

## **UNIDAD Nº 5: TERMODINÁMICA Y TERMOQUÍMICA**

### **5.1 INTRODUCCIÓN**

#### **5.1.1 CONTENIDOS TEÓRICOS**

Primer Principio de la Termodinámica. Energía interna ( $U$ ), calor ( $Q$ ) y trabajo ( $W$ ). Universo, sistema, y ambiente. Temperatura. Procesos adiabáticos e isotérmicos. Estado tipo. Entalpía ( $H$ ). Capacidades caloríficas a presión y a volumen constante. Energías y entalpías de cambio de fase. Propiedades de las funciones de estado. Calorimetría. Entalpías y energías de reacción, de formación, de neutralización, de combustión y de disolución. Termoquímica. Energías de unión. Empleo de ciclos termodinámicos. Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía ( $S$ ). Espontaneidad en sistemas aislados. Tercer Principio de la Termodinámica. Sólidos cristalinos perfectos. Energía libre ( $G$ ). Espontaneidad en sistemas a  $T$  y  $p$  constantes. Uso de tablas de funciones termodinámicas.

#### **5.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS**

##### **5.1.2.1 ¿Qué es y qué estudia la termodinámica?**

En las Unidades anteriores, hemos usado un enfoque atómico-molecular al momento de describir la estructura de *una* molécula (a través de su estructura electrónica), o al considerar las interacciones que existen entre *dos* de ellas (interacciones intermoleculares), etc. También hemos usado un enfoque de conjunto (macroscópico) al describir el comportamiento de un gas. En ese caso, hemos usado muy pocas variables (temperatura, presión y volumen) para describir el comportamiento de muchas moléculas (por ejemplo, un mol). También al ver la teoría cinética, hemos visto que ambos enfoques se pueden conectar a través del uso de los valores medios de las variables microscópicas: por ejemplo, la velocidad media de las moléculas se puede relacionar con la frecuencia y la fuerza de los choques de éstas con las paredes del recipiente, lo que lleva a la magnitud de la presión del gas. Existe por lo tanto un vínculo entre las propiedades microscópicas (la velocidad a la que se desplazan las moléculas de un gas) y macroscópicas (la presión).

La termodinámica realiza observaciones del sistema molecular *en su conjunto*, es decir, desde un punto de vista macroscópico, sin reparar en el detalle atómico-molecular individual de la materia. La porción estudiada tiene ahora un tamaño mucho mayor –de hecho macroscópico–, como si se contemplara al sistema en su conjunto con todos sus átomos y moléculas. El comportamiento termodinámico de una porción macroscópica de materia resulta del *promedio estadístico* de las miríadas de movimientos microscópicos de todos los átomos y moléculas que componen el sistema. Luego de hacer este promedio, sobreviven sólo unas pocas variables (macroscópicas) en base a las cuales se construye el formalismo termodinámico. Aunque parezca increíble, veremos que resulta más fácil describir un sistema compuesto por muchas moléculas que otro compuesto por unas pocas, aunque al hacerlo pagamos un precio: las respuestas que

obtendremos nos indicarán tan solo el **valor promedio** de las variables que caracterizan al sistema, y no sus valores instantáneos.

La termodinámica es una rama de la física con amplias aplicaciones en química. Estudia los intercambios de energía para describir las transformaciones que puede experimentar un sistema. Responde preguntas tales como: ¿qué cantidad de energía necesito para producir determinado cambio?, o ¿cuánta energía puedo obtener de una dada cantidad de combustible y cuál es la mejor forma de aprovecharla?, o ¿en qué dirección va a evolucionar una reacción si caliento el sistema o aumento la presión?

Como toda teoría, se construye a partir de principios; enunciados que se toman como base para elaborar las conclusiones. Los principios no se demuestran, porque tienen un amplio sustento experimental: son axiomas. En particular, los principios de la termodinámica enuncian observables del mundo que nos rodea y que permiten su aplicación a las evoluciones de sistemas tan diferentes como un motor de combustión o una célula.

Los dos sistemas que mencionamos tienen en común el hecho de intercambiar energía (y materia) con el exterior: usan y entregan energía, tanto en forma de calor como de trabajo y producen cambios tanto en ellos mismos como en el mundo que los rodea.

La termodinámica es un formalismo axiomático, construido sobre la base de 3 *principios* o axiomas (que son enunciados, y que no requieren ser demostrados), a partir de los cuales se establecen una serie de *relaciones* entre las variables (macroscópicas). Veremos que siguiendo este camino la descripción del sistema se simplifica apreciablemente.

En todo lo anterior, hemos usado varios conceptos que no hemos definido con precisión, pero hemos apelado a la intuición que todos tenemos de ellos: calor, trabajo, temperatura, sistema, mundo que nos rodea. Para formular y aplicar correctamente los principios de la termodinámica tenemos que definir más precisamente estos conceptos, para usarlos sin ambigüedad.

### 5.1.2.2 Bases del formalismo termodinámico. Definiciones

#### Universo, sistema, y ambiente.

La termodinámica subdivide el universo (el todo) en dos: el sistema y el ambiente. La porción de universo que nos interesa para aplicar nuestras conclusiones es lo que llamamos el sistema. Es nuestra primera tarea definir precisamente el sistema. A él lo separaremos del ambiente (el resto del universo) por fronteras que pueden ser reales o imaginarias. Entre el sistema y el ambiente, y a través de las fronteras que los separa, se producen intercambios de energía y de materia que son los que dependen del cambio y lo determinan.

*Advertencia:* Como dijimos, definir el sistema es nuestra decisión arbitraria en función del interés que tengamos. La ambigua definición del sistema es una de las fuentes más frecuentes de error en las aplicaciones de la termodinámica. Debemos ser precisos y coherentes para aplicar correctamente los principios de la termodinámica. La termodinámica no pone atención en el ambiente, y sólo tiene en cuenta las condiciones de contorno que éste impone sobre el sistema. Por ejemplo:

hay casos en los cuales el ambiente actúa como baño térmico (o mecánico), fijando la temperatura (o la presión) del sistema.

### Estado de un sistema, variables termodinámicas.

Un concepto fundamental en termodinámica es el de estado del sistema. Operativamente podemos decir que el estado de un sistema se define a través del valor de ciertas variables, que necesitamos precisar para que otra persona pueda replicar un sistema idéntico al nuestro en cualquier lugar. Estas variables, que reciben el nombre de variables termodinámicas, o de estado, que son, por ejemplo: temperatura, presión y composición. Si tenemos por ejemplo agua a 30 °C y 1 bar, esta información es suficiente para que otra persona reproduzca un sistema idéntico y obtenga el mismo valor al medir otras propiedades, como por ejemplo la densidad o el índice de refracción. Si el sistema es una solución, debemos informar también la composición, por ejemplo, a través de la masa de soluto por cada 100 mL de solución o de cualquier otra forma que exprese la concentración de la solución. Por el momento dejaremos de lado el número de variables necesarias para definir el estado del sistema, las que luego veremos que serán determinadas por la aplicación de los principios de la termodinámica.

Como resumen: Son variables de estado o termodinámicas la temperatura  $T$ , la presión  $p$ , el volumen  $V$  y la composición del sistema dada, por ejemplo, por el conjunto de fracciones molares  $\{x_i\}$  en cada una de las fases que componen el sistema. Con el desarrollo de esta parte, veremos que hay muchas otras variables termodinámicas o de estado.

### Estado de equilibrio.

Otro punto importante para la aplicación de la termodinámica es tener presente que ésta se aplica a estados de equilibrio. Un sistema se dice que está en equilibrio cuando los valores de sus variables de estado no cambian con el tiempo. Observación: en la práctica, para que consideremos un sistema en equilibrio, normalmente usamos la ventana de tiempo en que realizamos la experiencia. Por ejemplo, el azúcar no es estable termodinámicamente expuesta al oxígeno del aire. Sin embargo, en las condiciones habituales es tan lenta su oxidación, que podemos considerarla en equilibrio y medir sus propiedades. El estado de equilibrio puede ser parcial, por ejemplo, en el caso descrito del azúcar, esta se encuentra en equilibrio térmico (temperatura) y mecánico (presión), pero estrictamente no en equilibrio químico. No obstante, dada la lentitud del proceso que la transforma, en el intervalo de medida, la consideración de "estar en estado de equilibrio" es correcta. Las condiciones impuestas por el ambiente sobre el sistema determinan (si se espera un tiempo suficiente) el estado de este. En esta situación todas las propiedades del sistema se encuentran perfectamente definidas e invariantes. Mientras las condiciones del ambiente no cambien, el sistema permanece en el mismo estado. El equilibrio es tanto térmico, como mecánico y químico; es decir, no existen flujos de calor, cambios de volumen, o gradientes de concentración.

Si se alteran las condiciones del ambiente (por ejemplo, se cambia la temperatura, la presión, o la concentración de alguna especie) el sistema abandona su estado de equilibrio inicial y evoluciona hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio (estado de equilibrio final).

**Advertencia:** Otra de las fuentes frecuentes de error y de conclusiones confusas es la aplicación de la termodinámica a estados que no son de equilibrio. Por lo tanto, para analizar el cambio entre dos estados debemos estar conscientes de que necesitamos definirlos a través de sus variables de estado al comienzo y al final del cambio.

Los principios de la termodinámica se aplican para vincular los intercambios de energía con los estados de equilibrio inicial y final de una transformación (nuevamente el tiempo juega un papel implícito en esto).

La evolución hacia un estado de equilibrio ocurre en un tiempo dado, que puede ser desde muy corto (proceso rápido) hasta uno muy largo (proceso lento). De todas formas, el nuevo estado de equilibrio siempre se alcanzará. Al no haber en el formalismo termodinámico referencia alguna a la variable tiempo, nada permite establecer su valor por medio de la termodinámica. Es decir, el tiempo que demora en estabilizarse el nuevo estado de equilibrio puede variar desde fracciones de segundo hasta varios meses o más tiempo aún. Este aspecto de las transformaciones es el tema de estudio de la cinética química.

### Tipos de sistemas.

De acuerdo con las características de la superficie (frontera) que separa el sistema del ambiente, un sistema puede estar:

- *aislado*: no hay interacción con el ambiente; el sistema y el medio no pueden intercambiar ni materia ni energía.
- *cerrado*: el sistema y el ambiente no pueden intercambiar materia, pero pueden intercambiar calor o realizar un trabajo.
- *abierto*: es lo contrario a un sistema aislado; el sistema y el medio pueden intercambiar materia y/o energía.

Por su definición, el universo es siempre un sistema aislado, ya que suponemos que no hay nada más allá de él. En lo que sigue, daremos por sobreentendido que trabajamos con sistemas cerrados. La termodinámica que aplicaremos en este curso se restringe a los sistemas que no intercambian materia con el medio. Aunque parezca una gran limitación, veremos que en la práctica no lo es. Siempre se puede transformar un sistema abierto en uno cerrado redefiniendo el sistema original en uno nuevo para incluir la materia intercambiada.

### Funciones de estado y ecuación de estado.

Dijimos que la termodinámica describe el estado de los sistemas en términos de sus variables de estado. Los valores que adoptan estas variables están relacionados entre sí, de alguna manera, por lo que puede plantearse que una de

ellas es función de las demás. En ese caso se habla de una *función de estado* escrita en términos de *variables de estado*, siendo estos conceptos intercambiables entre sí. Son funciones de estado la energía interna del sistema  $U$ , la temperatura, la presión, el volumen y la composición. Por ejemplo, puede resultar interesante conocer la dependencia de la función de estado  $p$  con las variables  $V$  y  $T$ , lo cual puede escribirse como  $p(T, V)$ , o también conocer la funcionalidad de  $U$  con las variables  $V$  y  $T$ ,  $U(T, V)$ . Una ecuación de este tipo, que vincula entre sí distintas variables termodinámicas, se conoce con el nombre de *ecuación de estado*. En unidades anteriores hemos visto las expresiones analíticas de 2 funciones de estado que surgen del modelo de gases ideales: i) la ecuación de estado mecánica, dada por la ecuación:  $p(T, V) = nRT / V$ , y ii) la ecuación de estado térmica  $U(T) = 3/2 RT$ , para el caso de gases monoatómicos.

Hay funciones de estado que son intensivas, es decir, que no dependen del tamaño del sistema; entre ellas: la presión  $p$ , la temperatura  $T$ , la composición  $x_i$ , o la densidad del sistema. Otras son extensivas, como el volumen  $V$  o la energía  $U$ . Cuando un sistema cambia de tamaño pasando a ser  $X$  veces más grande (o más chico), sus propiedades extensivas son  $X$  veces mayores (o menores), mientras que las intensivas no cambian de valor.

Cualquier propiedad extensiva puede convertirse en intensiva al referir su valor a una dada porción del sistema (generalmente 1 mol), o cuando su cambio se asocia a un proceso donde la cantidad de materia está determinada. Por ejemplo: i) el volumen ( $V$ ) de 2 moles de agua a 25 °C es de 36 mL, pero el volumen molar del agua ( $\bar{V} = V/n$ ) a 25 °C es de 18 mL/mol, o ii) el cambio de volumen registrado al convertir 1 g de agua en hielo a 0 °C es de 0,09 mL, mientras que el cambio de volumen molar asociado a la solidificación del agua es de 1,62 mL/mol. Debe tenerse en cuenta que las propiedades termodinámicas siempre se tabulan como intensivas (generalmente como propiedades molares, o eventualmente por gramo de sustancia). Es por ello que antes de emplear los valores de una tabla éstos deben multiplicarse por la cantidad de materia de que se trate.

Las unidades que acompañan a los valores de las propiedades termodinámicas indican claramente si se trata de una propiedad molar o no. Por ejemplo, si una energía  $U$  está expresada en J (Joule) su valor dependerá de la extensión del sistema, mientras que si la unidad es J.mol<sup>-1</sup> se trata de una energía molar. Muchas veces, las propiedades molares se indican con una barra por encima de ellas; así,  $\bar{U} = U/n$ .

Como dijimos antes, las variables termodinámicas surgen de promediar estadísticamente propiedades microscópicas, por ejemplo: la temperatura. Tal como fue visto en la Unidad 1,  $T$  resulta de promediar la distribución de velocidades cuadráticas de Maxwell-Boltzmann. Asimismo, la presión surge, en promedio, al considerar el cambio de momento lineal que tiene lugar cuando las moléculas chocan con la pared del recipiente que contiene al sistema. Un estado de equilibrio para un sistema macroscópico tiene valores *fijos* de las funciones termodinámicas que lo caracterizan. Esto ya es una formulación del primer principio de la termodinámica, pero lo haremos más explícito en una próxima Sección.



La energía interna de un sistema.

A continuación, introduciremos una importante función de estado, de la que ya hemos hablado antes: la energía interna ( $U$ ). Esta es una variable macroscópica, pero la podemos interpretar microscópicamente como la resultante de sumar la energía de todas las moléculas (tanto su componente de energía cinética, como su energía potencial). La contribución de la energía potencial está ausente en gases ideales, pero aparece en el resto de los sistemas debido a la existencia de interacciones intermoleculares.

*Para pensar:* ¿Cuáles son las contribuciones microscópicas a la energía interna de los sistemas gas ideal, gas real, líquido, o sólido? ¿Puede establecerse el valor absoluto de la energía de un sistema?

Es posible definir nuevas funciones de estado a partir de funciones de estado conocidas. Por ejemplo, la entalpía ( $H$ ), se define como:  $H = U + pV$ . Más adelante introduciremos una nueva función de estado, como la entropía ( $S$ ) y a partir de ésta, la energía de Gibbs (todavía hay textos que la llaman energía libre de Gibbs) como:  $G = H - TS$ . El uso de las distintas funciones de estado da gran flexibilidad al análisis termodinámico de los sistemas.

Conviene repetir esto último de otra manera: cada estado queda determinado por los valores que toman todas las funciones de estado que lo caracterizan. Es decir, cuando el sistema se encuentra en un estado  $i$ , las variables de estado tienen los valores:  $T_i$ ,  $p_i$ ,  $V_i$ ,  $\{x_j\}_i$ ,  $U_i$ ,  $H_i$ ,  $S_i$  y  $G_i$ . y éstas solo dependen del estado del sistema.

Es correcto decir entonces, por ejemplo: “la energía interna del sistema en su estado  $i$  es  $U_i$ ” (debe recordarse, sin embargo, que la energía no puede determinarse en forma absoluta sino como diferencia entre dos estados dados del sistema), o “en el estado  $i$ , el sistema posee una temperatura  $T$ ”, o hablar sobre “el volumen del sistema en su estado  $i$ ”, etc.

Si el sistema cambia de estado como consecuencia de haber ocurrido un proceso, por lo menos alguna función de estado habrá cambiado su valor. Si usamos el subíndice  $i$  para referirnos al estado inicial del sistema y el  $f$  para referirnos al estado final, el cambio en una función de estado cualquiera  $X$  después de un proceso será:  $X_f - X_i$ . Habitualmente, se emplea el operador  $\Delta$  para indicar dicho cambio, siendo:  $X_f - X_i \equiv \Delta X$ . Esto deja dos importantes corolarios a los que ya nos referimos, pero que como son muy importantes los resumimos nuevamente:

- i) sí una magnitud es función de estado, su variación al transcurrir un proceso *sólo depende* de su valor en los estados inicial y final, y **no** del camino recorrido (esta es la base del primer principio de la termodinámica, como veremos en el próximo apartado).
- ii) si el estado inicial coincide con el estado final (en otras palabras: si el proceso deja al sistema en el mismo estado del que partió), ninguna función de estado cambia su valor, o sea que  $\Delta X = 0$  para todo  $X$ .

### Calor y trabajo.

Como dijimos al comienzo de este módulo, calor y temperatura son dos magnitudes propias de la termodinámica. Calor y temperatura están íntimamente relacionadas. Como todas las magnitudes elementales, masa, energía, carga eléctrica, spin, no tienen una definición sencilla. Para evitar largas introducciones, que nos alejarían de nuestro objetivo de entender la aplicación de los principios de la termodinámica a sistemas químicos, vamos a utilizar un enfoque práctico, como en la mayoría de los textos.

Se parte de la observación de que existe un tipo de energía, que no es mecánica, que es responsable, por ejemplo, de la fusión de un trozo de hielo cuando se lo deja al aire en una habitación. A ese tipo de energía se la llama calor. Esta energía fluye también entre un cuerpo frío y uno caliente si se los pone en contacto. En algún momento, cuando decimos que se llega al equilibrio, el flujo de calor entre ambos cesa. En ese momento decimos que ambos cuerpos tienen la misma temperatura.

Como conclusión de lo anterior tenemos que el calor es un tipo de energía que fluye entre dos cuerpos cuando están a diferente temperatura y, debemos agregar, si se los pone en contacto térmico. Dicho de otra manera, para que dos cuerpos lleguen a la misma temperatura, se debe permitir que éstos intercambien calor.

En lo anterior mencionamos el concepto de contacto térmico. Esto se opone al aislamiento térmico, que usamos cuando queremos conservar líquidos fríos o calientes en botellas aisladas por tiempos muy prolongados. Estos recipientes, que llamamos comúnmente termos, son ejemplos de fronteras que impiden (en realidad lo retardan mucho) el paso del calor, manteniendo la diferencia de temperatura. Cuando un sistema que sufre un proceso no intercambia calor con el entorno se dice que el proceso es adiabático.

La energía interna del sistema no solamente depende del intercambio de calor con el entorno, sino también del intercambio del trabajo. Para un proceso adiabático entonces, el cambio de la energía interna del sistema es igual al trabajo intercambiado. Existe trabajo mecánico, eléctrico, magnético y de otros orígenes. En las evoluciones termodinámicas el trabajo mecánico, que se debe a las diferencias de presión entre el sistema y el entorno, causa variaciones en el volumen del sistema y es consecuencia de la acción de la presión externa sobre el sistema. Llamaremos a este trabajo de volumen,  $W_{vol}$ , tal como el que ocurre durante la expansión/compresión de sistemas gaseosos contenidos en recipientes provistos de pistones, siempre por o en contra de una presión externa. Los trabajos distintos del de volumen, tales como el trabajo eléctrico, de estiramiento, de superficie, etc., se indican con  $W'$  para facilitar el análisis termodinámico, siendo entonces:

$$W = W_{vol} + W' \quad (1)$$

Por ahora solo consideraremos trabajos de volumen, aunque hacia el final de la materia incluiremos el trabajo eléctrico.

Por convención (denominada *convención egoísta*), cuando el sistema recibe trabajo durante un proceso (compresión), este tendrá signo positivo; en el caso contrario (expansión), el trabajo será negativo.

¿Qué significa “*recibir trabajo*” desde un punto de vista microscópico? En un dado proceso, se dice que un sistema recibe trabajo (por ejemplo, de volumen) cuando las moléculas son sometidas a un desplazamiento coordinado, en alguna dirección, por parte del medio ambiente. Esto se da, por ejemplo, cuando se acciona un pistón desde fuera del sistema; se comprime el volumen accesible ( $\Delta V < 0$ ) mientras una gran cantidad de moléculas son empujadas en la dirección del movimiento del pistón y ello aumentará su energía, como veremos seguidamente. La introducción de trabajo en el sistema tenderá a incrementar el contenido de energía interna del mismo. Por el contrario, se *perderá trabajo* durante un proceso de expansión ( $\Delta V > 0$ ) ya que aquí es el sistema quien lo realiza.

Obtendremos a continuación una expresión para  $W_{vol}$  a partir de considerar que el desplazamiento del pistón es provocado por una fuerza constante ( $F$ ) aplicada desde fuera del sistema, manteniendo la temperatura constante, que modifica el desplazamiento  $d$  del pistón. Esto puede representarse como  $W_{vol} = F_{ext} \Delta d$ . Si ahora multiplicamos y dividimos la ecuación anterior por el área del pistón, se llega a la expresión buscada para el trabajo de volumen:

$$W_{vol} = -p_{ext}\Delta V \quad (2)$$

En esta expresión, el subíndice *ext* indica que la presión se aplica desde fuera del sistema (desde el medio ambiente) y el signo negativo es necesario para respetar la convención egoísta.

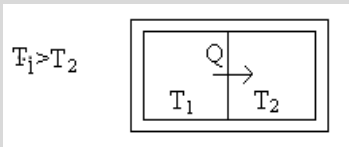
*Para pensar.* se tiene 1 mol de gas en un recipiente provisto de un pistón. Si el gas se expande contra vacío, ¿realiza trabajo al hacerlo?

*Otra para pensar.* Se expande un gas desde  $V_i \rightarrow V_f$  contra una presión externa de 0,5 bar, seguida por una compresión desde  $V_f \rightarrow V_i$  contra una presión externa de 2 bar. ¿Es cierto que el trabajo total es cero porque  $\Delta V$  del proceso global es nulo?

Calor y trabajo tienen una diferencia fundamental con las funciones de estado. Calor y trabajo son dos tipos de energía que se intercambian. No son propiedades de un sistema y por lo tanto no son funciones de estado, como sí lo son volumen, temperatura, presión, energía o entalpía. Como vimos para las funciones de estado sí tiene sentido preguntarse por su variación, que es la diferencia entre sus valores en el estado final e inicial de una transformación. Esta diferencia, como sólo depende de los estados entre los que se produce el cambio, no dependerá del camino por el cual se produjo la transformación. Por el contrario, el calor y el trabajo se intercambian y la magnitud y, a veces también el sentido del intercambio, dependen del camino por el que se llevó a cabo el cambio de estado.



Desde un punto de vista macroscópico el calor es el intercambio de energía térmica interna producido entre dos cuerpos que se encuentran en contacto a distintas temperaturas. En estas condiciones, se produce un *flujo* de calor desde el cuerpo más caliente hacia el más frío, hasta que ambos igualen sus temperaturas (equilibrio térmico).



A escala molecular, el calor fluye a través de movimientos moleculares aleatorios que conducen a intercambios de energía durante las colisiones entre las moléculas o entre las mismas y las paredes del recipiente.

Aplicaremos también la convención egoísta para definir el signo de  $Q$ , siendo éste positivo cuando el calor es recibido por el sistema (aumentando su energía térmica) y negativo (disminuyendo su energía térmica) en el caso contrario.

### Tipos de procesos.

El proceso que experimenta el sistema puede ser:

- *adiabático*: durante el mismo, el sistema no intercambia calor con el medio.
- *isotérmico*: se lleva a cabo a temperatura constante.
- *isocórico*: se lleva a cabo a volumen constante.
- *isobárico*: se lleva a cabo a presión constante.

Un proceso puede ser a la vez adiabático e isotérmico, o cualquier otra combinación.

En particular nos interesa un tipo de proceso que llamamos *reversible*. Un proceso reversible es aquel en el que la evolución pasa por sucesivos estados de equilibrio. A raíz de esto último, todas las funciones de estado están bien definidas en cada paso de la evolución. Como corolario, un proceso reversible puede revertirse en cualquier momento, volviendo al estado inicial a través de los mismos estados de equilibrio transitados a la ida. Cuando veamos y desarrollemos el segundo principio de la termodinámica, se verá la relevancia de considerar estas evoluciones.

*Para pensar:* imagine la forma de hacer un proceso adiabático y uno isotérmico.

### 5.1.2.3 Primer Principio de la Termodinámica

Ahora explicitaremos el Primer Principio de la Termodinámica, que fue enunciado después que el segundo a partir fundamentalmente del trabajo experimental de James Joule. Una de las formas de enunciarlo es la siguiente: “la energía total de un sistema aislado permanece constante, aunque puede haber cambios de una forma de energía a otra”, lo cual tiene como corolario el hecho que “la energía no se puede crear ni destruir”. Cuando lo aplicamos a un sistema

cerrado cualquiera, tenemos que el cambio de energía interna del sistema en un proceso es el resultado neto de los intercambios de calor y de trabajo durante la evolución. La expresión matemática del primer principio es:

$$\Delta U = Q + W \quad (3)$$

donde  $\Delta U = U_f - U_i$ , es la *variación* de energía interna del sistema debida al proceso,  $Q$  es el calor intercambiado en el proceso y  $W$  es el trabajo intercambiado en el mismo proceso. [Nota: en algunos libros, los signos de la expresión anterior pueden aparecer cambiados; eso se debe a que emplean una convención diferente al momento de asignar los signos de  $Q$  y  $W$ ].

El término  $W$  comprende **todas** las formas de trabajo: de volumen o mecánico, eléctrico, magnético, de superficie, etc. La expresión anterior indica que hay varias formas (procesos) para llevar el sistema desde un estado inicial a un estado final dados. En todas ellas, el valor de  $\Delta U$  será el mismo ( $U$  es función de estado); sin embargo, la contribución de los términos de calor y trabajo será diferente en cada caso. Por ejemplo, una cierta cantidad de energía puede consumirse para mover un motor (predomina el término  $W$ ) o para calentar al sistema (predomina el término  $Q$ ).

En este curso se hará referencia muy frecuentemente al término de trabajo mecánico de volumen, pero más adelante se incluirá el trabajo eléctrico (igual al producto de la carga por la diferencia de potencial eléctrico que ésta atraviesa) en la Unidad 10 (Reacciones Redox y Celdas Electroquímicas).

Si se cuenta con el valor de  $\Delta U$ , y además se conocen las variables mecánicas ( $p$  y  $V$ ) al inicio y al final del proceso, puede usarse la definición dada anteriormente ( $H = U + pV$ ) para calcular el cambio de entalpía:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_f V_f - p_i V_i) \quad (4)$$

Si el sistema en consideración carece de fase gaseosa (posee sólo fases condensadas: líquidas o sólidas) el segundo término es normalmente despreciable frente al primero, siendo  $\Delta H \cong \Delta U$ . Aun cuando haya una fase gaseosa en el sistema, suele observarse que el primer término sigue siendo el predominante. Esto permite interpretar a los cambios de entalpía como otra manera (diferente) de evaluar la energía puesta en juego en un proceso.

Uno puede preguntarse: ¿para qué es necesaria una nueva función de estado  $H$  y no se usa siempre  $U$ ? Veremos más adelante que la entalpía resulta la función de estado más conveniente cuando el proceso, digamos químico, ocurre a presión constante e igual a la presión externa. En cambio,  $U$  está más ligada a los procesos químicos que ocurren a volumen constante, como por ejemplo una explosión en un recipiente rígido.

**Reflexione:** ¿Con qué función de estado se relaciona el calor intercambiado en un proceso que se lleva a cabo a volumen constante? ¿Y el calor intercambiado en un proceso isobárico? Las respuestas a estas preguntas son de suma importancia y serán contestadas más adelante, pero puede intentar contestarlas ahora a partir de las definiciones de  $U$  y  $H$ , y considerando el primer principio de la Termodinámica.

#### 5.1.2.3.1 Tablas de valores de funciones termodinámicas.

Hemos dicho que conocer los valores de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  es de suma importancia para caracterizar la energética de los procesos. En muchos casos, estos valores han sido determinados y agrupados en tablas de funciones termodinámicas. Los valores tabulados siempre corresponden a procesos que transcurren a  $T$  y  $p$  constantes. Las condiciones elegidas se denominan *condiciones estándar* de presión y temperatura, generalmente: 298 K para la temperatura y 1 bar (o 0,1 MPa) para la presión. Debe entenderse que en algunos casos puede resultar algo difícil llevar a cabo experimentalmente el proceso en condiciones estándar; por ejemplo, ¿no resulta simple imaginar la manera de realizar la combustión de grafito ( $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ ) manteniendo la temperatura invariante en 298 K! ¿Cómo se medirán entonces los valores de las funciones termodinámicas que figuran en las tablas? Contestaremos esta pregunta al hablar de ciclos termodinámicos.

Si uno toma una tabla de funciones termodinámicas y busca valores correspondientes a una variación de entalpía, por ejemplo, los encontrará en una columna titulada:  $\Delta H^\circ$  (298 K), donde el supraíndice  $^\circ$  indica que la presión se mantuvo igual a la estándar (1 bar) *durante todo el proceso*, y se indica además la temperatura a la cual se realizó *todo el proceso* (en este caso, 298 K).<sup>1</sup> Los valores tabulados se indican habitualmente en kJ/mol, por lo que resulta innecesario emplear la barra superior.

**Nota importante:** si en el sistema hay disoluciones, las concentraciones de todas las especies también deberán mantenerse constantes en su valor estándar –típicamente se toma 1 M o 1 molal– durante todo el proceso (otro requisito no fácilmente alcanzable en la práctica). Esto es de suma importancia en química, donde el uso de soluciones es habitual, y lo retomaremos en las Unidades de equilibrio químico.

Las tablas de funciones termodinámicas también incluyen otras funciones (por ej. la entropía y la energía libre), que discutiremos en detalle más adelante.

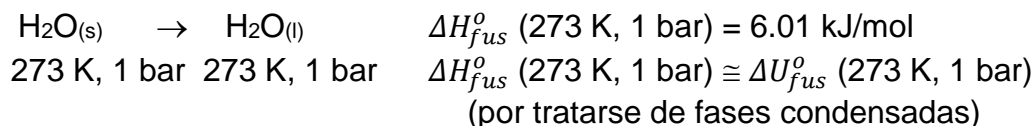
Veamos algunos ejemplos de procesos que han sido tabulados, deteniéndonos por el momento en los valores de  $\Delta U^\circ$  y  $\Delta H^\circ$ .

---

<sup>1</sup> En muchos casos, está implícito que el proceso se lleva a cabo a la temperatura estándar (298 K) y puede omitirse este valor al indicar el cambio de una función termodinámica. Así, un cambio entálpico a temperatura y presión estándar se indica simplemente:  $\Delta H^\circ$ .

5.1.2.3.1.1 *Energía interna y entalpía de cambio de fase.*

Se hace referencia a un proceso de transición de fase en una condición estándar. Por ejemplo, consideremos el cambio de fase sólido→líquido del agua. Este proceso suele tabularse a la temperatura del cambio de fase (0 °C en este caso) y a la presión de 1 bar, y para 1 mol de sustancia.

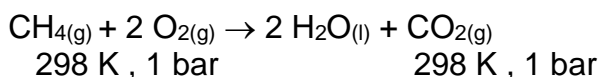


$\Delta H_{fus}^o (273 \text{ K, 1 bar})$  y  $\Delta U_{fus}^o (273 \text{ K, 1 bar})$  se denominan respectivamente: entalpía de fusión estándar y energía interna de fusión estándar, para el agua a 273 K y 1 bar.

5.1.2.3.1.2 *Energía interna y entalpía de reacción.*

Es la variación de energía/entalpía asociada a una reacción química. Debido a la gran cantidad de reacciones existentes, resulta poco práctico intentar tabularlas a todas por su nombre. Sólo se hace en el caso de reacciones muy frecuentes como, por ejemplo, la *combustión* de una sustancia o la *formación* de una sustancia.

– Reacción de combustión. Se habla del cambio de energía/entalpía asociada a la reacción de 1 mol de sustancia con la cantidad de oxígeno necesaria para producir la combustión **total** de la misma, dando como únicos productos de reacción:  $\text{CO}_{2(g)}$  y  $\text{H}_2\text{O(l)}$ .<sup>2</sup> Generalmente, las combustiones se tabulan a 298 K y a 1 bar. Por ejemplo, para la combustión del metano, se encuentra en tablas:



$$\begin{array}{l} \Delta H_{comb}^o (298 \text{ K, 1 bar}) = -890 \text{ kJ/mol} \\ \Delta U_{comb}^o (298 \text{ K, 1 bar}) = -885 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Notar que los estados de agregación de las sustancias intervinientes en la reacción química se deben corresponder con las condiciones estándar empleadas; es por ello que el agua aparece en la reacción como una sustancia líquida, y el resto de las sustancias son gaseosas. Los valores tabulados corresponden respectivamente a la entalpía de combustión estándar y a la energía interna de combustión estándar, para el metano a 298 K y 1 bar.

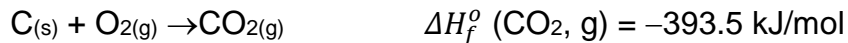
<sup>2</sup> Obviamente, se tabulan de esta forma sólo los compuestos que están formados por los elementos C, H y O.

Si recordamos que:  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ , la pequeña diferencia en los valores tabulados de ambas funciones se debe al término  $\Delta(pV)$ . Bajo la suposición de que los compuestos gaseosos son los que más contribuyen a este término, y suponiendo comportamiento ideal,  $\Delta(pV) = \Delta(nRT)$ . Como en la reacción la temperatura es constante,  $\Delta(nRT) = RT \Delta(n)_{\text{gases}}$ , obteniéndose una relación (aproximada, dado que suponemos válido el modelo de gases ideales para fases gaseosas y despreciamos las contribuciones de fases condensadas) que vincula los cambios de entalpía y de energía interna válido para reacciones químicas:

$$\Delta H_r^0 = \Delta U_r^0 + RT^0 \Delta(n)_{\text{gases}} \quad (5)$$

En la reacción de combustión del metano hay 3 moles de reactivos gaseosos y 1 mol de productos gaseosos, lo que conduce a:  $\Delta(n)_{\text{gases}} = -2$ . Reemplazando este valor en la ecuación (5) es posible explicar la diferencia observada entre  $\Delta H_{\text{comb}}^0$  y  $\Delta U_{\text{comb}}^0$ .

– Reacción de formación. La entalpía de formación de una sustancia X, en su estado de agregación  $\alpha$ ,  $\Delta H_f^0(X, \alpha)$ , es la variación de entalpía asociada a la formación de 1 mol de X, a 298 K y 1 bar, a partir de los elementos que lo componen **en su estado más estable en condiciones estándar**. Por ejemplo, la formación del  $\text{CO}_{2(g)}$  es:



donde se advierte que el elemento carbono se encuentra como grafito sólido (su estado más estable en condiciones estándar), y el elemento oxígeno se encuentra como molécula diatómica gaseosa. El valor indicado corresponde a la entalpía de formación estándar molar del  $\text{CO}_2$  gaseoso, a 298 K y 1 bar. El valor de la energía interna de formación  $\Delta U_f^0(\text{CO}_2, g)$  puede calcularse a partir del valor anterior y haciendo uso de la ecuación (5). Como en este caso  $\Delta(n)_{\text{gases}} = 0$ , los valores de entalpía y energía de formación estándar de  $\text{CO}_{2(g)}$  son iguales.

Una consecuencia obvia que se desprende de la definición de una reacción de formación es que la misma es nula para todos los elementos en su estado más estable a 298 K y 1 bar. Por ejemplo:  $\Delta H_f^0(\text{Cl}_2, g) = 0$ .

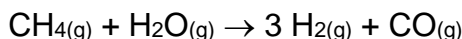
– Reacciones químicas en general. Como dijimos, resulta impráctico e innecesario intentar tabular a todas las reacciones químicas. El cambio de entalpía asociado a una reacción química cualquiera se calcula a partir de la información tabulada para las reacciones de formación de todos los reactivos y productos.

Puede verse que:

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i(\text{productos})} n_i \Delta H_f^0(i) - \sum_{j(\text{reactivos})} n_j \Delta H_f^0(j) \quad (6)$$



donde  $\nu$  representa a los coeficientes estequiométricos de la reacción balanceada. Por ejemplo, para la reacción siguiente:



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}, \text{g}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

Se advierte que no aparece la entalpía de formación del  $\text{H}_2(\text{g})$  por tratarse de un elemento en su estado más estable en condiciones estándar, esta es una convención aceptada para **todos los elementos** en su estado estándar. El valor molar tabulado para  $\Delta H_r^0$  de esta reacción (en kJ/mol), refiere a una cantidad medida *por mol de reacción*, tal como está igualada. Por lo tanto, si ahora consideramos la misma reacción, pero igualada de manera diferente:  $\frac{1}{3} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{3} \text{CO}(\text{g})$ ,  $\Delta H_r^0$  será en este caso 3 veces menor que antes. Dicho de otra manera, siempre deberá aclararse la ecuación química a la cual refieren las cantidades molares que se utilicen.

#### 5.1.2.3.2 Tablas de energías de unión

La *energía de unión (EU)* es la energía necesaria para romper homolíticamente un dado enlace químico, en una molécula en estado gaseoso. Por ejemplo, la energía de unión C–H medida en el etano es de 423 kJ (por mol de uniones disociadas) y corresponde a:



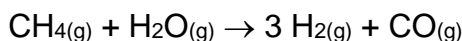
*Para pensar:* Discuta por qué en la definición de la *EU* las especies deben ser gaseosas. La *EU* de C–H en el radical  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\cdot$  para dar  $\text{CH}_3\text{--CH}$ : ¿será igual a la de la reacción anterior?

Debido a que la ruptura de la unión C–H tiene distintos valores de energía en otras moléculas, la energía de unión tabulada es un valor medio. Para la unión C–H, dicho valor medio vale:  $EU_{\text{C-H}} = 410 \text{ kJ/mol}$ .

A partir de la tabla de energías de unión medias, puede *estimarse* el cambio de energía interna de cualquier reacción química en fase gaseosa, siendo:

$$\Delta U_f^0 \approx \sum_{i(\text{reactivos})} \nu_i EU(i) - \sum_{j(\text{productos})} \nu_j EU(j) \quad (7)$$

Por ejemplo, para la reacción:



$$\Delta U_r^0 \cong 4 EU_{\text{C-H}} + 2 EU_{\text{O-H}} - (3 EU_{\text{H-H}} + EU_{\text{C-O}})$$

Notar los signos invertidos en las ecuaciones (6) y (7); esto se debe a que las  $EU$  son energías de *ruptura* de las uniones, siendo éstas de igual valor y signo opuesto a las que corresponden a la formación de la unión. Y recordar que la energía para separar el primer H es distinta a la necesaria para separar el segundo y así sucesivamente. Entonces  $\Delta U_r^o$  es un promedio entre las energías de eliminar sucesivamente H del metano.

#### 5.1.2.3.3 ¿Un cambio de energía interna (entalpía) es un intercambio de calor?

Dijimos que no. Mientras las magnitudes  $\Delta U$  y  $\Delta H$  representan el cambio de funciones del estado del sistema,  $Q$  es una magnitud que depende del tipo de proceso usado para ir desde el estado inicial al final. Sin embargo, para algún proceso particular, el cambio de una función de estado puede tener el mismo valor que  $Q$  (solo son iguales numéricamente). Identifiquemos dichos procesos particulares que hacen que  $\Delta U$  o  $\Delta H$  sean numéricamente iguales a  $Q$ .

El primer caso es muy sencillo. Partimos del primer principio de la termodinámica (3) y allí reemplazamos la expresión del trabajo de volumen dada en la ec. (2), tenemos:  $\Delta U = Q - p_{\text{ext}} \Delta V$ . Si ahora consideramos que durante el proceso no hay cambios de volumen, llegamos a la expresión buscada:

$$\Delta U = Q_V \quad (8)$$

donde el subíndice  $V$  indica que el volumen se mantuvo constante. En conclusión, numéricamente, el cambio de energía interna es equivalente al calor intercambiado en un proceso isocórico.

Busquemos ahora para qué tipo de proceso un cambio entálpico será equivalente numéricamente al calor intercambiado. Partimos de la ec. (4) y desarrollamos la variación del producto ( $pV$ ) dando:

$$\Delta H = \Delta U + p_f V_f - p_i V_i$$

Si introducimos la expresión para el primer principio, nos queda:

$$\Delta H = Q - p_{\text{ext}} \Delta V + p_f V_f - p_i V_i$$

¿En qué condiciones podremos deshacernos de los últimos 3 términos de la expresión anterior y dar con la expresión buscada? Si el proceso se realiza manteniendo la presión del sistema constante e igual a  $p_{\text{ext}}$ , los términos  $(-p_{\text{ext}} \Delta V)$  y  $(p_f V_f - p_i V_i)$  se cancelan, ya que como  $p_{\text{ext}} = p_f = p_i$ , se puede sacar factor común y expresarlo como  $(+ p_{\text{ext}} \Delta V)$ . Por lo tanto, numéricamente, el cambio de entalpía es equivalente al calor intercambiado en un proceso isobárico.

$$\Delta H = Q_P \quad (9)$$

#### 5.1.2.3.4 ¿Cómo medir una transferencia de calor? Definición de capacidad calorífica

La medición de un flujo de calor transferido desde o hacia un sistema que solo experimenta un cambio de temperatura es una tarea sencilla, para la cual sólo debe contarse con un termómetro y un recipiente (calorímetro) adecuado. Como vimos que el calor no es una función de estado, el valor de esta magnitud depende del proceso. Sin embargo, tomando en cuenta lo mencionado en el apartado anterior, el calor intercambiado puede igualarse al cambio de una función de estado en ciertos procesos, y vamos a aprovechar esto para definir y calcular las capacidades caloríficas. La ecuación a emplear es:

$$Q = n\bar{C}\Delta T \quad (10)$$

donde  $n$  representa los moles del material que entrega/recibe el calor,  $\bar{C}$  es la capacidad calorífica molar del mismo y  $\Delta T = (T_f - T_i)$  representa el cambio de temperatura medido con el termómetro. En la ec. (10) se ha empleado una barra superior para recordar que el valor de la capacidad calorífica es molar. Si el sistema está compuesto por diversos materiales, la ec. (10) se transforma en:  $Q = (\sum n_i \bar{C}_i) \Delta T$ . Es importante recalcar que estamos suponiendo que, durante el proceso de transferencia de calor, el sistema no se modifica más allá de aumentar o disminuir su temperatura, es decir que no hay cambios de composición (reacción química) ni de fase.

Desde un punto de vista macroscópico, la capacidad calorífica molar de una sustancia representa el calor que es necesario entregarle a 1 mol de la misma para producir una variación en su temperatura de 1 K. Adquiere valores distintos para distintas sustancias, que se tabulan en unidades:  $\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ .

Los valores de capacidad calorífica de una sustancia son siempre positivos (si recibe calor, su temperatura debe aumentar) y sus valores varían dependiendo de que la transferencia de calor se efectúa a presión o a volumen constante, indicándose como  $C_p$  y  $C_V$  respectivamente.

Cuando el volumen es constante, usando las ec. (8) y (10) se llega a la definición de la capacidad calorífica molar a volumen constante:  $C_V = \Delta U / \Delta T$ . De la misma forma, a presión constante, usando las ecuaciones (9) y (10) se llega a:  $C_p = \Delta H / \Delta T$ .

El valor de  $C_p$  es siempre mayor que el de  $C_V$ , debido a que en este caso puede haber cambio de volumen provocado por una parte del calor transferido al sistema, es decir puede haber trabajo. En fases condensadas (sólidos y líquidos), la diferencia entre  $C_p$  y  $C_V$  molares la consideraremos despreciable:

$$\bar{C}_p = \bar{C}_V \quad \text{para sólidos o líquidos} \quad (11)$$

mientras que para gases resulta, aplicando el modelo de gases ideales:

$$\bar{C}_p = \bar{C}_V + R \quad \text{para gases ideales} \quad (12)$$

Observando la ec. (10) se desprende que aquellas sustancias con mayor capacidad calorífica (por ejemplo, el agua) manifiestan en menor grado que el calor transferido se traduzca en un incremento en  $T$ . Esto puede aclararse en alguna medida si damos una interpretación microscópica de la capacidad calorífica.

*Para pensar:* Para elevar la temperatura de 1 mol de  $O_{2(g)}$  en  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un proceso a presión constante requiere más calor que uno a volumen constante. ¿Por qué?

Un átomo sólo puede absorber energía térmica usando lo que se denomina: sus 3 *grados de libertad traslacionales*, que dan cuenta del movimiento de las partículas en las dimensiones espaciales ( $x, y, z$ ). Al absorber energía térmica, los átomos incrementan su energía cinética (y por tanto aumentan sus velocidades cuadráticas) repartiéndola en las dimensiones ( $x, y, z$ ). En el caso contrario, si pierden energía, se produce una disminución de las velocidades cuadráticas en las 3 dimensiones, por igual. Puede deducirse (*principio de equipartición de la energía*) que cada grado de libertad traslacional contribuye en  $(\frac{1}{2} RT)$  a la energía cinética, por mol de gas. Es por ello que, para un gas ideal de partículas monoatómicas, la energía cinética (en este caso idéntica a la interna  $U$ , por no haber interacciones entre las moléculas del gas) es igual a  $(\frac{3}{2} RT)$ , por mol de gas, tal como se discutió en la Unidad 1 al tratar la Teoría Cinética. Resumiendo, para gases monoatómicos  $\Delta U = (\frac{3}{2} R \Delta T)$ , por mol de gas, y por lo tanto  $\bar{C}_V = (\frac{3}{2} R)$ . Usando ahora la ec. (12), surge que  $\bar{C}_p = (\frac{5}{2} R)$ .

Si las moléculas del gas son diatómicas, también podrán acumular energía en la rotación molecular. Antes, al considerar átomos, no podía hablarse de rotaciones debido a la simetría esférica de los mismos. En cambio, las moléculas diatómicas suman, por encima de sus 3 grados de libertad traslacionales, otros 2 *grados de libertad rotacionales* (uno por cada movimiento transversal al eje internuclear). Aplicando el principio de equipartición, la energía interna molar de un gas ideal diatómico es igual a  $(\frac{5}{2} RT)$ . Por tanto, en este caso, las capacidades caloríficas molares son:  $\bar{C}_V = (\frac{5}{2} R)$  y  $\bar{C}_p = (\frac{7}{2} R)$ . La energía también puede acumularse en los modos vibracionales, aunque esto depende de la temperatura y de la naturaleza de los enlaces químicos y no entraremos en detalles.

#### 5.1.2.3.5 ¿Cómo medir un cambio de energía interna o de entalpía?

Ya hemos mencionado que los valores de  $\Delta U_r^0$  y  $\Delta H_r^0$  son de gran importancia en química porque permiten caracterizar la energética de las reacciones. ¿Cómo pueden medirse experimentalmente estas magnitudes? La forma de hacerlo es vincular termodinámicamente estas cantidades con una medida del calor o energía térmica transferida, la cual puede determinarse a través de medidas de temperatura. Para ello, aprovecharemos el hecho que,  $U$  y  $H$  son funciones de estado, de modo que sus variaciones  $\Delta U$  y  $\Delta H$  son iguales a cero cuando el proceso es cíclico (estado inicial = estado final). Veamos cómo construir estos ciclos termodinámicos, a partir de los cuales podremos efectuar los cálculos.

$$\Delta H_{ciclo} = 0 = \Delta H_{adiah} + \Delta H_3 - \Delta H_r^o \quad (13)$$



Despejando y reemplazando, llegamos a la expresión buscada para calcular el cambio de entalpía de reacción (por mol de reacción):

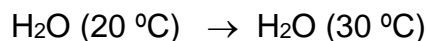
$$\Delta H_r^0 = 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) (298 \text{ K} - T_f) + C_p(\text{CO}_2, \text{g}) (298 \text{ K} - T_f).$$

Esta ecuación supone que el calorímetro no tiene capacidad calorífica y que, por lo tanto, no absorbe parte del calor liberado por la reacción. Este no es el caso real. Si el recipiente usado absorbe parte del calor, la entalpía de reacción también se calcula usando la ecuación (13), pero en este caso hay que agregar el término  $C_k \Delta T$ , donde  $C_k$  es la capacidad calorífica del recipiente.

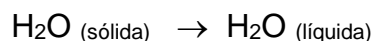
En caso de efectuar un ciclo equivalente para la energía interna, el volumen deberá mantenerse constante (lo que es frecuente en las reacciones de combustión que se realizan en recipientes de paredes rígidas) para que los cálculos de  $Q$  puedan atribuirse a cambios de  $U$ . Consecuentemente, las capacidades caloríficas para calcular el  $\Delta U$  de la tercera rama del ciclo deben ser  $C_V$ .

Los ingredientes fundamentales para trabajar con este tipo de ciclos y realizar predicciones son los siguientes tipos de procesos, dado que para los mismos se cuenta con información en tablas que nos permite calcular los  $\Delta H$  o  $\Delta U$  correspondientes:

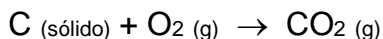
- Cambios de temperatura (sin cambios de fase ni reacciones químicas): Por ejemplo, llevar  $\text{H}_2\text{O}$  (líquida) de 10 a 20 °C.



- Cambios de fase (a temperatura constante). Por ejemplo, la fusión del agua:



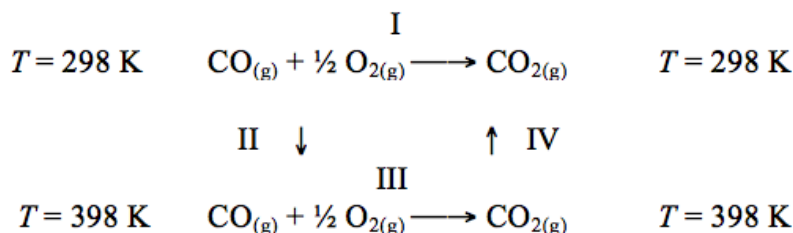
- Reacciones químicas (a temperatura constante). Por ejemplo, la combustión del grafito:



Esto es debido a que para estos 3 tipos de proceso resulta sencillo evaluar los cambios en energía interna o entalpía, a partir de datos tabulados. Todos los problemas se resuelven empleando este tipo de procesos como componentes de los ciclos termodinámicos.

### 5.1.2.3.6 Funciones termodinámicas a $T \neq T^0$ . Ley de Kirchhoff

Los ciclos termodinámicos no sólo se emplean para *medir* los valores de las funciones termodinámicas en condiciones estándar, sino también para calcular estas funciones en condiciones distintas, por ejemplo, a otra temperatura  $T \neq T^0$ . En este caso, no hay etapas de reacciones adiabáticas (que correspondan a un experimento) en el ciclo, y todos los datos se encuentran en tablas. Por ejemplo, para la reacción:  $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$ , se cuenta con el valor de  $\Delta H_r^0$ , que vale  $-283 \text{ kJ/mol}$  a  $298 \text{ K}$ , y se desea calcular la misma magnitud a  $398 \text{ K}$ , a la misma presión. Se plantea el siguiente ciclo termodinámico:



Las etapas I y III corresponden a los cambios de entalpía de reacción a  $298 \text{ K}$  y a  $398 \text{ K}$  respectivamente. Las ramas II y IV, necesarias para cerrar el ciclo, reflejan los cambios de temperatura de los reactivos y los productos respectivamente. Las expresiones de los cambios de entalpía para las ramas II y IV se plantean como antes, usando capacidades caloríficas a presión constante. Suponiendo que los valores de  $C_p$  no dependen de la temperatura, el resultado es:

$$\Delta H_r^0 (398 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = \Delta H_r^0 (298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) + \{C_p(\text{CO}_{2,g}) - \frac{1}{2} C_p(\text{O}_{2,g}) - C_p(\text{CO,g})\} (398 - 298) \text{ K}$$

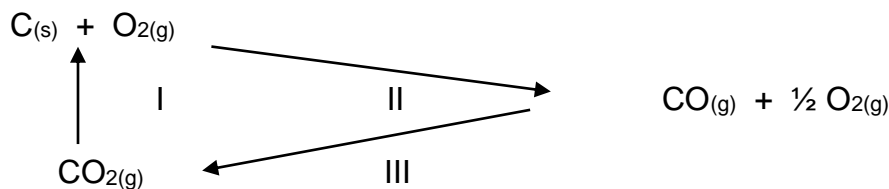
donde todas las cantidades son molares. La generalización de la ecuación anterior se conoce como ecuación de Kirchhoff:

$$\Delta H_f^0(T_f) = \Delta H_f^0(T_i') + [\sum (nC_p)_{\text{productos}} - \sum (nC_p)_{\text{reactivos}}] (T_f - T_i') \quad (14)$$

A diferencia del ciclo anterior, en que había una rama del ciclo correspondiente al proceso experimental, en este ciclo todos los procesos se refieren a procesos de tablas.

### 5.1.2.3.7 Termoquímica. Ley de Hess

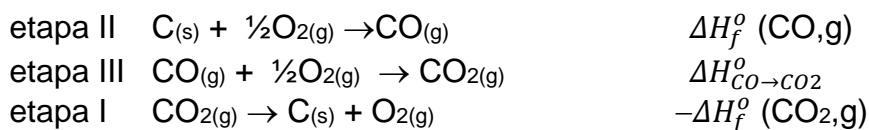
Los ciclos termodinámicos también se aplican para calcular las funciones termodinámicas de una reacción nueva a partir de datos de tablas de otras reacciones. Esto resulta válido debido a las características mencionadas de las funciones de estado. Para ejemplificar lo anterior, vincularemos la oxidación de  $\text{CO}_{(g)}$  a  $\text{CO}_{2(g)}$  con las reacciones de formación de ambas sustancias, en condiciones estándar:



Procediendo como antes, las entalpías de las 3 reacciones del ciclo quedan relacionadas según:  $0 = \Delta H_f^0 \text{ (II)} + \Delta H_r^0 \text{ (III)} + \Delta H_r^0 \text{ (I)}$ . Reemplazando, se llega a:

$$0 = \Delta H_f^0(\text{CO},g) + \Delta H_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2}^0 - \Delta H_f^0(\text{CO}_2,g) \quad (15)$$

Esta misma relación puede obtenerse, escribiendo las 3 reacciones químicas del ciclo de manera consecutiva, cuidando que al invertir el sentido de las mismas el cambio entálpico debe cambiar de signo:

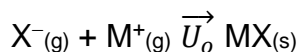


La suma de las 3 reacciones anteriores reconstruye el proceso cíclico, obteniéndose nuevamente la ecuación (15).

La generalización del procedimiento anterior es denominada habitualmente ley de Hess, aunque no es más que una aplicación particular del primer principio de la termodinámica. Usando este procedimiento se puede determinar el valor de una función termodinámica asociada a una reacción química a partir de datos conocidos (de la misma función) para otras reacciones químicas. Una aplicación de esta ley ya fue vista anteriormente al momento de calcular una entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos involucrados en la misma –ver ec. (6).

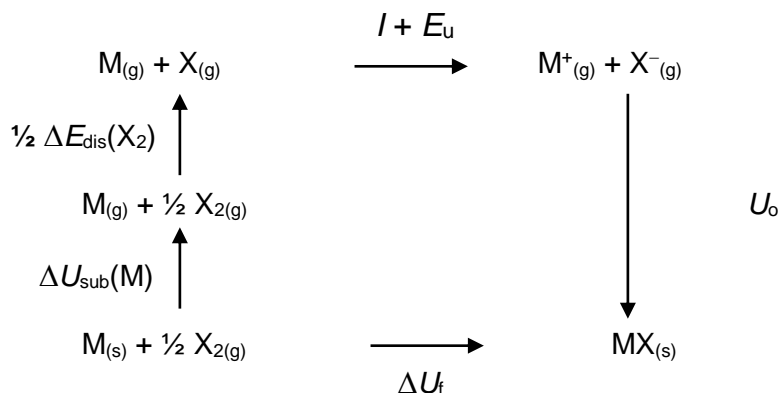
#### 5.1.2.3.8 Ciclo de Born-Haber

Es otra aplicación habitual del primer principio de la termodinámica. La energía de red de un sólido cristalino, es decir, la energía potencial almacenada en el cristal se representa, para el caso de un haluro ( $\text{X}^-$ ) de un metal M, de la siguiente manera:



Si se emplea un ciclo termodinámico, conocido con el nombre de Ciclo de Born-Haber, la energía de red, en el caso de sólidos iónicos conocida como energía reticular ( $U_0$ ) puede relacionarse con otras magnitudes termodinámicas como la energía de formación del sólido cristalino  $\text{MX}(s)$  ( $\Delta U_f$ ) y la energía de sublimación del metal ( $\Delta U_{\text{sub}}$ ) y algunas propiedades microscópicas de los elementos constituyentes del cristal, como la energía de disociación del halógeno gaseoso  $\Delta E_{\text{dis}}(\text{X}_2)$ , la

energía de unión electrónica para formar el ión halogenuro a partir del átomo de halógeno ( $E_u$ ) y la energía de ionización del metal ( $I$ ).



*Para pensar:* Escriba separadamente las reacciones correspondientes a la energía de unión electrónica de  $X_{(g)}$  y a la energía de ionización de  $M_{(g)}$ .

Si partimos de  $MX_{(s)}$  y recorremos el ciclo en cualquier sentido, volviendo al estado inicial, la variación de energía involucrada será cero (principio de conservación de la energía), de modo que:

$$U_o = -I - E_u - \frac{1}{2} \Delta E_{\text{dis}}(X_2) - \Delta U_{\text{sub}}(M) + \Delta U_f$$

Dado que todos los términos de la derecha pueden medirse en el laboratorio, este ciclo permite calcular un valor *experimental* para la energía reticular  $U_o$ . Los valores de  $U_o$  del ciclo de Born-Haber se han utilizado para validar el cálculo de energías reticulares a partir del modelo electrostático de Born-Landé para cristales iónicos. Asimismo, es posible utilizar el ciclo de Born-Haber, junto al valor de la energía potencial del cristal (calculada por ejemplo según el modelo de Born-Landé) para estimar las energías de unión electrónica para aniones para los cuales sea difícil la determinación experimental.

#### 5.1.2.3.9 La energía interna en función de otras variables de estado.

La energía interna de una fase pura depende de dos variables termodinámicas, cantidad que, según vimos, determina el estado de un sistema de ese tipo. Para el caso de la energía interna vamos a elegir como variables a la temperatura y al volumen. Esta elección puede parecer arbitraria, pero tienen fundamentos termodinámicos que no vamos a ver en este curso, pero que es rigurosa. Por eso podemos escribir para una fase pura  $U = U(T, V)$ . Como función de dos variables, su variación depende de la variación de estas variables de estado:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV$$

donde el primer término explica las variaciones de la energía interna debido a los cambios de temperatura a  $V$  constante, multiplicado por la variación de temperatura, y el segundo hace lo mismo con respecto a los cambios de volumen a temperatura constante. Como vimos, la variación de  $U$  con la temperatura a  $V$  constante es la capacidad calorífica a volumen constante,  $C_V$ . Para cualquier sustancia pura, la variación de energía con el volumen está relacionada con el cambio en la energía potencial de interacción promedio entre las partículas cuando se las acerca o aleja. En un gas ideal esta interacción es nula y, por lo tanto, en la medida que la variación de volumen no sea tan grande como para que el sistema deje de comportarse como gas ideal, esta variación es cero. En las fases condensadas, si despreciamos la variación de volumen que experimentan, esta variación también es cero. Por lo tanto, para gases ideales y para fases condensadas que no experimenten variaciones apreciables de volumen, podemos escribir aproximadamente:  $\Delta U = C_V \Delta T$ , incluso en procesos que no ocurren a volumen constante. En forma análoga, podemos llegar a la conclusión de que  $\Delta H = C_P \Delta T$ , incluso en procesos que no ocurren a presión constante, en el caso que el sistema no experimente cambios de fase ni reacciones químicas.

#### 5.1.2.4 Segundo Principio de la Termodinámica

Los procesos termodinámicos pueden dividirse en tres categorías:

- 1) Procesos espontáneos: son aquellos que ocurren naturalmente. Por ejemplo, la expansión de un gas contra el vacío, o la mezcla de gases.
- 2) Procesos imposibles: son aquellos que no se verifican espontáneamente. Por ejemplo, la acumulación de las moléculas de un gas en cierta parte del recipiente que lo contiene o la separación de dos gases que se encontraban originalmente mezclados. Si un proceso es imposible, el proceso contrario es espontáneo.
- 3) Procesos reversibles: son aquellos que pueden ocurrir en cualquier dirección cambiando infinitesimalmente las condiciones del sistema. Por ejemplo, el agua líquida se encuentra en equilibrio con el vapor de agua a 100 °C y 1 bar. En estas condiciones, los procesos de vaporización o de condensación son igualmente probables; pudiendo las moléculas de agua permanecer en la fase líquida o pasar a la fase vapor. A diferencia de lo que ocurre en los procesos espontáneos, cuando el proceso es reversible el sistema se encuentra siempre cerca de la situación de equilibrio. Ejemplos de procesos reversibles son: a) calentamiento/enfriamiento infinitamente lento de un gas, un líquido o un sólido, b) cambios de fase a la temperatura y presión de equilibrio, c) reacciones químicas que transcurren en presencia de concentraciones de reactivos y



productos cercanas a las de equilibrio, d) consumir una batería eléctrica extrayendo de ella una corriente infinitamente pequeña, etc.

El segundo principio de la termodinámica puede enunciarse de la siguiente manera: cualquier proceso que ocurra espontáneamente transcurre con aumento del *desorden* del Universo, mientras que si el proceso es reversible no cambia el desorden del Universo. El desorden se mide a través de una función de estado que no aparece en el primer principio: *la entropía*,  $S$ . Resumiendo, tenemos:

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \quad (16)$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 0 \rightarrow \text{proceso reversible} \quad (17)$$

$$S_{\text{universo}} \text{ no puede disminuir}$$

La desigualdad (16) constituye un *criterio de espontaneidad*, es decir, si conociera el signo de la magnitud  $\Delta S_{\text{universo}}$  vinculada a cualquier proceso, podría predecir si éste va a ocurrir o no. El cambio de entropía del Universo resulta, sin embargo, un criterio de espontaneidad poco conveniente en muchos casos. Esto es debido a que no depende únicamente de variables termodinámicas del sistema, sino que también incluye cambios ocurridos en el ambiente:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} \quad (18)$$

Vale la pena remarcar que el cambio de entropía asociado a *cualquier* proceso que lleve al sistema desde un estado inicial  $i$  hasta un estado final  $f$  siempre será  $\Delta S_{\text{sistema}} = S_f - S_i$ , ya que  $S_{\text{sistema}}$  es función de estado y puede ocurrir que asuma valores positivos (por ejemplo, en la fusión de un sólido, o negativos, como en la solidificación de un líquido). Notar sin embargo en las ecuaciones (16) y (17) que no ocurre lo mismo para el cambio de entropía del Universo  $\Delta S_{\text{universo}}$  que adopta siempre valores positivos cuando los procesos son espontáneos y es cero cuando el proceso se hace reversiblemente.

*Un experimento mental interesante:* Maxwell sugirió que podría haber formas de que un proceso pudiera ocurrir, aunque ello llevara a una disminución de la entropía del universo (o de un sistema aislado del medio). Imaginemos un gas en un recipiente aislado dividido en dos compartimientos comunicados por una pequeña puerta. Supongamos que existen unos entes, que llamaremos *demonios de Maxwell*, que actúan de la siguiente manera: i) cuando llega a la puerta una partícula con alta velocidad (alta energía cinética) proveniente del compartimiento de la izquierda, la dejan pasar; ii) cuando la partícula es lenta (tiene baja energía cinética), los demonios cierran la puerta. Si esto fuera posible se estaría calentando el compartimiento de la derecha y enfriando el de la izquierda, pero sabemos que eso no es posible. ¿Cómo se explica esta paradoja? Ocurre que para que los demonios abran o cierren la puerta necesitan conocer la energía cinética de las partículas. Szilard demostró que la información que necesitan los demonios es entropía negativa y por lo tanto el proceso no puede ocurrir.

#### 5.1.2.4.1 Interpretación microscópica de la entropía

A nivel atómico-molecular, el concepto de entropía está relacionado con la *información* disponible sobre el conjunto de partículas que componen el sistema. A esta escala, el concepto de **desorden**, que corresponde a una **entropía elevada**, es equivalente a pensar que se dispone de **poca información** sobre el estado individual de las partículas que integran el sistema. Es decir, un sistema con alta entropía posee, para un estado macroscópico dado, un número enorme de maneras equivalentes de serlo (denominadas microestados), perdiéndose de esta manera la información detallada sobre los elementos del conjunto (se conoce menos precisamente el estado de cada partícula).

Por ejemplo, si consideramos un sistema gaseoso, la entropía es elevada debido a que se ha perdido información sobre los estados individuales de las partículas que lo componen.

Por el contrario, cuando se trata de un **sistema ordenado**, caracterizado por poseer una **entropía baja**, siempre se dispondrá de **vasta información** sobre el mismo. Por ejemplo, si consideramos un sistema sólido, la información microscópica disponible sobre el mismo es enorme, conociéndose por ejemplo como están distribuidos espacialmente *todos* los átomos, sólo a partir de la geometría de la red.

La interpretación microscópica de la entropía está plasmada en la llamada ecuación de L. Boltzmann, ec. (19), que fue propuesta muchos años antes que el desarrollo de la Teoría de la Información por C. E. Shannon (donde de manera independiente también se halló una relación entre entropía e información).

$$S = k \ln \Omega \quad (19)$$

donde  $\Omega$  representa el número de microestados compatibles con el estado del sistema macroscópico (que es único, en las condiciones de equilibrio). Para un dado estado de equilibrio,  $\Omega$  es un número enorme, mayor aún que el número de Avogadro.

Cualitativamente esta interpretación nos permite predecir el signo de los cambios entrópicos de procesos, analizando el desorden en el estado inicial y comparándolo con el del estado final.

*Tu turno:* ¿Cuál es el signo del cambio entrópico asociado a la vaporización (pasaje líquido  $\rightarrow$  vapor)?

#### 5.1.2.4.2 Cálculo de un cambio de entropía

En un *proceso reversible* es posible calcular el cambio de entropía ocurrido en el sistema a partir de la cantidad de calor intercambiado con el medio. Ello se representa en la siguiente expresión, en la que suponemos que el proceso ocurre a T constante:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = Q / T \quad (\text{proceso reversible}) \quad (20)$$

Aprovechando las propiedades de las funciones de estado, una vez determinado el estado inicial y final, se plantea un proceso reversible entre ellos, se aplica la ecuación (19), y el  $\Delta S_{\text{sistema}}$  obtenido valdrá también para cualquier otro proceso imaginable entre los mismos estados inicial y final. Esto nos permite pensar a la ecuación (20) como una definición operativa de la entropía, dado que nos da una manera de calcular los cambios asociados a esta función de estado.

#### 5.1.2.4.3 Criterio de espontaneidad en procesos adiabáticos

Hemos mencionado que el criterio de espontaneidad general (16) resulta impráctico, se aplica al universo, que es un sistema aislado y para conocer la espontaneidad de una evolución del sistema es necesario saber qué sucede con el ambiente. Por eso, es conveniente contar **con nuevos criterios de espontaneidad** que son más restrictivos, pero que dependan exclusivamente de variables del sistema.

Por ejemplo, ¿cuál es el criterio de espontaneidad a aplicar en caso de que el proceso sea adiabático? En este caso, no existe transferencia de calor con el ambiente, reduciéndose la ecuación (18) a:  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}}$ . Esto nos lleva al siguiente criterio de espontaneidad (específico, sólo cuando el proceso es adiabático):

$$\Delta S_{\text{sistema}} > 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo adiabático} \quad (21)$$

#### 5.1.2.4.4 Criterio de espontaneidad en procesos isotérmicos-isobáricos

De gran importancia es encontrar cuál es el criterio de espontaneidad en condiciones de temperatura y presión constantes, habituales en fenómenos naturales. En estas condiciones, los sistemas claramente no están aislados (para mantener la temperatura constante, por ejemplo, es necesario intercambiar calor con el ambiente) y, consecuentemente, pueden darse procesos que transcurren con disminución del desorden del sistema.

Por ejemplo, al colocar agua líquida en un recipiente conteniendo nieve carbónica  $\text{--CO}_{2(s)\text{--}}$  se forma hielo, ordenándose las moléculas de agua. Si estamos interesados en el agua (nuestro sistema), para que este se ordene, el ambiente con el que interactúa el agua debe desordenarse lo suficiente como para compensar el mayor orden que el sistema adquirió. En el caso anterior, la formación del hielo está

acompañada por la sublimación de nieve carbónica, lo que produce dióxido de carbono gaseoso. Globalmente, la entropía del Universo se incrementa en este proceso, y por eso es posible observarlo.

Para encontrar el criterio de espontaneidad para procesos isotérmicos e isobáricos, partimos del segundo principio (16) conjuntamente con la ecuación (18). Para que un proceso sea espontáneo, siempre debe cumplirse que:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} > 0 \quad (22)$$

Restrinjámonos ahora a las condiciones mencionadas:  $T$  y  $p$  constantes, siendo en particular también requerido que  $p = p_{\text{ext}}$ . En tal caso:  $\Delta S_{\text{medio}} = (Q_{\text{medio}}/T) = -(Q_{\text{sistema}}/T)$ . Considerando ahora la ecuación (9), podemos reemplazar  $\Delta S_{\text{medio}}$  en la ecuación (22) por  $-(\Delta H_{\text{sistema}}/T)$ . De esa manera, hallamos el nuevo criterio de espontaneidad (específico, sólo cuando el proceso es isotérmico e isobárico) dado por:  $(\Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}/T) > 0$ . Prescindiendo de los subíndices, el criterio de espontaneidad para procesos isotérmicos-isobáricos viene dado entonces por:

$$(\Delta H - T\Delta S) < 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso espontáneo isotérmico-isobárico} \quad (23)$$

Lo incluido entre paréntesis en la ec. (23) corresponde a la variación de una nueva función de estado denominada **energía de Gibbs**, o función de Gibbs según la nomenclatura de la IUPAC, pero que también se conoce como energía libre de Gibbs o entalpía libre. Los cambios en la energía de Gibbs a  $T$  y  $p$  constantes están dados por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

De esta manera, cuando el **único trabajo es mecánico o de volumen**, se tiene:

$$\Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \quad (T \text{ y } p=p_{\text{ext}} \text{ constantes}) \quad (25)$$

$$\Delta G = 0 \rightarrow \text{proceso reversible} \quad (T \text{ y } p=p_{\text{ext}} \text{ constantes}) \quad (26)$$

$$\Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso imposible} \quad (T \text{ y } p=p_{\text{ext}} \text{ constantes}) \quad (27)$$

Por ejemplo, consideremos una reacción química que *evoluciona* a  $T$  y  $p$  constantes en un tubo de ensayos (mientras esto ocurre, las concentraciones de los reactivos y los productos van cambiando constantemente). Podemos decir que, mientras la transformación de reactivos a productos siga ocurriendo, el  $\Delta G$  asociado a dicho proceso será negativo. Por otro lado, cuando se alcanzan las concentraciones de equilibrio químico, el proceso global se detendrá y a partir de ese momento la transferencia de reactivos a productos, o de productos a reactivos, no involucrará ningún cambio de energía libre ( $\Delta G = 0$ ). Cuando las concentraciones son las de equilibrio, cualquier transferencia de reactivos a productos, o de productos a reactivos, será necesariamente un proceso reversible.

**En el caso que existan trabajos distintos del de volumen**, por ejemplo, trabajo eléctrico, las ec. (25-27) no estarán acotadas por cero, sino por el valor de:  $W_{\text{eléc.}} = \text{carga} \times \text{cambio de potencial eléctrico (voltaje)}$ . Si bien volveremos a este punto de enorme importancia al tratar la unidad 9 (Reacciones Redox), podemos adelantar aquí que cuando un proceso electroquímico se lleva a cabo reversiblemente  $\Delta G = W_{\text{eléc.}}$ , y por lo tanto podrá usarse *toda* la energía de Gibbs de la reacción química ( $\Delta G$ ) para realizar trabajo eléctrico, sin que haya disipación como calor.

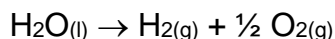
Similarmenete a lo discutido para la energía de Gibbs, es posible definir una nueva función de estado denominada energía de Helmholtz, o energía libre de Helmholtz, como  $F = U - TS$ . Esta función de estado resulta útil, dado que se puede demostrar que provee de un criterio de espontaneidad en fenómenos que ocurren a T y V constantes.

### 5.1.2.5 Tercer Principio de la Termodinámica

Según este principio, la entropía de los sólidos cristalinos perfectos en el cero absoluto (0 K) es nula. Este enunciado tiene que ver con la estrecha relación que existe entre entropía y desorden. En el cero absoluto, las moléculas de un sólido poseen la mínima energía cinética posible y, si el sólido es cristalino y no tiene fallas, el orden del sistema es el mayor posible.<sup>3</sup>

A partir de este enunciado es posible calcular la entropía en forma absoluta, contrariamente a lo que ocurre con la energía interna, la entalpía y la energía de Gibbs, de modo que no es necesario expresarlas con relación a ningún cero convencional como ocurre con aquellas funciones. El valor de entropía absoluta de una sustancia X en el estado de agregación  $\alpha$ ,  $S^0(X, \alpha)$ , en condiciones estándar de presión y temperatura (25 °C y 1 bar) figura en las tablas de propiedades termodinámicas. Los valores tabulados de entropías absolutas permiten calcular las variaciones de entropía de las reacciones químicas.

Por ejemplo, para la reacción:



el cambio de entropía es:

$$\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{productos}} - \sum S^0_{\text{reactivos}} = S^0(\text{H}_{2,\text{g}}) + \frac{1}{2} S^0(\text{O}_{2,\text{g}}) - S^0(\text{H}_2\text{O,l}) \quad (28)$$

<sup>3</sup> Hay sólidos que mantienen una entropía *residual*, aunque sean sólidos perfectos porque los átomos del cristal pueden tener más de una posición en la celda cristalina; ello lleva a que la información que se tiene sobre el sistema no sea *completa*.



### 5.1.2.6 ¿Cómo se calculan los $\Delta G^\circ$ ?

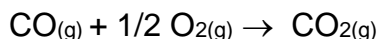
Para calcular el  $\Delta G$  para un dado proceso, es posible emplear los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y la ecuación (24), o bien es posible utilizar el hecho que  $G$  es función de estado y emplear un ciclo, como hemos visto anteriormente para el cálculo de  $\Delta H$ . A modo de ejemplo, para reacciones químicas en condiciones estándar es posible usar datos de tablas como los  $\Delta G^\circ$  de formación y también la ley de Hess.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \quad (29)$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum_{i(\text{productos})} n_i \Delta G_f^\circ(i) - \sum_{j(\text{reactivos})} n_j \Delta G_f^\circ(j) \quad (30)$$

El  $\Delta G_r^\circ$  nos da un criterio de espontaneidad para la reacción química en condiciones estándar. Esto significa que la temperatura está fija, típicamente en 298 K, y que en el transcurso de la reacción las presiones parciales de los reactivos gaseosos permanecen fijas en 1 bar, y las concentraciones molares de los reactivos en solución en 1 M.

A modo de ejemplo, en la reacción:



El  $\Delta G_r^\circ$  corresponde al cambio de energía libre de la reacción de 1 mol de  $\text{CO}_{(g)}$  con  $1/2$  mol de  $\text{O}_{2(g)}$ , para dar 1 mol de  $\text{CO}_{2(g)}$ , manteniendo durante el proceso todas las presiones parciales iguales a 1 bar.

Esto puede parecer extraño y de hecho, es muy difícil de reproducir experimentalmente (se podría hacer en un sistema muy grande, en el cual, aun cuando ocurra 1 mol de reacción las cantidades de reactivos y productos no se vean afectadas por la misma). La dependencia del  $\Delta G_r$  con la composición del sistema (presiones parciales y/o concentraciones) la veremos en detalle en la unidad de equilibrio químico.

Dada la ecuación (29) es usual interpretar el criterio de espontaneidad en condiciones de temperatura y presión constantes como resultante de un balance entre la contribución entálpica y la contribución entrópica. Cuanto más negativo sea el  $\Delta H_r^\circ$  o cuanto más positivo sea el  $\Delta S_r^\circ$  más espontánea será la reacción en condiciones estándar. Eso se puede enunciar cualitativamente diciendo que en los procesos químicos que ocurren en esas condiciones, se tiende a la menor energía y al mayor desorden. Cualitativamente, se puede ver que el peso relativo de esas 2 contribuciones está modulado por la temperatura. A temperaturas muy bajas

predomina la contribución entálpica, mientras que a temperaturas muy altas predomina la contribución entrópica.

En una primera aproximación, si se supone que  $\Delta H_r^0$  y  $\Delta S_r^0$  dependen poco de la temperatura (aproximación que puede no ser válida, especialmente si el rango de temperaturas es grande) se puede obtener una idea del rango de temperaturas en el cual un proceso será espontáneo, o no lo será.

- $\Delta H^0 < 0$  y  $\Delta S^0 > 0$  El proceso será espontáneo a cualquier  $T$ .
- $\Delta H^0 > 0$  y  $\Delta S^0 < 0$  El proceso no será espontáneo en ningún rango de  $T$ .
- $\Delta H^0 < 0$  y  $\Delta S^0 < 0$  El proceso será espontáneo para  $T < \Delta H^0 / \Delta S^0$
- $\Delta H^0 > 0$  y  $\Delta S^0 > 0$  El proceso será espontáneo para  $T > \Delta H^0 / \Delta S^0$

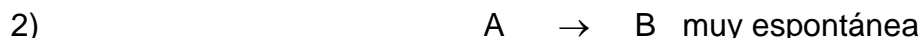
A modo de ejemplo, la fusión de hielo se hace espontánea a  $T = \Delta H^0_{\text{fusión}} / \Delta S^0_{\text{fusión}}$ , que es 273 K.

#### 5.1.2.7 ¿Puede ocurrir en la naturaleza un proceso no espontáneo?

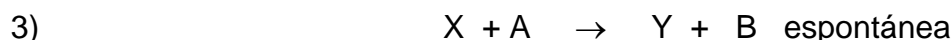
En principio, a temperatura y presión constantes, los procesos que tienen asociado un  $\Delta G > 0$  no ocurren. Como vimos anteriormente, en algunos casos puede lograrse que el proceso ocurra cambiando las condiciones experimentales, por ejemplo, la temperatura. En otros casos, es posible *acoplar químicamente* un proceso con  $\Delta G > 0$  con otro que tenga  $\Delta G < 0$ , resultando espontáneo el proceso conjunto. Por ejemplo, tomemos la siguiente reacción, que de por sí no es espontánea:



y consideremos combinarla con la siguiente reacción, que es termodinámicamente muy favorable:



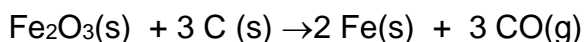
Como resultado, ambos procesos dan lugar a una nueva reacción:



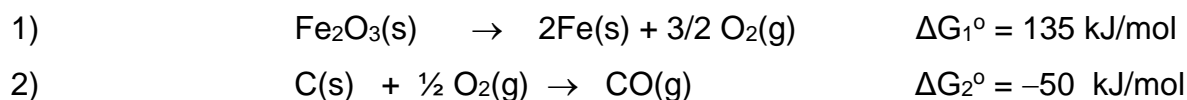
cuyo valor de energía de Gibbs,  $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$ , puede adoptar un valor negativo en caso de elegir convenientemente la reacción (2), es decir, cuando  $\Delta G_2$  (que es negativo) sea mayor –en módulo– que  $\Delta G_1$ .

En bioquímica, típicamente, la reacción de tipo (2) es la hidrólisis de la adenosina trifosfato (ATP), que da adenosina difosfato y fosfato. A la mayoría de las reacciones bioquímicas no espontáneas, se les da el nombre de reacciones anabólicas.

Un ejemplo más tecnológico, es la obtención de Fe metálico a partir del óxido férrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Durante el transcurso de la historia, los seres humanos descubrieron que podían obtener Fe metálico, mezclando el óxido con carbón a altas temperaturas. Esto fue un hito importante en el desarrollo de la civilización, porque el uso de Fe les permitió a esos grupos humanos, por ejemplo, confeccionar mejores herramientas. Actualmente sabemos que se trata de un proceso complejo, pero que se puede simplificar en la siguiente reacción:



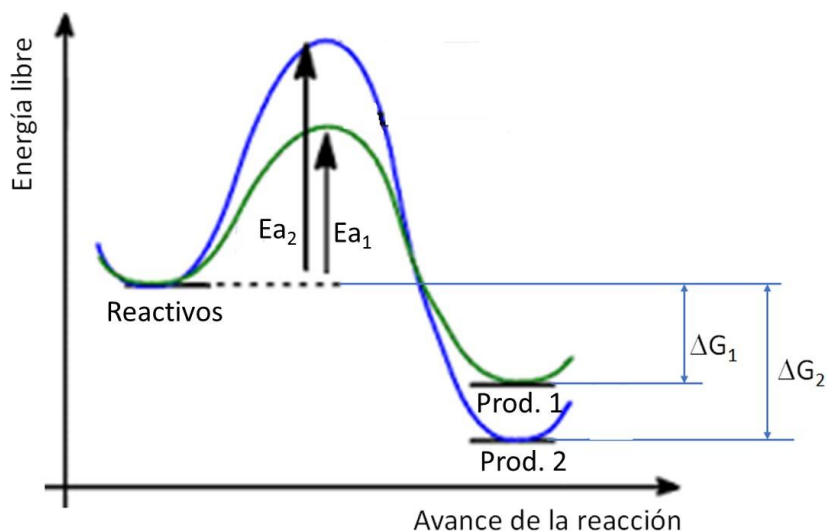
El hecho que la reacción anterior resulte espontánea a  $800^\circ\text{C}$ , con un cambio de energía de Gibbs negativo, es debido a que la misma resulta de combinar las reacciones:



Aplicando la ley de Hess, puede recuperarse la reacción original sumando la reacción (1) a la reacción (2), multiplicada por un factor 3. De esta manera, el cambio de energía de Gibbs será igual a  $\Delta G_1^\circ + 3 \Delta G_2^\circ = -15 \text{ kJ/mol}$ , verificándose que se trata de un proceso espontáneo.

#### 5.1.2.8 Control cinético y control termodinámico.

De acuerdo con las condiciones de un proceso químico, el mismo reactivo puede dar lugar a 2 productos distintos. En el gráfico siguiente, por ejemplo, se muestran 2 perfiles de energía libre para 2 reacciones químicas competitivas. Una de ellas da lugar al producto Prod. 1, mientras que la segunda da lugar al producto Prod. 2.



Desde un punto de vista netamente termodinámico, podría pensarse que el Prod. 2 va a predominar en la mezcla de reacción, debido a su mayor estabilidad. Es decir que, a pesar de que ambas reacciones son espontáneas ( $\Delta G_1 < 0$  y  $\Delta G_2 < 0$ ), el Prod. 2 posee una energía de Gibbs menor, o sea:  $|\Delta G_1| < |\Delta G_2|$ . Sin embargo, una mirada más cuidadosa del perfil de energía libre anterior nos advierte que la energía de activación necesaria para arribar al Prod. 2 es mayor ( $E_{a2} > E_{a1}$ ), y por lo tanto esta reacción transcurrirá muy lentamente, y consecuentemente predominaría el Prod. 1. Este segundo punto de vista es netamente cinético, y en él sólo se toma en cuenta la velocidad relativa de ambos procesos.

Vemos entonces que, luego de un cierto tiempo de reacción, a una dada temperatura, la mezcla de reacción será más rica en el Prod. 1, debido a que la reacción 1 es la que procede más rápidamente. En este caso, se dice que el proceso está bajo control cinético.

Si, en cambio, se espera mucho tiempo, la mezcla de reacción será más rica en el Prod. 2, debido a que éste es el más estable. En este caso, se dice que el proceso está bajo control termodinámico.

### 5.1.3 OBJETIVOS

Después de haber estudiado, analizado y profundizado los contenidos del resumen precedente, deberás ser capaz de hacer las siguientes actividades:

- Reconocer el significado de: sistema, ambiente y universo.
- Reconocer las características de sistemas aislados, cerrados y abiertos.
- Reconocer las características de un estado de equilibrio termodinámico.
- Reconocer funciones de estado.
- Distinguir trabajo de calor, como manifestaciones de la energía, y los distintos tipos de trabajo entre sí.
- Relacionar la energía interna con las energías cinética y potencial a nivel microscópico.
- Conocer la expresión de la energía interna para gases ideales.
- Comprender el primer principio de la termodinámica a nivel cualitativo (conservación de la energía) y a nivel operativo para realizar predicciones sencillas.
- Identificar procesos de cambio de temperatura (sin reacción química ni cambio de fase).
- Calcular para estos procesos cambios de energía interna y de entalpía, usando capacidades caloríficas.
- Identificar que en los procesos a volumen constante el cambio de energía interna es el calor intercambiado (si no hay trabajo distinto del de volumen).

- Identificar que en los procesos a presión externa constante el cambio de entalpía es igual al calor intercambiado (si no hay trabajo distinto del de volumen).
- Identificar un proceso adiabático.
- Comprender que en un proceso adiabático  $\Delta U = 0$  si el volumen es constante, y  $\Delta H = 0$  si  $p = p_{\text{ext}} = \text{constante}$  (si no hay trabajo distinto del de volumen).
- Identificar fenómenos de cambio de fase a temperatura constante.
- Calcular  $\Delta U$  o  $\Delta H$  en base a datos de tablas de procesos de cambios de fase y de cambios de temperatura.
- Identificar las reacciones de formación y de combustión.
- Comprender el concepto de estado estándar.
- Calcular el  $\Delta H$  de reacciones químicas a temperatura constante en base a datos de  $\Delta H$  de formación.
- Calcular el  $\Delta H$  de reacciones químicas usando la ley de Hess.
- Calcular el  $\Delta H$  de reacciones químicas en fase gaseosa usando tablas de energías de unión.
- Calcular el  $\Delta H$  a una temperatura distinta de la tabulada usando capacidades caloríficas y  $\Delta H$  de cambios de estado.
- Plantear ciclos termodinámicos para realizar predicciones, combinando procesos de cambio de  $T$ , cambio de fase y reacciones químicas a  $T$  constante.
- Diferenciar un proceso experimental de aquel definido con la intención de calcular una propiedad termodinámica a partir de datos de tablas.
- Reconocer en un problema cuál es la etapa experimental.
- Comprender el segundo principio de la termodinámica.
- Diferenciar entre el  $\Delta S$  del sistema y el  $\Delta S$  del universo.
- Conocer la interpretación a nivel atómico-molecular de la entropía, asociada al número de microestados accesibles.
- Aplicar este concepto para predecir el signo de  $\Delta S$  en procesos químicos y en cambios de fase.
- Conocer los criterios de espontaneidad en ausencia o presencia de formas de trabajo distintas del mecánico.
- Conocer las diferentes expresiones de criterios de espontaneidad. Por ejemplo: a  $(T, p)$  constantes y en procesos adiabáticos.
- Calcular el  $\Delta S$  de procesos de cambio de fase y de reacciones químicas.
- Calcular el  $\Delta G$  de procesos a  $(T, p)$  constantes.
- Comprender los conceptos de control termodinámico y control cinético.
- Comprender que la espontaneidad de procesos naturales puede estar dada a partir del acoplamiento de más de un fenómeno.

#### **5.1.4 BIBLIOGRAFÍA**

- Química, Curso Universitario; B. Mahan, Ed. Addison-Wesley (1998).
- Principios de Química; P.W. Atkins y L. Jones, Ed. Médica Panamericana (2006).
- Química General; R. Chang, Ed. McGraw-Hill Interamericana (2002).



## 5.2 SERIE DE PROBLEMAS

### 5.2.1 Uso del Primer Principio de la Termodinámica (sistemas gaseosos y fases condensadas)

#### Problema 1 (Para resolver de forma autónoma)

a) La energía interna de un sistema se incrementa en 323 kJ, mientras que el sistema realiza un trabajo de 111 kJ. ¿Cuánto calor se intercambia entre el sistema y el medio durante dicho proceso? Indicar si es el sistema o el medio quien entrega calor.

b) Identifique el signo de  $\Delta U$  para un sistema que sufre un proceso en el cual:

- |                        |                       |                        |
|------------------------|-----------------------|------------------------|
| i) $Q > 0$ y $W > 0$   | iv) $Q < 0$ y $W < 0$ | vii) $Q > 0$ y $W = 0$ |
| ii) $Q = W = 0$        | v) $Q = 0$ y $W > 0$  |                        |
| iii) $Q < 0$ y $W > 0$ | vi) $Q > 0$ y $W < 0$ |                        |

**Rta:** a) 434 kJ. El calor es entregado por el medio; b) i)  $\Delta U > 0$ , ii)  $\Delta U = 0$ , iii) no se sabe, iv)  $\Delta U < 0$ , v)  $\Delta U > 0$ , vi) no se sabe, vii)  $\Delta U > 0$ .

#### Problema 2 (Para resolver de forma autónoma)

Un sistema experimenta un proceso que lo lleva de un estado inicial (a) a uno final (b), por dos caminos diferentes (I y II). Para el camino I,  $Q_I = 200$  kJ y  $W_I = -300$  kJ; para el camino II,  $Q_{II} = -500$  kJ y  $W_{II} = 400$  kJ.

Indique si el hecho de que  $Q_I \neq Q_{II}$  y  $W_I \neq W_{II}$  contradice el primer principio de la termodinámica. Justifique su respuesta.

**Rta:**  $\Delta U_I = \Delta U_{II} = -100$  kJ.  $\Delta U$  es función de estado. No hay contradicción pues  $Q$  y  $W$  no son funciones de estado.

#### Problema 3 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

En un recipiente adiabático conteniendo 100 g de agua a 23,2 °C se agregan 51,5 g de un metal a 99,8 °C. La temperatura final del sistema es de 26,7 °C. ¿Cuál puede ser el metal en cuestión sabiendo que  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , y que según la ley de Dulong y Petit la capacidad calorífica de todos los metales es del orden de  $24,7 \text{ J/K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Rta:** El metal es Cu ( $M_r = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Link Video Explicación:

<https://www.youtube.com/watch?v=PPIZnT9IYN4>

### 5.2.2 Ejercitación con calores de cambio de fase

#### Problema 4 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

a) ¿Qué cantidad de calor hay que entregar a 15 g de agua a 10 °C para elevar su temperatura hasta los 50 °C a presión constante? Utilice los datos de tabla que considere necesarios.

b) ¿Qué cantidad de calor hay que entregar a 15 g de hielo a 0 °C para fundirlos a presión constante? Utilice los datos de tabla que considere necesarios. Compare la magnitud con la del ítem anterior.

c) ¿Cuánto calor es necesario entregar para llevar 1 mol de hielo desde –5 °C hasta su fase vapor a 105 °C? (no olvide considerar los cambios de fase). ¿El error cometido por no considerar los cambios de fase es por exceso o por defecto? Justifique.

d) En un recipiente adiabático ideal se tienen 15 g de hielo a –10 °C. Si se agregan 30 g de agua líquida y la temperatura final del sistema es de 3 °C, ¿qué temperatura tenía el agua agregada? ¿Es necesario indicar que el proceso se realiza a presión constante? Justifique.

**Rta:** a)  $\Delta H = 2,51 \text{ kJ}$ ; b)  $\Delta H = 5,01 \text{ kJ}$ ; c)  $\Delta H = 54,56 \text{ kJ}$ ; d)  $T_f = 46,9 \text{ °C}$ . Como el proceso involucra únicamente fases condensadas,  $Q_p \approx Q_v$ .

Link Video Explicación:

<https://www.youtube.com/watch?v=EcDfvXqIVtg>

### 5.2.3 Confección de ciclos termodinámicos que incluyen datos experimentales. Calorimetría a p y V constantes

#### Problema 5 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

a) Defina entalpía de dilución. ¿Es ésta dependiente de las concentraciones inicial y final de la solución? Justifique brevemente.

b) En un calorímetro de constante 20,90 J.K<sup>-1</sup> hay 8,00 g de agua a 20,00 °C y se añaden 0,05 cm<sup>3</sup> de una solución de un ácido monoprótico X que contiene 8,00 moles de X por litro de la misma, a 20,00 °C. Una vez hecha la dilución la temperatura final es de 20,14 °C. Calcule el calor intercambiado en el proceso de dilución por mol de X a 20,00 °C. Considere que la solución final es infinitamente diluida en X.

c) A continuación se agrega al calorímetro (conteniendo la solución diluida de X a 20,14 °C) la cantidad necesaria (10,00 g) de una solución diluida de NaOH termostatzada a 20,14 °C para neutralizar el ácido X. La reacción de neutralización incrementa la temperatura del sistema hasta 20,56 °C. Calcule el calor de neutralización a 20,14 °C por mol de X. Considere que la solución de NaOH es infinitamente diluida.

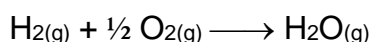
En todos los casos, considere que la capacidad calorífica de las soluciones diluidas es la del agua:  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Rta:** a) Es el  $\Delta H$  correspondiente al proceso  $X(aq, c_1) \rightarrow X(aq, c_2)$ , cuyo valor depende de las concentraciones  $c_1$  y  $c_2$ ; b)  $\Delta H_{dil}(293\text{ K}) = -19,09\text{ kJ.mol}^{-1}$ ; c)  $\Delta H_{neut}(293\text{ K}) = -101,17\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### Problema 6 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

En un recipiente adiabático de paredes rígidas ( $C_k = 84\text{ J.K}^{-1}$ ) se colocan 0,08 moles de  $H_{2(g)}$  y 0,04 moles de  $O_{2(g)}$ , todo a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  inicialmente.

a) Calcular la temperatura final del sistema si se produce en forma completa la reacción:



considerando que los gases se comportan idealmente. Plantee un ciclo adecuado.

b) Discuta cualitativamente como sería la temperatura final del sistema, comparada con la del ítem anterior, si:

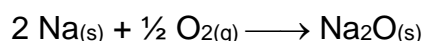
- i) hubiera exceso de  $O_{2(g)}$ .
- ii) había inicialmente algo de vapor de agua.

Datos:  $\Delta H_f^{\circ}(H_2O, g) = -242,0\text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $C_p(H_2O, g) = 37,7\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_p = C_v + R$

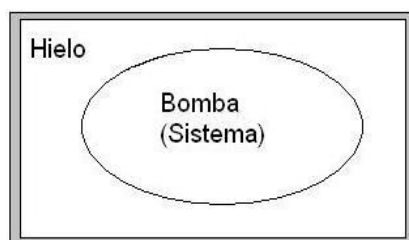
**Rta:** a)  $T_f = 248\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b) i)  $T_f(a) > T_f(b)$ , ii)  $T_f(a) > T_f(b)$ , iii)  $T_f(a) > T_f(b)$ .

### Problema 7 (Para resolver de forma autónoma)

Una bomba calorimétrica de cobre, que pesa 5 kg y posee  $500\text{ cm}^3$  de capacidad, se carga con 4 g de  $Na_{(s)}$  molido y con  $O_{2(g)}$  en cantidad suficiente, a  $273\text{ K}$ . El sistema se cubre con hielo a  $273\text{ K}$  y se rodea con un recipiente cerrado de paredes adiabáticas. Una vez que se consume la totalidad del Na de acuerdo con la siguiente reacción:



se observa que se han fundido 108 g de hielo (los cuales se encuentran en equilibrio con hielo sin fundir).



- Calcular el  $\Delta U_f$  del  $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$  a 273 K (notar que se hace referencia a una reacción de formación a una temperatura distinta de la estándar).
- Calcular el  $\Delta H_f$  del  $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$  a 273 K, suponiendo que el  $\text{O}_2$  se comporta como un gas ideal.
- A partir de la experiencia, estimar un valor de  $C_p$  del  $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$  válido para un ámbito de temperaturas entre 273 y 298 K.

**Datos:**  $\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O}, s) = -413,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$      $\Delta H_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) = 6.008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $C_p(\text{Na}, s) = 28,41 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$      $C_p(\text{O}_2, g) = 29,36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Rta:** a)  $\Delta U_f(\text{Na}_2\text{O}, 273 \text{ K}) = -414,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}, 273 \text{ K}) = -415,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; c)  $C_p(\text{Na}_2\text{O}, s) = 146,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Link Video Explicación:

<https://www.youtube.com/watch?v=Glc9OEfiAlY>

### Problema 8 (Desafíos Adicionales)

En una bomba calorimétrica con  $C_k = 120 \text{ J/K}$  se mezclan a  $50,00^\circ\text{C}$  y 1 atm 0,100 moles de  $\text{Cl}_2$  y 0,100 moles de  $\text{Br}_2$ . Ambos reactivos reaccionan en forma completa según la siguiente reacción:



La bomba contiene una resistencia eléctrica calefactora, un agitador y un sensor de temperatura. Una vez finalizada la reacción, la temperatura final es de  $29,46^\circ\text{C}$ . Posteriormente se hace circular una corriente eléctrica por la resistencia calefactora hasta llegar a la temperatura inicial. El trabajo eléctrico entregado es 2,55 kJ.

- Determine si la reacción es endotérmica o exotérmica.
- Determine la entalpía y la energía interna de formación del  $\text{BrCl}_{(g)}$  a  $50^\circ\text{C}$ .
- Determine la entalpía de formación del  $\text{BrCl}_{(g)}$  a  $70^\circ\text{C}$ .

En el caso que corresponda, considere que los gases se comportan idealmente (recuerde que  $C_v = 5/2R$  para una molécula diatómica en fase gaseosa a bajas temperaturas).

**Datos:**

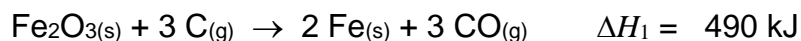
Propiedad	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{BrCl}$
$C_p(l) (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$		75,8	
$T_{\text{fus}} (^\circ\text{C})$	-102,0	-7,3	-66,0
$T_{\text{eb}} (^\circ\text{C})$	-36,0	59,0	5,0
$\Delta H_{\text{fus}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	6,7	10,9	
$\Delta H_{\text{vap}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	18,4	30,7	

**Rta:** i) Endotérmica; ii)  $\Delta U_f(\text{BrCl}, g, 323 \text{ K}) = 12,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f(\text{BrCl}, g, 323 \text{ K}) = 14,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; iii)  $\Delta H_f(\text{BrCl}, g, 343 \text{ K}) = -1,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 5.2.4 Uso de la ley de Hess

#### Problema 9 (Desafíos Adicionales)

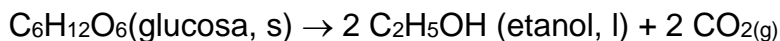
Calcule la entalpía de formación de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , s) a 25 °C sabiendo:



Rta:  $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -820 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### Problema 10 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

La fermentación alcohólica por microorganismos comprende la ruptura de la glucosa en etanol y dióxido de carbono por la reacción:



a) Calcule la cantidad de calor liberado en una levadura de cerveza por fermentación de 1 mol de glucosa a 25 °C y 1 bar, a partir de los  $\Delta H$  de combustión de la glucosa y del etanol.

b) Compare con la cantidad de calor liberado cuando se quema completamente un mol de glucosa en condiciones aeróbicas a la misma temperatura y presión.

Datos:  $\Delta H_{comb}^\circ(\text{EtOH}) = -1366,95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H_{comb}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2808,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rta: a)  $\Delta H^\circ = -74,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; b) 2,64 %.

Link Video Explicación:

<https://www.youtube.com/watch?v=7PzHaDsJntA>

## 5.2.5 Uso de energías de unión para estimar cambios de entalpía

### Problema 11 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

a) Calcule  $\Delta H^\circ$  para la reacción de deshidrogenación del n-butano para dar 1-buteno, e indique si la reacción es exotérmica o endotérmica:



b) Calcule  $\Delta H$  de reacción a 100 °C. Compárelo con el valor obtenido a 25 °C.

Datos:  $C_p(\text{n-butano}) = 89,45 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_p(\text{1-buteno}) = 87,78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$C_p(\text{H}_2) = 29,26 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{n-butano}) = -2878,51 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{1-buteno}) = -2716 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 44,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$EU_{\text{O-H}} = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $EU_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $EU_{\text{O=O}} = 497 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Rta:** a)  $\Delta H(25^\circ\text{C}) = 123 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , reacción endotérmica; b)  $\Delta H(100^\circ\text{C}) = 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , la función  $\Delta H$  es función de  $T$ , pero puede considerarse invariante en ese rango.

## 5.2.6 Ejercitación sobre el concepto de entropía

### Problema 12 (Para resolver de forma autónoma)

Aplique su experiencia cotidiana y lo discutido sobre los principios de la Termodinámica para decidir si los siguientes procesos son espontáneos:

a) Un cuerpo caliente se pone en contacto con uno frío, transfiriéndose calor del cuerpo frío al cuerpo caliente y aumentando, por consiguiente, la diferencia de temperatura.

b) Se pone una gota de tinta china en un vaso de agua y luego de un tiempo toda el agua aparece homogéneamente coloreada.

c) Se tienen dos recipientes conteniendo respectivamente  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , ambos a la misma presión y temperatura, comunicados entre sí por una llave. Se abre la llave y los gases se mezclan.

d) Se tiene una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  gaseosos en dos recipientes separados por una llave, ambos a la misma presión y temperatura. Se abre la llave y los gases se separan, quedando  $\text{H}_2$  en uno de los recipientes y  $\text{N}_2$  en el otro.

e) Un sistema está formado por dos recipientes separados por una llave. Uno de ellos contiene un gas ideal y el otro está vacío. Al abrir la llave el gas se expande ocupando el volumen total.

En todos los casos identifique qué ocurre a nivel microscópico. Analice si se conservan la energía y la entropía en cada uno de los casos. Discuta si los procesos involucrados violan el primer principio de la termodinámica, el segundo o ambos.

**Rta:** a) no espontáneo; b) espontáneo; c) espontáneo; d) no espontáneo; e) espontáneo.



### Problema 13 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Considerando que la entropía está relacionada con el “desorden”, prediga el signo de  $\Delta S_{\text{sist}}$  para cada uno de los siguientes procesos:

- a)  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- b)  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
- c)  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
- d)  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  (considere que el  $\text{H}_2(\text{g})$  es un combustible)
- e)  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(\text{g})}$
- f)  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$
- g)  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{g})} + \text{HCl}_{(\text{g})}$  (descomposición térmica de la sal)
- h)  $n \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow -(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)_n$  (polietileno,s)

¿Puede, en algún caso, dar el signo de  $\Delta H_{\text{sist}}$ ?

**Rta:** a)  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{sist}} > 0$ ; b)  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{sist}} > 0$ ; c)  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{sist}} > 0$ ; d)  $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ ,  $\Delta H_{\text{sist}} < 0$ ; e)  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{sist}} > 0$  (se rompen enlaces); f)  $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ ; g)  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ ; h)  $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ .

## 5.2.7 Uso de tablas para calcular propiedades termodinámicas de reacciones

### Problema 14 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Para las reacciones de formación de: i) amoníaco gaseoso, ii) cloruro de potasio sólido y iii) yoduro de hidrógeno gaseoso:

- a) plantee las ecuaciones correspondientes.
- b) busque en tablas las entalpías de formación; calcule el cambio de entropía para la reacción de formación a partir de los datos de tablas para las entropías absolutas de todas las especies. Calcule la energía de Gibbs de formación de cada sustancia y prediga si las mismas podrán sintetizarse a 25 °C y 1 bar en condiciones estandar.
- c) discuta los valores obtenidos para  $\Delta S_f$  y  $\Delta H_f$  en cada caso.
- d) discutir los valores de  $\Delta S_f$  en función del cambio en el número de moles gaseosos ocurridos en la reacción química.
- e) ¿cómo le parece que variará la espontaneidad de cada reacción con la temperatura? (suponga  $\Delta H$  y  $\Delta S$  constantes).

**Rta:** a) i)  $\frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_{3(\text{g})}$   
 ii)  $\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{K}_{(\text{s})} \rightarrow \text{KCl}_{(\text{s})}$   
 iii)  $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{HI}_{(\text{g})}$   
 b) i)  $\Delta S_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -99,27 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .  
 ii)  $\Delta S_f^\circ(\text{KCl}, \text{s}) = -92,39 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ(\text{KCl}, \text{s}) = -408,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .  
 iii)  $\Delta S_f^\circ(\text{HI}, \text{g}) = 83,13 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ(\text{HI}, \text{g}) = 1,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

- d) i)  $\Delta(n)_{\text{gas}} = -1$ , ii)  $\Delta(n)_{\text{gas}} = -1/2$ , iii)  $\Delta(n)_{\text{gas}} = 1/2$ .  
e) i)  $\Delta G$  aumenta si sube  $T$ , ii)  $\Delta G$  aumenta si sube  $T$ , iii)  $\Delta G$  disminuye si sube  $T$ .

### Problema 15 (Para resolver de forma autónoma)

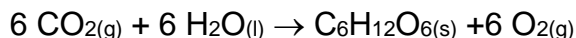
A partir de los valores tabulados de  $S^\circ$ , calcule  $\Delta S_{\text{sist}}$  para las reacciones en condiciones estandar:

- a)  $\text{C}(\text{grafito}) + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$   
b)  $\text{BaCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_{2(\text{g})}$   
c)  $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_{2(\text{g})}$   
d)  $\text{N}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$

**Rta:** a)  $\Delta S_{\text{sist}} = 2,87 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta S_{\text{sist}} = 171,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ; c)  $\Delta S_{\text{sist}} = -152,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ; d)  $\Delta S_{\text{sist}} = 24,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

### Problema 16 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Calcule el cambio de energía libre de Gibbs estandar para la obtención de 1 mol de glucosa:



Datos:  $\Delta G_f^\circ$  (glucosa, s) =  $-927,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Rta:**  $2862 \text{ kJ.mol}^{-1}$

## 5.2.8 Predicción de la espontaneidad de reacciones químicas en condiciones estándar

### Problema 17 (Desafíos Adicionales)

Para la reacción  $\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{MgCl}_{2(\text{s})}$ ,  $\Delta S^\circ = -220 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . ¿Quiere decir esto que la reacción no es espontánea a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atmósfera?

**Rta:** No. El criterio de espontaneidad es  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ .

### Problema 18 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Para el proceso de oxidación del hierro a  $25^\circ\text{C}$ :  $2 \text{Fe}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ :

- a) Calcule el cambio de entalpía del sistema a partir de las entalpías de reactivos y productos. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?  
b) Calcule el cambio de entropía del sistema a partir de las entropías absolutas de reactivos y productos. Analice el signo de  $\Delta S_{\text{sist}}$ .  
c) Calcule la variación de entropía del medio.  
d) Calcule el  $\Delta S_{\text{univ}}$  y, a partir de este valor, decida si el Fe se oxida espontáneamente en presencia de oxígeno en condiciones estandar.

**Datos:**  $S^\circ(\text{Fe, s}) = 27,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  
 $S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = 87,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Rta:** a)  $-824,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; b)  $-274,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ; c)  $2,766 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ; d)  $2,491 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Link Video Explicación: <https://www.youtube.com/watch?v=-PQ0gr6zrCc>

### Problema 19 (Para resolver de forma autónoma)

Para los siguientes procesos a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ :

Reacción	$\Delta H^\circ$ $\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ$ $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ$ $\text{kJ.mol}^{-1}$
i) $2 \text{ H}_2\text{O}_{2(l)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	$-196,0$	$125,0$	
ii) $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_{2(g)}$		$175,8$	$4,8$
iii) $\text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{PCl}_{5(g)}$	$-87,9$		$-37,2$
iv) $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(s)} \rightarrow 2 \text{ HI}_{(g)}$	$53,0$		$+3,4$

a) Complete los valores de las funciones termodinámicas que no aparecen en la tabla.

b) Indique en cada caso si la reacción es exotérmica o endotérmica y si ocurre espontáneamente a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  en condiciones estandar, y si esa tendencia se modificará al aumentar la temperatura. ¿Qué suposición realiza para contestar esto último?

c) Discuta el signo de  $\Delta S^\circ$  en todos los casos.

**Rta:** a) i)  $-233,3 \text{ kJ/mol}$ , ii)  $57,2 \text{ kJ/mol}$ , iii)  $-170,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , iv)  $166,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  
b) i) exotérmica, espontánea, ii) endotérmica, no-espontánea, iii) exotérmica, espontánea, iv) endotérmica, no-espontánea; c) i)  $\Delta(n)_{\text{gas}} = 1$  y  $\Delta S^\circ > 0$ , ii)  $\Delta(n)_{\text{gas}} = 1$  y  $\Delta S^\circ > 0$ , iii)  $\Delta(n)_{\text{gas}} = -1$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , iv)  $\Delta(n)_{\text{gas}} = 1$  y  $\Delta S^\circ > 0$ .

### Problema 20 (Para resolver de forma autónoma)

El polvo de hornear contiene bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), un sólido que al calentarse se descompone según:  $2 \text{ NaHCO}_{3(s)} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$

a) Prediga (en base a consideraciones cualitativas) el signo de  $\Delta S^\circ$ .

b) A partir de las entropías absolutas de reactivos y productos calcule el valor de  $\Delta S^\circ$ .

c) A partir de su percepción cotidiana sobre la estabilidad del  $\text{NaHCO}_3$ , ¿qué signo espera para  $\Delta H^\circ$ ?

d) Calcule  $\Delta H^\circ$  a partir de los datos de formación de los compuestos intervinientes en la reacción.

e) Calcule  $\Delta G^\circ$  y decida si el bicarbonato de sodio es estable a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ .

f) Prediga a partir de qué temperatura será espontánea la descomposición de  $\text{NaHCO}_3$  en condiciones estandar. Justifique las aproximaciones que necesita hacer.

**Datos:**  $\Delta H_f^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s}) = -947,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) = -1131 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $S^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s}) = 102,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) = 136,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 213,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

**Rta:** b)  $\Delta S^\circ = 334,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ; d)  $\Delta H^\circ = 129,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; e)  $\Delta G^\circ = 29,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; f)  $T > 386 \text{ K}$ .

### Problema 21 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Generalmente, la obtención de metales a partir de óxidos metálicos no es espontánea, exhibiendo dichas reacciones valores de  $\Delta G^\circ$  muy positivos. Sin embargo, algunos minerales pueden transformarse en metales cuando se los calienta en contacto con: i) carbono, o ii) monóxido de carbono. En el primer caso, el carbono remueve el oxígeno del óxido para dar  $\text{CO(g)}$ , mientras que en el segundo caso el oxígeno es tomado por el  $\text{CO(g)}$  para dar  $\text{CO}_2(\text{g})$ . En la tabla siguiente se dan los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para las 3 reacciones mencionadas, igualadas de manera tal que el número de moles de oxígeno consumido es siempre 1 mol.

Reacción	$\Delta H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$2 \text{ Fe(s)} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{ FeO(s)}$	-494	-0,10
i) $2 \text{ C(s)} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{ CO(g)}$	-221	0,18
ii) $\text{CO(g)} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g})$	-566	-0,17

a) Asumiendo que los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son independientes de la temperatura, represente la variación de  $\Delta G^\circ$  vs.  $T$  para las 3 reacciones de la tabla. ¿Qué ocurre con la espontaneidad de estas reacciones al variar la temperatura?

b) Use el diagrama para predecir el ámbito de temperatura en el cual es espontánea la generación de  $\text{Fe(s)}$  a partir de  $\text{FeO(s)}$  en presencia de  $\text{C(s)}$ .

c) Use el diagrama para predecir el ámbito de temperatura en el cual es espontánea la generación de  $\text{Fe(s)}$  a partir de  $\text{FeO(s)}$  en presencia de  $\text{CO(g)}$ .

**Rta:** a) Las reacciones de formación de  $\text{FeO(s)}$  y de  $\text{CO}_2(\text{g})$  tienden a hacerse menos espontáneas al incrementarse  $T$  ( $\Delta S^\circ < 0$ ), ocurriendo lo contrario para la formación de  $\text{CO(g)}$ . b) Se puede generar  $\text{Fe(s)}$  a partir de  $\text{FeO(s)} + \text{C(s)}$  a temperaturas mayores que 975 K, c) Se puede generar  $\text{Fe(s)}$  a partir de  $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)}$  por debajo de 1029 K.

Link Video Explicación: <https://www.youtube.com/watch?v=mXAAgCjTPWE>

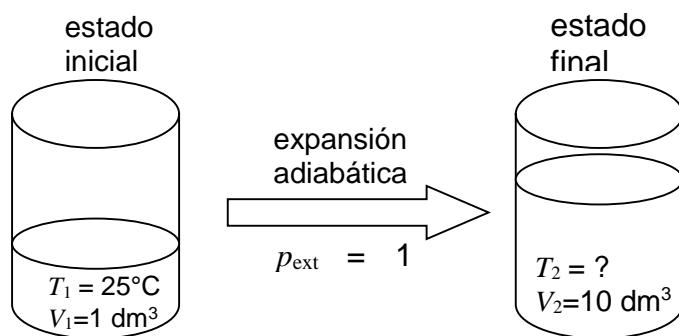
## Problemas de integración

## Problema 22 (Desafíos Adicionales)

a) Un mol de gas ideal se expande en un recipiente adiabático a presión externa constante. Debido a este proceso, ¿qué sucede con la temperatura del gas? Justifique su respuesta.

b) Si la expansión descrita en el ítem anterior se hace contra vacío (presión externa nula), ¿qué sucede con la temperatura del gas ideal en este caso? Justifique.

c) Calcule  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , la temperatura y la presión final, para la expansión adiabática de un mol de gas ideal monoatómico desde un volumen de  $1 \text{ dm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  hasta  $10 \text{ dm}^3$  contra una presión externa de  $1 \text{ bar}$ .<sup>4</sup>



i) indique si el trabajo es recibido o realizado por el sistema.

ii) ¿De dónde sale la energía para levantar el pistón? ¿Qué cambios ocurren en el sistema a nivel microscópico?

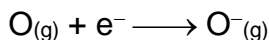
d) Calcule el estado final del sistema ( $p, V, T$ ) si, partiendo del mismo estado inicial, se deja evolucionar el mismo adiabáticamente hasta el equilibrio (sin topes).

**Rta.:** a)  $\Delta T < 0$ ; b)  $\Delta T = 0$ ; c)  $Q = 0$ ,  $\Delta U = -900 \text{ J}$ ,  $W = -900 \text{ J}$ ,  $\Delta H = -1500 \text{ J}$ ,  $T_2 = -47,2^\circ\text{C}$ ,  $p_2 = 1,85 \text{ atm}$ , i) En toda expansión, el trabajo de volumen es aportado por el sistema, ii) El trabajo de expansión es realizado a expensas de una disminución de la energía cinética media de las partículas (menor velocidad media); d)  $p_3 = 1 \text{ bar}$ ,  $V_3 = 15,06 \text{ dm}^3$ ,  $T_3 = -89,32^\circ\text{C}$ .

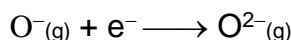
<sup>4</sup> Si bien los estados estándar se definen a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ bar}$ , en lo que sigue se usará para la presión indistintamente  $1 \text{ bar}$  o  $1 \text{ atm}$ . El error cometido es muy pequeño si se tiene en cuenta que ambas cantidades son muy parecidas ( $1 \text{ atm} = 1,0133 \text{ bar}$ ).

### Problema 23 (Desafíos Adicionales)

La primera energía de unión electrónica del oxígeno,  $E_u(I)$ , es de  $-141 \text{ kJ.mol}^{-1}$  y corresponde al proceso:



A partir de los siguientes datos, y empleando el ciclo de Born-Haber, calcular la segunda energía de unión electrónica del oxígeno,  $E_u(II)$ , correspondiente al proceso:

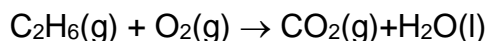


Datos:  $U_o(\text{K}_2\text{O}, s) = -2238 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $I(\text{K}) = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta U_f(\text{K}_2\text{O}, s) = -363,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta U_f(\text{O}, g) \equiv \frac{1}{2} \Delta E_{\text{dis}}(\text{O}_2, g) = 247,5 \text{ kJ.}(\text{mol de O})^{-1}$ ,  $\Delta U_{\text{sub}}(\text{K}) = 80,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**Rta:**  $E_u(II) = 768,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### Problema 24 (Desafíos Adicionales)

Se cuenta con un recipiente adiabático ( $C_k=120 \text{ J/K}$ ) que se mantiene siempre a presión constante de 1 bar, para estudiar la reacción de combustión del etano,  $\text{C}_2\text{H}_6(g)$ , que responde a la siguiente ecuación **no balanceada**:



Se hacen reaccionar dentro del calorímetro 0,015 moles de etano, inicialmente a  $25^\circ\text{C}$ , con cantidades estequiométricas de oxígeno. Inicialmente todo el sistema está a  $25^\circ\text{C}$ . Una vez finalizada la reacción se alcanza una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . Suponga que todos los gases se comportan idealmente.

a) Para el proceso experimental en el sistema completo (reactivos + productos + calorímetro) indique si cada una de las siguientes magnitudes es  $> 0$ ,  $< 0$  o  $= 0$ .

**Fundamente sus respuestas.**

- (i) calor intercambiado con el entorno,
- (ii) trabajo intercambiado con el entorno,
- (iii)  $\Delta U$ ,
- (iv)  $\Delta H$

b) Para la reacción de combustión del etano, calcule  $\Delta \bar{H}_{\text{comb}}^0$  y  $\Delta \bar{U}_{\text{comb}}^0$  empleando un ciclo termodinámico adecuado.

c) Si se hubiera hecho reaccionar el etano de manera completa en aire en lugar de oxígeno, ¿cómo hubiera sido la temperatura final en comparación con la que se obtuvo en el experimento? Justifique de manera cualitativa, **sin hacer cuentas**. (composición del aire: 78%  $\text{N}_2$  y 21%  $\text{O}_2$ )



**Datos:**

1bar\*dm<sup>3</sup>=100 J. Mr H<sub>2</sub>O =18g/mol. Mr CO<sub>2</sub> =44g/mol. Mr O<sub>2</sub> = 32g/mol

$\Delta \bar{H}_{vap}$  H<sub>2</sub>O = 40,68 KJ/mol

	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
Cp(J/gK)	1,89	4,18	0,9	0,9

### 5.3 - TRABAJO PRÁCTICO DE LABORATORIO: calorimetría y termoquímica

#### 5.3.1 OBJETIVOS

Después de haber realizado esta experiencia, se espera que haya incorporado las habilidades manuales y de procedimiento necesarias para:

- Estudiar en el laboratorio procesos físicos y químicos en los cuales se producen cambios térmicos.
- Determinar la constante de un calorímetro ( $C_k$ ).
- Determinar el calor de reacción de un proceso y utilizar la Ley de Hess para comparar con valores de bibliografía.

#### 5.3.2 INTRODUCCIÓN

La calorimetría es un procedimiento experimental utilizado para medir los cambios de energía interna y entalpía asociados tanto a procesos físicos como a reacciones químicas. El método sigue los lineamientos explicados en la sección 5.1.2.3.4, basado en el empleo de un ciclo termodinámico de 3 ramas, en su versión más simple. Según vimos, 2 de las ramas del ciclo refieren al proceso que se desea caracterizar, planteándose que en una de ellas éste transcurre de manera isotérmica (digamos, a una temperatura  $T_i$ ) mientras que en la otra lo hace de forma adiabática (la temperatura evoluciona hasta alcanzar un valor  $T_f$ ).

La rama adiabática es la que se lleva a cabo en el laboratorio, donde debe medirse con precisión el cambio de temperatura observado ( $T_f - T_i$ ). Esto se hace empleando un termómetro de alta precisión. La tercera rama del ciclo queda definida una vez que se escriben las 2 primeras, y simplemente da cuenta del *calor* entregado o absorbido en el proceso a través de la ecuación (10).

En esta práctica de laboratorio haremos una calorimetría a presión constante. En estas condiciones, el calor asociado a la tercera rama del ciclo corresponderá a un cambio entálpico, de acuerdo con la ecuación (9), lo que nos permitirá determinar la entalpía de un dado proceso isotérmico en función de las entalpías de las otras 2 ramas, a través del empleo de la ecuación (13).<sup>5</sup> De manera similar, veremos que la calorimetría también nos permitirá medir la capacidad calorífica de una sustancia determinada, debiéndose conocer en este caso el valor de la entalpía del proceso involucrado.

El recipiente que usaremos en el laboratorio para llevar a cabo el proceso adiabático se denomina calorímetro. En realidad, según mencionamos en la sección 5.1.2.3.4, sólo nos aproximaremos a esta situación ya que todo recipiente, por mejor aislación térmica que posea, necesariamente posee pérdidas. Adicionalmente, posee una capacidad calorífica  $C_k$  que remueve parte del calor liberado en los procesos que tienen lugar en su interior. Debido a ello, en el cambio de entalpía asociado debe tenerse en cuenta un término  $\Delta H_{cal} = -(C_k \Delta T)$ . Veremos como el método experimental que usaremos nos permite cuantificar este efecto.

<sup>5</sup> Existe una ecuación equivalente que relaciona los cambios de energía interna, que se usa cuando la calorimetría se realiza a volumen constante.

### 5.3.3 METODOLOGÍA

En todos los casos, las medidas de temperatura se harán empleando un termómetro de mercurio con precisión mejor que 0,1 °C.

#### 5.3.3.1 Determinación de la constante del calorímetro

Antes de utilizar un calorímetro es necesario conocer el valor de su constante ( $C_k$ ). Se denomina constante del calorímetro a la cantidad de calor absorbida o liberada por las distintas partes del mismo (paredes internas, termómetro, tapa) cuando se aumenta o se disminuye, respectivamente, su temperatura en 1 °C.

Para realizar la determinación se coloca dentro del calorímetro una masa conocida de agua ( $m_1$ ) y se determina su temperatura inicial ( $T_1$ ). Se agrega otra masa conocida de agua ( $m_2$ ) a una temperatura conocida ( $T_2$ ). Se determina la temperatura final del sistema ( $T_f$ ) y se calcula la constante del calorímetro a partir de la siguiente relación (que se obtiene considerando que el calorímetro es un recipiente adiabático):

$$m_1.C_p.(T_f - T_1) + C_k.(T_f - T_1) + m_2.C_p.(T_f - T_2) = 0$$

donde  $C_p$  es el calor específico del agua igual a 4,184 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

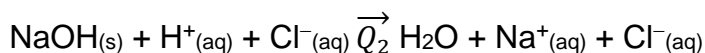
En el resto de las medidas que haremos, no debe alterarse el volumen de líquido en el calorímetro ya que, de otro modo, no podríamos garantizar que no haya cambiado la constante del calorímetro.

**Nota: Cada estudiante realizará esta determinación de manera experimental en forma única o por duplicado, de acuerdo a las indicaciones de su JTP.**

#### 5.3.3.2 Uso de la ley de Hess

En este experimento se medirá la cantidad de calor desarrollada en un proceso y se comparará este valor con la cantidad de calor esperada teóricamente utilizando la Ley de Hess con datos tabulados. El proceso experimental refiere al calor de disolución (procesos de este tipo ya fueron ejercitados en el problema 7) y al calor de reacción, en este caso, una neutralización. En este proceso de disolución se despreciarán los cambios de volumen por el agregado de sólido.

##### Disolución de NaOH<sub>(s)</sub> en HCl<sub>(aq)</sub> ( $\Delta H_1$ )



$Q_2$ : calor liberado en la disolución más la neutralización

Estado inicial: NaOH sólido + 200 ml solución de HCl 0,25 M

Estado final: 200 ml solución de NaCl 0,25 M

Bajo esta suposición, si se plantea el ciclo termodinámico correspondiente, se verifica:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{disol. NaOH}} + \Delta H_{\text{neut NaOH}}$$

**Nota:** Cada estudiante realizará esta determinación de manera experimental en forma única o por duplicado, de acuerdo a las indicaciones de su JTP.

### 5.3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizará como calorímetro un termo de vidrio y se medirán las temperaturas con un termómetro graduado a la décima de grado. Durante todas las experiencias deberá agitarse suave y continuamente el contenido del calorímetro. Para ello se utilizará un agitador magnético.

**Nota:** Para evitar roturas, antes de empezar cada experiencia tome la precaución de que el buzo magnético quede ubicado del lado contrario al termómetro, y que no lo golpee al girar. Utilice una velocidad de agitación baja; esta velocidad deberá ser la misma en todos los experimentos.

Todo el material empleado (vasos de precipitados, recipientes para pesar, probeta, termómetro y calorímetro) debe estar rigurosamente limpio antes de comenzar las experiencias.

#### 5.3.4.1 Determinación de la constante del calorímetro

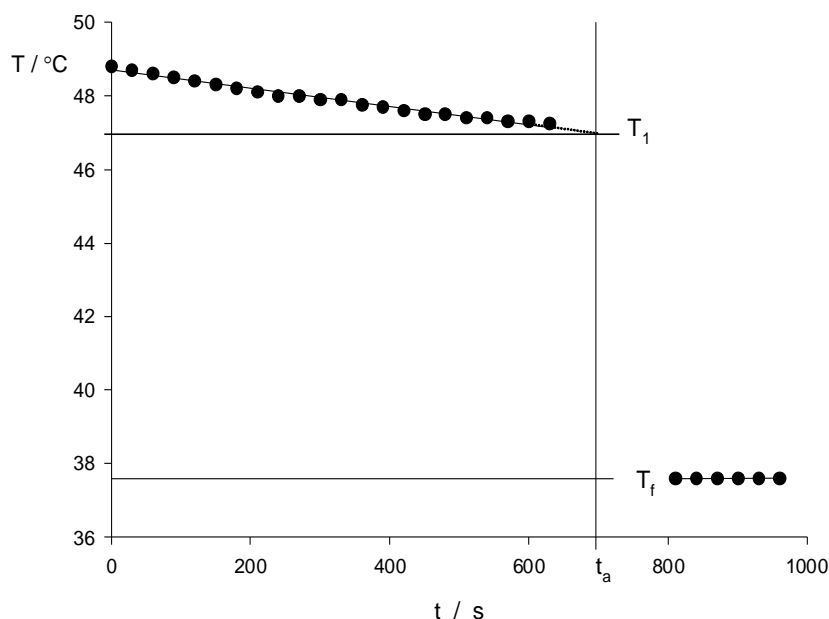
Para realizar la determinación se emplearán dos termómetros de escalas adecuadas: uno de 0-50 °C, graduado cada 0,1 °C (**que nunca debe ser expuesto a una temperatura superior a 50 °C porque se rompe**) y el termómetro del cajón (0-250 °C). Para calibrar dichos termómetros se los sumerge en un vaso de precipitados con agua a temperatura ambiente. Se emplea el termómetro más preciso como patrón y se adopta como corrección para el segundo termómetro la diferencia de lecturas observada entre ambos.

Ubique el calorímetro sobre el agitador y coloque dentro el buzo magnético. Pese 100 mL de agua en un vaso de precipitados. Caliente el mismo suavemente con un mechero (para esto colocar el mechero bajo un trípode metálico, y colocar sobre el trípode una tela metálica en donde se apoyará el vaso con agua a calentar) y cuando la temperatura alcance un valor aproximado de 52-53 °C (**controlar la temperatura con el termómetro adecuado**), vuelque el agua en el calorímetro, tape y encienda el agitador (utilice el agitador a una velocidad baja, para que la agitación sea suave). Pese nuevamente el vaso de precipitados (mojado) y obtenga por diferencia la masa de agua agregada,  $m_1$ . Controle la temperatura con el termómetro de 0-250 °C y, cuando se verifique que la temperatura es de 50 °C o un par de grados menor, cambie el termómetro por el de 0-50 °C. Manteniendo siempre el calorímetro tapado mida la temperatura cada 30 segundos y gráfiquela en función del tiempo (el gráfico debe tener una pendiente constante inicial como el de la figura).

**Nota:** Si el calorímetro es lo suficientemente bueno y no disipa calor con el tiempo usted debería obtener 3 o 4 valores constantes de  $T_1$ .

A los 4 o 5 minutos (o al alcanzar 3 o 4 valores constantes de  $T_1$ ) se agregan aproximadamente 100 mL de agua a temperatura ambiente (la masa de agua agregada se determina, como antes, por diferencia de peso entre el vaso con agua y el vaso vacío -mojado- luego del agregado).

Para efectuar el agregado del agua, se introduce un embudo a través de la tapa del calorímetro, en el orificio preparado para tal fin, y se vierte el líquido lo más rápidamente posible (cuidado de no rebalsar el embudo). Una vez concluido el agregado, se retira el embudo de la tapa (la ranura de goma se cierra disminuyendo la pérdida de calor). Las variaciones de temperatura deberán ser similares a las indicadas en la figura:



**Importante:** antes de introducir el agua a temperatura ambiente en el calorímetro se debe medir su temperatura con el termómetro de 0-50 °C, pues éste será el valor de  $T_2$  que se empleará para los cálculos; también se debe registrar el tiempo al cual se realiza el agregado,  $t_a$ , ya que este valor se empleará para extrapolar en el gráfico el valor de  $T_1$  en caso de no haber alcanzado 3 o 4 valores constantes. Una vez agregada el agua se sigue registrando la temperatura cada 30 segundos hasta obtener una pendiente constante (o 6 valores iguales si su calorímetro es lo suficientemente bueno). Estos datos se emplearán para obtener, por extrapolación, el valor de la temperatura final del sistema,  $T_f$ .

**Nota:** Antes de proseguir con la práctica realice los cálculos de la constante y consulte al equipo docente. Tenga presente que la obtención de buenos resultados en esta práctica depende en gran medida de una buena determinación de la constante del calorímetro.

### 5.3.4.2 Uso de la Ley de Hess

**Nota: Realice esta determinación por duplicado o en forma única según las instrucciones que haya recibido.**

Pese aproximadamente 2 g de  $\text{NaOH}_{(s)}$  con una precisión de 0,01 g en un pequeño recipiente con tapa. Encontrará el  $\text{NaOH}_{(s)}$  en un desecador, cerca de las balanzas; **después de pesar, vuelva el  $\text{NaOH}_{(s)}$  sobrante al interior del desecador y tape el desecador y también tape su recipiente.** Realice esta operación con rapidez, ya que el  $\text{NaOH}_{(s)}$  se hidrata con facilidad; tenga en cuenta para ello que 2 g del sólido corresponden a 20 o 21 lentejas de  $\text{NaOH}$ .

**Nota: El  $\text{NaOH}$  es muy corrosivo, lavar con abundante agua en caso de que ocurra una exposición accidental al mismo.**

Tome los 200  $\text{cm}^3$  de  $\text{HCl}$  0,25 M e introduzca el líquido en el calorímetro que contiene el buzo magnético, tape y colóquelo sobre el agitador magnético, procure una agitación suave. Repita todo el procedimiento anterior: tome la temperatura cada 30 segundos (hasta obtener 3 o 4 valores constantes) y grafique Temperatura vs. tiempo.

Vierta el  $\text{NaOH}$  sólido (pesado previamente) en el calorímetro y tape rápidamente. Para ayudar a la disolución del  $\text{NaOH}$ , se debe mantener la agitación. Mida y anote la temperatura cada 30 segundos hasta llegar a un valor prácticamente constante. Asegúrese de que todo el  $\text{NaOH}$  se haya disuelto.

Grafique y determine  $\Delta T$  y  $\Delta H_1$ .

### 5.3.5 CONFECCIÓN DEL INFORME

Confeccione el informe correspondiente a la práctica en el formato indicado en el modelo de informe. **Todos** los cálculos, gráficos, ecuaciones y las expresiones utilizadas deben incluirse en el informe, no en el cuerpo del mismo, sino en un apéndice al final.

Para utilizar la ley de Hess proceda de la siguiente manera: i) Calcule  $\Delta H_1$  teórico con  $\Delta H_{\text{disol NaOH}} + \Delta H_{\text{neut}}$  obtenido de tablas. ii) Compare el  $\Delta H_1$  teórico con el  $\Delta H_1$  experimental y calcule la diferencia porcentual entre las dos cantidades, considerando correcto el valor de  $\Delta H_1$  teórico.

En todos los casos, suponga que la densidad de las soluciones es de  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$  y que su calor específico es a  $4,184 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .



### 5.3.6 BIBLIOGRAFÍA

- Química, Curso Universitario; B. Mahan, Ed. Addison-Wesley (1998).
- Principios de Química; P.W. Atkins y L. Jones, Ed. Médica Panamericana (2006).
- Química General; R. Chang, Ed. McGraw-Hill Interamericana (2002).

### 5.3.7 PREGUNTAS PARA AFIANZAR LOS CONCEPTOS DE LA UNIDAD (se sugiere discutir las en grupo)

1) Para determinar el calor liberado en la reacción entre NaOH (s) y HCl (ac), el protocolo seguido en el laboratorio indicaba utilizar 2 g de NaOH (s) y 200 mL de HCl 0,25 M. Si en lugar de 2 g hubiese utilizado 1 g de NaOH (pesado con exactitud):

- a) ¿esperaría que el calor liberado por la reacción fuera la mitad que en el caso del protocolo original?
- b) La temperatura final obtenida ¿sería mayor, menor o igual a la que obtendría si se utilizara 1 g?
- c) La variación de temperatura,  $\Delta T$  ¿sería igual, la mitad, el doble, u otro valor que el que obtendría si se utilizaran 2 g?
- d) ¿Afectará esta modificación al valor de  $\Delta H$  molar determinado experimentalmente para el proceso de *disolución + neutralización*?

2) ¿Qué tipo de error (por defecto o por exceso) se comete al momento de determinar el valor de  $\Delta H$  molar, si el NaOH (s) está humedecido?

3) ¿Se verá afectado el valor de la constante del calorímetro si las temperaturas se expresan en K en lugar de °C?

4) En este trabajo práctico Ud. mide durante intervalos de tiempo determinados. Para la termodinámica, el tiempo ¿juega un papel importante? ¿Por qué cree que mide durante intervalos de tiempo?

5) Se desea determinar experimentalmente la variación de entalpía de la reacción:



donde  $\text{M}^{+}$  es un ion metálico. A partir de mediciones anteriores, se sabe que dicho valor es aproximadamente de  $-24 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Para ello, se parte de un calorímetro que contiene  $100 \text{ cm}^3$  de  $\text{HCl}_{(aq)}$ , similar al usado en el laboratorio, cuya constante es  $0,03 \text{ kcal.K}^{-1}$  (incluyendo el termómetro), y se utiliza un termómetro graduado al  $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . ¿Cuál es la mínima masa de  $\text{MOH}_{(s)}$  que debe pesarse si se desea que el error cometido en la determinación de  $\Delta T$  sea menor del 5%? Tome como válido el valor conocido para el  $\Delta H$  de la reacción y desprecie el error de la constante del calorímetro.

Datos:  $A_{\text{rM}} = 23$ ;  $A_{\text{rO}} = 16$ ;  $A_{\text{rH}} = 1$ ; Capacidad calorífica del agua =  $1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

- 6) Teniendo en cuenta que la fricción del buzo magnético contra el líquido puede producir un leve aumento de temperatura (recuerde la experiencia de Joule sobre el equivalente mecánico del calor), ¿qué cambios haría en el procedimiento experimental para descontar este efecto? ¿Cómo haría el cálculo de la magnitud de dicho efecto?
- 7) ¿Qué requisitos debe reunir una reacción química para poder determinar su  $\Delta H$  con precisión mediante mediciones calorimétricas tales como las realizadas en el trabajo práctico?
- 8) ¿Cómo puede determinarse  $\Delta H$  de reacciones que no cumplen con los requisitos especificados en la pregunta (7)?
- 9) Si se desea determinar el cambio de entalpía asociado a una reacción química mediante una experiencia calorimétrica, ¿es necesario conocer la constante del calorímetro empleado? Fundamente.
- 10) ¿Es correcto afirmar que si el calorímetro es realmente adiabático (no permite ningún intercambio de calor con el exterior) no es necesario determinar el valor de su constante?
- 11) Diseñe un método para determinar la constante de un calorímetro,  $C_k$ , empleando una resistencia calefactora de magnitud  $R$  (ohm) por la que puede hacerse circular una corriente,  $i$  (Ampere), durante un determinado tiempo,  $t$  (segundos). Considerar que la energía entregada al calorímetro (Joule) es  $i^2 R t$ .

## Modelo de Informe

Estudiante:

Turno de Laboratorio:

### Objetivos:

.....

.....

.....

### Resultados y Discusión:

Determinación de la constante del calorímetro ( $C_K$ ):

Experiencia	$T_{inicial}$ (°C)	$T_{final}$ (°C)	Masa <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O (g)	Masa <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (g)	$C_K$ (J/°C)
1					
2					
Promedio	-----	-----	-----	-----	

**Tabla 1:** Valores obtenidos experimentalmente. (Complete la tabla con sus datos obtenidos)

Presente un ciclo termodinámico adecuado para la determinación de  $C_K$ . Discuta si los valores obtenidos tienen una magnitud acorde a lo esperado para un calorímetro. Indique cualquier observación experimental pertinente, si debió eliminar o no considerar algún dato o grupo de datos, etc.

Uso de la Ley de Hess:

Experiencia	$T_{inicial}$ (°C)	$T_{final}$ (°C)	Masa <sub>NaOH</sub> (g)	$\Delta H_1$ (kJ/mol)
1				
2				
Promedio	-----	-----	-----	

**Tabla 2:** Valores obtenidos experimentalmente. (Complete la tabla con sus datos obtenidos)

Presente un ciclo termodinámico adecuado para la determinación del calor de reacción. Indique cualquier observación experimental pertinente, o si debió eliminar o no considerar algún dato o grupo de datos, etc. Discuta la aplicación de la Ley de Hess, y compare los valores experimentales obtenidos con valores de bibliografía.

### Conclusiones:

Analice si fueron alcanzados los objetivos, si el método experimental es adecuado, y si los valores obtenidos son comparables a los valores de bibliografía.

### Bibliografía:

Coloque aquí los datos de la bibliografía utilizada.

### Apéndice:

Incluya los gráficos que haya realizado -con sus respectivos ajustes- y los cálculos complementarios.