónico será negativo (exotérmico) o positivo (endotérmico).

Compuesto	ΔH_{disol} (kJ/mol)
LiCl	-37.1
CaCl ₂	-82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH ₄ Cl	15.2
NH ₄ NO ₃	26.6

Tabla V.2 Calor de disolución de algunos compuestos iónicos (Chang, 2010)

Calor de dilución

Cuando se diluye una disolución preparada previamente, es decir, cuando se le adiciona más disolvente para disminuir la concentración total del soluto, es común que se libere o absorba calor adicional. El calor de dilución es el cambio de calor asociado al proceso de dilución. Si cierto proceso de disolución es endotérmico y dicha disolución se diluye posteriormente, la misma disolución absorbe más calor de los alrededores. Lo contrario ocurre para un proceso exotérmico de disolución: se libera más calor si se añade más disolvente para diluir la disolución. Por lo tanto, siempre se debe tener cuidado cuando se trabaja en el laboratorio con procesos de dilución. Debido a que es altamente exotérmico el calor de dilución del ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), resulta peligroso disminuir su concentración agregando agua. El ácido sulfúrico concentrado H₂SO₄ está constituido por 98% de ácido y 2% de agua en masa. Al diluirlo con agua, libera una gran cantidad de calor hacia los alrededores. Este proceso es tan exotérmico que jamás se debe intentar diluir el ácido concentrado agregándole agua. El calor que genera puede causar que la disolución del ácido hierva y se proyecte fuera del recipiente. El procedimiento que se recomienda seguir es agregar poco a poco el ácido concentrado al agua (mientras se agita constantemente).

Energía de enlace

En muchos casos, se desea obtener una estimación de ΔH para una reacción en la que el valor ΔH°_f para un reactivo o producto no se conoce ni puede determinarse. Por consiguiente, no se puede utilizar la ecuación ΔH_R para obtener la entalpía de la reacción. Se puede encontrar una solución a este problema utilizando energías de enlace, este procedimiento presupone un conocimiento de estructura del compuesto (Sonnesa, 1984). La energía de enlace es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlace en estado gaseoso a presión constante. Siempre es positiva, ya que para romper un enlace hay que suministrar energía a la molécula. Las entalpías de enlace permiten calcular las entalpías de reacción con la siguiente ecuación:

$$\Delta H_R = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces formados}} \quad (5)$$

Si los enlaces de las moléculas de los productos son más fuertes que los enlaces de las moléculas de los reactivos, la reacción es exotérmica, $\Delta H_R < 0$. En el caso contrario, cuando los enlaces rotos

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

(reactivos) son más fuertes que los enlaces formados (productos), la reacción es endotérmica, $\Delta H > 0$ (Pérez, 2000).

Tabla V.3. Energías de enlace promedio, reactivos y productos en estado gaseoso (Mortimer, 1983).

Enlace	Energía de enlace promedio (kJ/mol)	Enlace	Energía de enlace promedio (kJ/mol)
H—H	435	P—H	318
H—F	565	N—Cl	201
H—Cl	431	P—Cl	326
H—Br	364	C—C	347
H—I	297	C=C	619
F—F	155	C≡C	812
Cl—Cl	243	C—H	414
Br—Br	193	C—O	335
I—I	151	C=O	707
O—O	138	C—F	485
O ₂ ^b	494	C—Cl	326
O—H	463	C—N	293
O—F	184	C=N	616
O—Cl	205	C≡N	879
N—N	159	S—H	339
N=N	418	S—S	213
N≡N	941	S—Cl	276
N—H	389		

^b Doble enlace de oxígeno molecular

Ejemplo:

Calcular la variación de entalpía de la reacción:



Sabiendo que las entalpías de enlace $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{H}-\text{H}$ y $\text{N}-\text{H}$ son, respetivamente 946,436 y 390 KJ/mol.

$$H_{\text{enlaces rotos}} = (\text{N}\equiv\text{N}) + 3 (\text{H}-\text{H}) = 946 + 3(436) = 2254 \text{ kJ}$$

$$H_{\text{enlaces formados}} = 2(3 \text{ N}-\text{H}) = 6 (\text{N}-\text{H}) = 6(390) = 2340 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H_R = 2254 \text{ kJ} - 2340 \text{ kJ} = - 86 \text{ kJ} \quad \text{reacción exotérmica}$$

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

V.5 LA CAPACIDAD TÉRMICA ESPECÍFICA Y EL CALOR DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

La capacidad calorífica, C , de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de determinada cantidad de la sustancia. Sus unidades son J/°C.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (6)$$

$$\Delta T = T_{final} - T_{inicial} \quad (7)$$

El calor específico, C_e , de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia. Sus unidades son J/g °C. El calor específico es una propiedad intensiva, en tanto que la capacidad calorífica es una propiedad extensiva. La relación entre capacidad calorífica y calor específico de una sustancia es:

$$C_e = \frac{C}{m} \quad (8)$$

donde m es la masa de la sustancia en gramos

Sustituyendo C , en C_e se tiene

$$C_e = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}$$

Por lo tanto:

$$Q = m C_e \Delta T \quad (9)$$

El C_e es como una inercia térmica, ya que representa la resistencia que una sustancia opone a los cambios de temperatura, por lo tanto está en función de la temperatura y la presión.

La convención para el signo de **Q** es igual que para el cambio de entalpía; Q es positivo para procesos endotérmicos, y negativo para procesos exotérmicos.

La dependencia del calor de reacción ΔQ con la temperatura, donde $\Delta Q = \Delta H$ o ΔE , está dada por:

$$\Delta Q = \int_{T_i}^T C_i dT \quad (10)$$

Donde ΔC_i representa la suma de las capacidades caloríficas, C_i , denota C_v (capacidad calorífica a volumen constante) o C_p (capacidad calorífica a presión constante)

Ejemplo:

Una muestra de 466 g de agua se calienta desde 8.50 °C hasta 74.60 °C. Calcule la cantidad de calor (en kilojoules) absorbido por el agua.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Solución

Se conoce la cantidad de agua y su calor específico. Con esta información y la elevación de la temperatura, se puede calcular la cantidad de calor absorbido, Q .

$$\begin{aligned} Q &= m C_e \Delta T \\ &= (466 \text{ g}) (4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})(74.6^\circ\text{C}-8.5^\circ\text{C}) \\ &= 1.29 \times 10^5 \text{ J} \\ &= 129 \text{ KJ} \end{aligned}$$

El calor de combustión por lo general se mide colocando una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, llamado bomba calorimétrica a volumen constante, que se llena con oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua, como se muestra en la figura ¿?. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción de combustión se calcula con exactitud registrando el aumento en la temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se dice que la bomba calorimétrica y el agua en la cual se sumerge constituyen un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, el cambio de calor del sistema ($\Delta Q_{\text{sistema}}$) debe ser cero y se puede escribir:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{sis}} &= \Delta Q_{\text{reac}} + \Delta Q_{\text{cal}} \quad (11) \\ &= 0 \end{aligned}$$

donde ΔQ_{cal} y Q_{reac} son los cambios de calor del calorímetro y la reacción, respectivamente. Así,

$$\Delta Q_{\text{reac}} = - \Delta Q_{\text{cal}} \quad (12)$$

Para calcular ΔQ_{cal} , necesitamos conocer la capacidad calorífica del calorímetro (C_{cal}) y el aumento en la temperatura, que es

$$\Delta Q_{\text{cal}} = m C_{\text{cal}} \Delta T \quad (13)$$

La cantidad C_{cal} se calibra mediante la combustión de una sustancia cuyo calor de combustión se conoce con exactitud. Por ejemplo, se sabe que la combustión de 1 g de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)

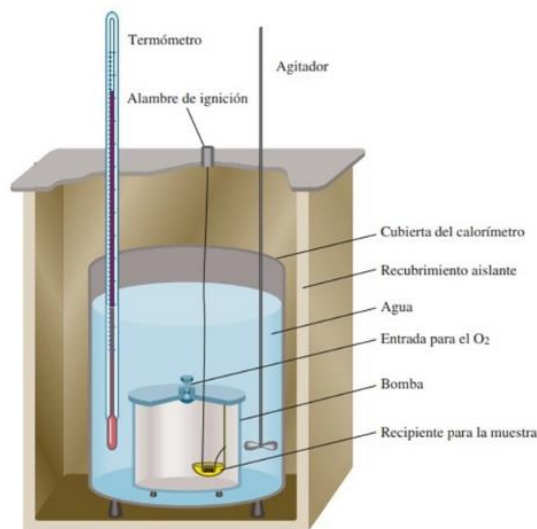
TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

libera 26.42 kJ de calor. Si el aumento en la temperatura es de 4.673 °C, entonces la capacidad calorífica del calorímetro está dada por: $C_{cal} = \Delta Q_{cal} / \Delta T$

$$= 26.42 \text{ kJ} / 4.673 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$= 5.654 \text{ kJ}/^{\circ}\text{C}$$

Figura V.2. Bomba calorimétrica a volumen constante. El calorímetro se llena con oxígeno gaseoso antes de colocarse en la cubeta. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción se puede determinar con exactitud mediante la medición del incremento en la temperatura en una cantidad conocida del agua circundante (Chang, 2010).



Como en una bomba calorimétrica las reacciones ocurren en condiciones de volumen constante y no de presión constante, los cambios de calor **no** corresponden con el cambio de entalpía ΔH . Es posible corregir los cambios de calor medidos de forma que correspondan con los valores de ΔH , (pero debido a que en general la corrección es muy pequeña, no se analizan los detalles del procedimiento de corrección. Finalmente, es interesante observar que el contenido energético de los alimentos y los combustibles (usualmente expresados en calorías, donde 1 cal = 4.184 J) se miden con calorímetros a volumen constante.

Ejemplo:

Una muestra de 1.435 g de naftaleno ($C_{10}H_8$), una sustancia de olor penetrante que se utiliza en los repelentes contra polillas, se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se eleva de 20.288°C a 25.958°C. Si la capacidad calorífica de la bomba más el agua fue de 10.17 kJ/°C, calcule el calor de combustión del naftaleno sobre una base molar, es decir, encuentre el calor de combustión molar.

Solución

Se conocen la capacidad calorífica y el aumento de la temperatura, ¿cómo calculamos el calor absorbido por el calorímetro? ¿Cuál es el calor que generó la combustión de 1.435 g de naftaleno? ¿Cuál es el factor de conversión entre gramos y moles de naftaleno?

El calor absorbido por la bomba y el agua es igual al producto de la capacidad calorífica y el cambio de temperatura. Suponiendo que no se ha perdido calor hacia los alrededores, se tiene que:

$$\Delta Q_{cal} = C_{cal} \Delta T$$

$$= (10.17 \text{ kJ}/^{\circ}\text{C})(25.95^{\circ}\text{C} - 20.28^{\circ}\text{C})$$

$$= 57.66 \text{ kJ}$$

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.

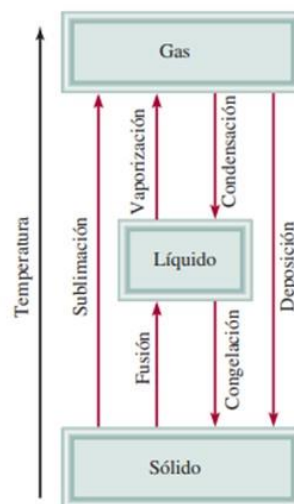


Figura V.3. Los diferentes cambios de fase por los que una sustancia puede pasar.

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

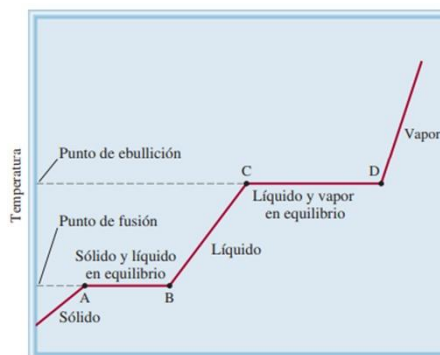
* Medido a 1 atm

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 entalpía, cuando una sustancia cambia de temperatura, está dada 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 entalpía 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

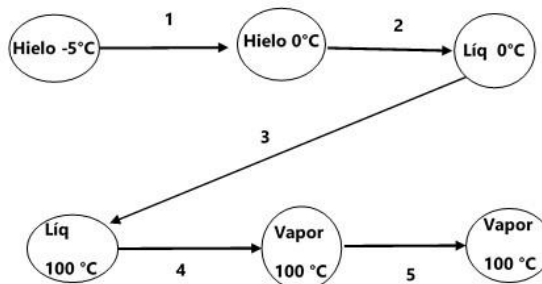
El proceso puede representarse por cinco pasos,

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

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

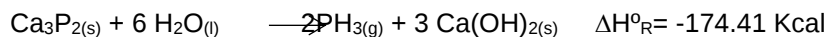
$$= (37.7)(273 - 268) + (1436)4.184 + (75.3)(373 - 273) + (9717)(4.184) + (37.7)(378 - 373)$$

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



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



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

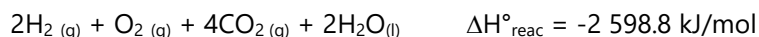
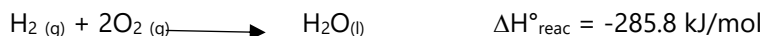
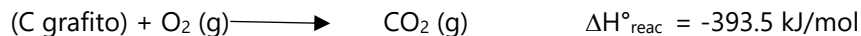
$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -68.32 \text{ Kcal/mol}$$

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

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 $1.99 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$.

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

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

BIBLIOGRAFÍA

1. Chang, R. (2010). *Química*. México, D.F.: McGraw Hill, Décima edición.
2. Mariano, B. T. (2009). *Química I*. México, D.F.: Exodo.
3. Metz, C. R. (1976). *Fisicoquímica, serie de compendios Schaum*. Indianapolis USA: McGraw Hill Latinoamericana, S.A.
4. Mortimer, C. E. (1983). *Química*. México: Grupo Editorial Iberoamérica.
5. Pérez, J. G. (2000). *Química, teoría y problemas*. México, D.F.: Alfaomega.
6. Sonnesa, P. A. (1984). *Principios de Química*. . México,D.F.: Limusa.
7. Sternheim, J. W. (1989). *Física*. Barcelona, España: Reverté, 2a. Edición.