

87-006934

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
Facultad de Química y Farmacia

“Elementos de Termodinámica y Equilibrio Químico”

TRABAJO DE GRADUACION PARA OPTAR AL TITULO DE
LICENCIADO EN QUIMICA

PRESENTADO POR:

ARTURO PANAMEÑO CASTRO



ENERO 1986.

SAN SALVADOR,

EL SALVADOR,

CENTRO AMERICA

541.369
P187e

UES BIBLIOTECA CENTRAL

INVENTARIO: 10117813

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

R E C T O R

DOCTOR MIGUEL ANGEL PARADA

SECRETARIO

Dra. ANA GLORIA CASTANEDA PADILLA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

D E C A N O

DOCTORA AMELIA RODRIGUEZ DE CORTES

S E C R E T A R I O

DOCTORA AMINTA ACEITUNO DE KAFIE

A S E S O R

LICENCIADA ROSA LILA GIRON JOYA

J U R A D O S

DOCTORA EVA AIDA BELLEGARRIGUE DE RODRIGUEZ

DOCTOR RAUL MAURICIO HERNANDEZ

LICENCIADO JOSE RAFAEL MARTINEZ GUEVARA

A G R A D E C I M I E N T O

A MI ESPOSA: Por su paciencia, colaboración y comprensión para llevar a feliz término y alcanzar la meta y el éxito propuesto.

INDICE

	PAGINA
PRÓLOGO	2
CAPITULO PRIMERO	
1. ASPECTOS PREVIOS Y CONCEPTOS BASICOS.	
1.1 Introducción.	4
1.2 Sistema. Tipos de Sistemas.	4
1.2.1 Sistema Cerrado.	6
1.2.2 Sistema Abierto.	7
1.2.3 Sistema Aislado.	7
1.3 Propiedades de un Sistema.	7
1.3.1 Propiedades Macroscópicas y Microscópicas.	8
1.3.2 Propiedades Intensivas y Extensivas.	8
1.4 Estado y Funciones de Estado de un Sistema Termodinámico.	9
1.4.1 La Energía interna una función de Estado.	12
1.4.2 Estados de Equilibrio.	14
1.5 Proceso de Equilibrio. Concepto de reversibilidad.	16
1.5.1 Proceso de Equilibrio.	16
1.6 Temperatura. Termometría.	19
1.7 Trabajo y Calor.	28

		PAGINA
1.8	Capacidad calorífica.	32
1.8.1	Capacidad calorífica verdadera.	38

CAPITULO SEGUNDO

2.	PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.	
2.1	Introducción.	41
2.2	Equivalencia Entre el Calor y Trabajo.	41
2.3	Primera Ley de Termodinámica.	43
2.3.1	La capacidad calorífica y la Primera Ley.	47
2.3.2	La Entalpía. Proceso a presión constante.	51
2.4	Procesos de Expansión en Sistemas gaseosos.	61
2.4.1	Proceso Isobárico de expansión.	61
2.4.2	Proceso a Volumen Constante.	63
2.4.3	Proceso Isotérmico de Expansión.	65
2.4.4	Expansión Adiabática.	68

CAPITULO TERCERO

3.	TERMOQUIMICA.	
3.1	Introducción.	79

3.2	Variación de Energía Interna y Entalpía en una Reacción Química.	80
3.3	Métodos Experimentales.	84
3.3.1	Calorímetros de volumen constante.	85
3.3.2	Calorímetros de presión constante.	87
3.4	Escritura de las Reacciones Termoquímicas.	89
3.5	Entalpías tipo de Formación.	91
3.6	Entalpías de Combustión.	93
3.7	Entalpías de Reacción a partir de H_f^0 a 298.	95
3.8	Entalpías de Reacción a partir de Calores de Combustión.	99
3.9	La Entalpía de Reacción como función de la Temperatura.	101

CAPITULO CUARTO

4.	LA ENTROPIA Y LA SEGUNDA LEY.	
4.1	Procesos espontáneos y no espontáneos.	111
4.2	Segunda Ley de Termodinámica.	115
4.3	Variación de Entropía en Sistemas Adiabáticos y Aislados.	119

		PAGINA
4.4	Cambios Entrópicos en sistemas no adiabáticos.	120
4.4.1	Procesos a temperatura constante.	125
4.4.2	Calentamiento a presión constante.	128
4.4.3	Procesos a volumen constante.	131
4.5	La Entropía y el orden de las cosas	133
4.6	Entropías Absolutas y tercera Ley.	134
4.6.1	Entropía de Formación y Entropía de Reacción.	140
4.7	Entropía como Criterio de Equilibrio.	143
4.8	Energía libre. Otro Criterio de Equilibrio.	145
4.9	Efecto de la Temperatura en la espontaneidad de las Reacciones.	151
4.10	La Energía Libre tipo.	153

CAPITULO QUINTO

5.	EL EQUILIBRIO QUIMICO.	
5.1	Introducción.	162
5.2	La Energía libre y la Constante de Equilibrio.	162
5.3	La Constante de Equilibrio en términos de K_C y K_X	172
5.4	Métodos experimentales para evaluar Constantes de Equilibrio.	180
5.5	El Principio de Le Chatelier.	184
5.6	Efecto de un Gas Inerte sobre la Constante de Equilibrio.	188

5.7	La Temperatura un factor de Influencia sobre la Constante de Equilibrio.	190
-----	--	-------	-----

A P E N D I C E

I.	SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (S.I.)		
	TABLA 1-A., UNIDADES FUNDAMENTALES DEL S.I.	206
	TABLA 1-B., EJEMPLOS DE UNIDADES DERIVADAS DEL S.I.	206
	TABLA 1-C., FACTORES DE CONVERSION PARA ALGUNAS UNIDADES NO INCLUIDAS EN S.I.	207
	TABLA 1-D. ALGUNAS CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS EN EL S.I. DE UNIDADES.	207
II.			
	TABLA II. ENTALPIAS DE COMBUSTION DE SUSTANCIA A 1 ATM Y 298°K.	208
III.			
	TABLA III-A. CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE SUSTANCIAS INORGANICAS AL ESTADO GAS.	209

A P E N D I C E

PAGINA

TABLA III-B. CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR
DE SUSTANCIAS ORGANICAS AL ESTADO GAS. 210

IV.

TABLA IV-A. PROPIEDADES TERMODINAMICAS
DE SUSTANCIAS INORGANICAS A CONDICIO-
NES DE 1 ATM y 25 °C. 211

TABLA IV-B. PROPIEDADES TERMODINAMICAS
DE SUSTANCIAS ORGANICAS A CONDICIONES
DE 1 ATM y 25 °C. 213

V.

TABLA V. ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE FU-
SION Y DE VAPORIZACION DE ALGUNAS SUS-
TANCIAS. 214

B I B L I O G R A F I A 215

P R O L O G O

El químico es un profesional de una de las disciplinas científicas básicas del mundo de hoy. Su material de estudio y experimentación es muy extenso, variado y complejo. La investigación de nuevas formas de energía o nuevos métodos para conservar o hacer más eficientes las tradicionales (como el petróleo y gas-natural); el aislamiento o síntesis de nuevas sustancias para el tratamiento de enfermedades o sustancias macromoleculares sintéticas para la industria textil; el descubrimiento o síntesis de nuevos materiales que pueden ser usados en la ingeniería del cuerpo humano o en la industria de la construcción; etc, etc. En todas estas investigaciones el químico puede formar parte de equipos interdisciplinarios y dependiendo del proyecto puede participar con físicos e ingenieros; biólogos y médicos; farmacéuticos; etc, y, en todos ellos su contribución activa es importante.

Sus herramientas son : El método científico y los principios termodinámicos.

Esta monografía está dedicada al estudio de los elementos básicos de termodinámica y su aplicación a la química con dos objetivos primarios : afirmar el criterio de espontaneidad, es decir, un proceso que puede ocurrir sin la ayuda externa de nadie ni de nada. Se sabe que para una reacción química, se establece un equili -

brio entre reactantes y productos; se intenta hallar relaciones cuantitativas entre parámetros termodinámicos y el estado de equilibrio en sistemas gaseosos a bajas presiones.

En casi todo el trabajo se aplica el sistema internacional de Unidades (SI). El Julio se usa como unidad de energía en vez de la caloría, otras unidades de este sistema se resumen en la tabla I del apéndice. No obstante se usa la atmósfera como unidad de presión y no pertenece al sistema SI.

A cada tema se le da un tratamiento descriptivo, cuantitativo y cuantitativo de manera organizado. Puesto que la química es una ciencia experimental los conceptos termodinámicos se refuerzan con ejemplos experimentales.

CAPITULO PRIMERO

CAPITULO PRIMERO

1. ASPECTOS PREVIOS Y CONCEPTOS BASICOS.

1.1 INTRODUCCION. El objeto de este capítulo es el de introducir algunos de los términos utilizados en el lenguaje de la termodinámica, ya que su conocimiento y comprensiones de suma importancia.

1.2 SISTEMA. TIPOS DE SISTEMAS.

El término sistema está referido a una sustancia (o grupo de sustancias), seleccionada y definida cuidadosamente para su observación y estudio especificando sus límites o fronteras, todo lo que puede actuar sobre esta porción del universo se llama alrededores.

Las superficies reales o ficticias que encierran al sistema se denominan límites del sistema. La región que rodea al sistema se llama espacio exterior.

Los límites que separan al sistema de sus alrededores deben estar experimentalmente bien definidos. Ejemplo, - una reacción en solución acuosa en un recipiente de vidrio, éste, se puede asegurar que no forma parte del sistema reaccionante, sino, constituye una parte inherente de los alrededores.

Seleccionado el sistema, éste es homogéneo cuando sus propiedades intensivas (sección 1.2) tienen el mismo valor en todas las regiones que lo conforman, constituyendo el sistema una sola fase.* El sistema es heterogéneo si está constituido de varias partes macroscópicas (fases) separadas unas de otras por superficie de división visible. Tal es por ejemplo, el sistemaⁿ sal sólida-solución acuosa saturada de sal-vapor de agua saturadoⁿ que se representa en la figura 1-1. Es obvio que en el se observan tres partes homogéneas. El sistema presenta tres fases.

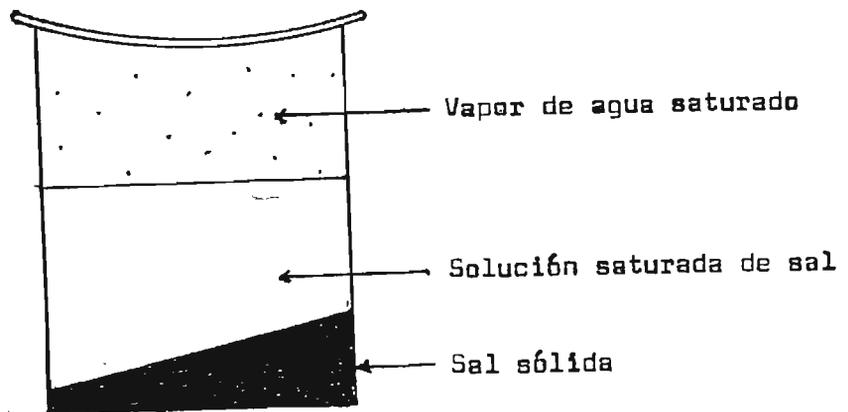


Fig. 1-1 Sistema Heterogéneo.

* Fase se llama a una cantidad de materia de composición química y estructura física totalmente homogénea que puede ser diferenciada y separada mecánicamente.

1.2.1 SISTEMA CERRADO. Se entenderá como aquél que no sufre ni ganancia ni pérdida de materia en su interacción con los alrededores. La figura 1-2 ilustra un ejemplo de este tipo de sistema.

En ella se esquematiza únicamente el estado inicial (A) y el estado final (B) de la vaporización contra la presión atmosférica que sufre un líquido contenido en un cilindro provisto de un pistón móvil que no permite el escape de materia. El sistema es la sustancia (S) y los alrededores están constituidos por el cilindro, el pistón y el espacio circundante; el sistema es cerrado porque la cantidad de materia es la misma tanto en el estado A como en el estado B.

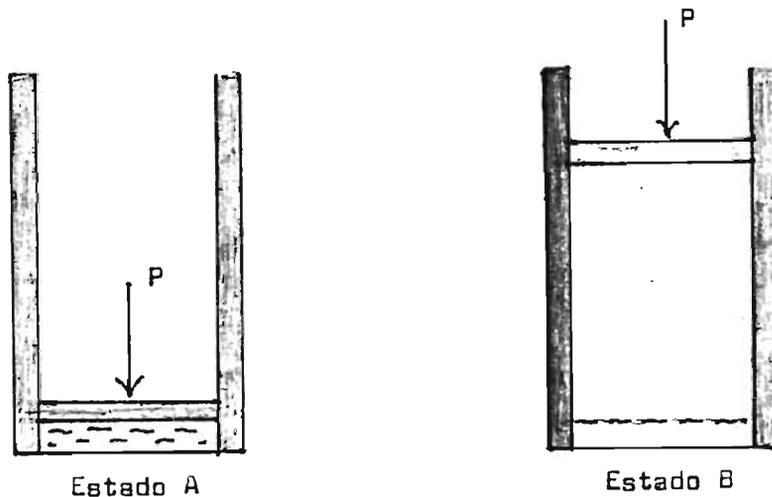


Fig. 1-2 Sistema cerrado. Vaporización de un líquido.

1.2.2 SISTEMA ABIERTO. Es aquel que al interaccionar con los alrededores existe ganancia o pérdida de materia; algunos ejemplos que se pueden mencionar son : la reacción de combustión del gas propano en el mechero de Bunsen; procesos industriales continuos como los reactores tubulares por donde pasan los reactivos y a la salida se recogen los productos de la reacción.

1.2.3 SISTEMA AISLADO. Todo sistema cerrado donde es imposible el intercambio de energía en forma de calor y trabajo con los alrededores. Ejemplo : los calorímetros de volumen constante. Sistema térmicamente aislado, sistema cerrado que no intercambian energía en forma de calor con el medio circundante. Ejemplo, los calorímetros de presión constante.

1.3 PROPIEDADES DE UN SISTEMA.

Son todas aquellas características propias del sistema susceptible de ser apreciadas por medio de los sentidos o de algún dispositivo de experimentación¹. Estas propiedades

1. Van Wylen G. J; Sonntag R. E. Fundamentos de Termodinámica 41, Editorial Limusa, México (1977)

pueden clasificarse así :

1.3.1 PROPIEDADES MICROSCOPICAS Y MACROSCOPICAS.

Las primeras se refieren a la estructura, movimientos e interacciones atómicas y moleculares; o sea, que suministran detalles de la conducta molecular individual del sistema, estas propiedades las estudia la mecánica estadística². Las propiedades macroscópicas son el resultado del comportamiento " medio " de todas las moléculas o átomos en un sistema; estas características medias del sistema pueden ser medidas por operaciones de laboratorio. Entre algunas de estas propiedades - podemos mencionar : presión, volumen, temperatura, energía interna, entropía, etc.

Las leyes que relacionan a las cantidades macroscópicas y en las que interviene el calor forma la base de la termodinámica clásica.³

1.3.2 PROPIEDADES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS.

Las propiedades intensivas son características del sistema cuyo valor es independiente de la cantidad total de sustancia.

-
2. Sears F.W., Termodinámica, Cap. 14 y 15, Editorial Te, S.A. (1959)
 3. Adamson A.W. Química Física, 138, Editorial Reverté, S.A., España 1979.

Así tenemos por ejemplo, en la determinación de la densidad de un líquido el valor que se obtiene es el mismo. - Usando un picnómetro con capacidad de 10 ml o uno de 25 - ml. La cantidad de materia no modifica la magnitud o valor de la densidad. La temperatura y la presión son también entre otras, propiedades intensivas.

Propiedades extensivas, son aquellas características propias del sistema que si dependen de la cantidad de mate - ria. , Podemos mencionar el volumen, energía interna, entalpía y entropía.

1.4 ESTADO Y FUNCIONES DE ESTADO DE UN SISTEMA TERMODINAMICO.

Un sistema generalmente contiene una o más especies quími - cas, la naturaleza y características de este sistema se - puede conocer, especificando el estado del sistema. Entenderemos como estado la situación del sistema en cualquier - instante definida y determinada por sus propiedades.

Ahora bien, para conocer el estado de un sistema, es decir sus propiedades, sólo basta fijar algunas de ellas, de tipo macroscópicos como la temperatura y la presión, y la - cantidad de cada especie que lo constituyen. Las otras - propiedades quedan automáticamente fijadas; pero para des - cribirlas es necesario conocer como la presión y la tempe - ratura están relacionadas entre sí y cómo lo están con las

demás propiedades. Para este fin es de utilidad el conocimiento de ciertas relaciones matemáticas.

Las magnitudes macroscópicas que especifican el estado de un sistema se denominan VARIABLES DE ESTADO O FUNCIONES DE ESTADO, porque sus valores dependen solamente de la condición particular o estado que se encuentre el sistema termodinámico. Para comprender lo antes dicho hagamos referencia al siguiente ejemplo : definamos como sistema un mol de gas encerrado en un cilindro provisto de un manómetro y un termómetro. Las magnitudes macroscópicas intensivas presión y temperatura se pueden saber observando la escala de estos dos instrumentos de medición. Si en un determinado momento (I) el estado del sistema presenta los valores de presión y temperatura que designamos respectivamente P_1 y T_1 y en otro momento (II) el estado del gas tiene valores diferentes de presión y temperatura, así, P_2 y T_2 estos últimos valores no indican absolutamente nada de qué pasó ? para que se hayan modificado estas variables de estado del gas, sino solamente indican que en el momento (II) el manómetro y el termómetro miden respectivamente P_2 y T_2 . Entonces la temperatura y la presión son función-exclusivamente del estado del sistema.

Ya se mencionó que para una cantidad de materia la presión, la temperatura y otras propiedades no son independientes entre sí, sino que están relacionadas mutuamente; ésta relación puede representarse mediante una expresión matemática del tipo :

$$f(P_1, T_1, n_1, n_2 \dots) = 0 \quad (1-1)^4$$

Este tipo de relación recibe el nombre de ecuación de estado.

La Ecuación de estado para un sistema termodinámico sólido, líquido o gas debe ser hallada experimentalmente. El ejemplo más sencillo lo tenemos para los gases a bajas presiones; la ecuación de Clapeyron Mendeliev (1-2)

$$PV = nRT \quad (1-2)$$

Donde : R = constante universal de los gases -

La existencia de una ecuación de estado conduce a la definición del estado de un sistema, para esto, es suficiente conocer solamente algunas de las variables de estado llamadas también parámetros; en otras palabras el estado termodinámico de un sistema se establece con sólo especificar sus parámetros de estado.

Los sistemas cerrados que se componen de una sola fase y, cuya masa y composición no varía con el tiempo presentan tres parámetros de estado : presión, temperatura y volumen; pero el estado del sistema queda totalmente definido únicamente con dos. Para

4. Crockford M.D., Knights. S., Fundamentos de Físico Química-
78, C.E.S.A. México (1981)

demostrar ésto, usemos la ecuación (1-2). Cuando se especifican la temperatura y la presión de un mol de gas - de comportamiento ideal, el volumen tiene que adquirir - el valor $V=RT/P$ o sea, el volumen de la fase es una función de P y T, así :

$$V = f(P,T) \qquad 1-4$$

Todas las demás propiedades del sistema adquieren automáticamente valores definidos que están determinados por - los valores de P y T.

1.4.1 LA ENERGIA INTERNA UNA FUNCION DE ESTADO.

La energía interna (E), es una propiedad de la materia - que se define como la reserva total de energía de un sistema en un estado particular y es la suma de la energía - cinética y potencial, estas incluyen los movimientos de - traslación, vibración, rotación, electrónico, nuclear, de posición y de masa.⁵

5. Crockford M.D., Knights. B., Fundamentos de Físico Química, 78, C.E., S.A. México (1981)

Ya que por definición la energía interna está en correspondencia con el estado del sistema, es decir, es función de su estado particular, si éste sufre una transformación partiendo de un estado inicial A a otro final B, la energía en ambos estados será E_A y E_B respectivamente.

El valor absoluto de la energía en ambos estados es imposible de conocer, sin embargo a la termodinámica le interesa el cambio de energía interna que sufre el sistema resultado del proceso sea este físico o químico, experimentalmente este cambio puede ser cuantificado, definiéndose por la expresión:

$$\Delta E = E_B - E_A \qquad 1-6$$

Por cuanto la energía interna es estrictamente función del estado particular del sistema, cualquier valor intermedio que pueda adquirir la energía interna durante el cambio desde E_A hasta E_B carece de importancia, en consecuencia si existen varios caminos para hacer pasar el sistema de su estado particular A hasta B, el cambio de energía interna será el mismo siempre y cuando en todos los procesos posibles el sistema llegue al mismo estado particular B. A partir del mismo estado inicial A, esto es, el cambio de energía interna ΔE , es independiente del camino seguido por el sistema termodinámico.

Con lo expuesto arriba queda claro que si un sistema en el estado E_A pasa al estado E_B a través de un camino 1 y a continuación el-

sistema en el estado E_B retorna al estado E_A a través de otro camino 2 diferente, es decir, se cumple un proceso cíclico; es obvio que el cambio de energía interna al concluir el ciclo, es cero, en otras palabras, la integral cíclica de una función de estado (como la energía interna), es igual a cero.⁶

$$\int_A^B dE_1 + \int_B^A dE_2 = \oint dE = 0$$

1.4.2 ESTADOS DE EQUILIBRIO.

Cuando en un sistema sus parámetros de estado no cambian espontáneamente con el tiempo y tienen igual valor en todos los puntos en el volumen de cada fase individual se dice que el sistema está en equilibrio. Así, para un sistema heterogéneo de dos fases como el de un líquido y su vapor encerrado en un cilindro. Cuando la presión y la temperatura tienen el mismo valor en todos los puntos del sistema heterogéneo y la densidad de cada fase individual es igual en todos los puntos del volumen de cada una. En estas condiciones el líquido y su vapor se encuentran en equilibrio y en consecuencia el siste-

6. Glasstone, S., Tratado de Química Física, 171, Aguilar S.A., 1972.

ma está en Estado de Equilibrio, en los cuales las variables de estado poseen valores uniformes y constantes a través de todo el sistema.

A continuación vamos a examinar cuidadosamente el siguiente ejemplo que ayudará a tener definitivamente claro el concepto de estado de equilibrio.

Consideremos el sistema gas confinado en un cilindro provisto de un émbolo móvil. Cuando el émbolo está inmóvil como en la figura (1-3) a, el estado del gas se puede especificar dando los valores de su presión y temperatura. Sin embargo, si el gas se comprime bruscamente como el instante que presenta la figura (1-3)b, ese estado de turbulencia interna ya no puede ser descri

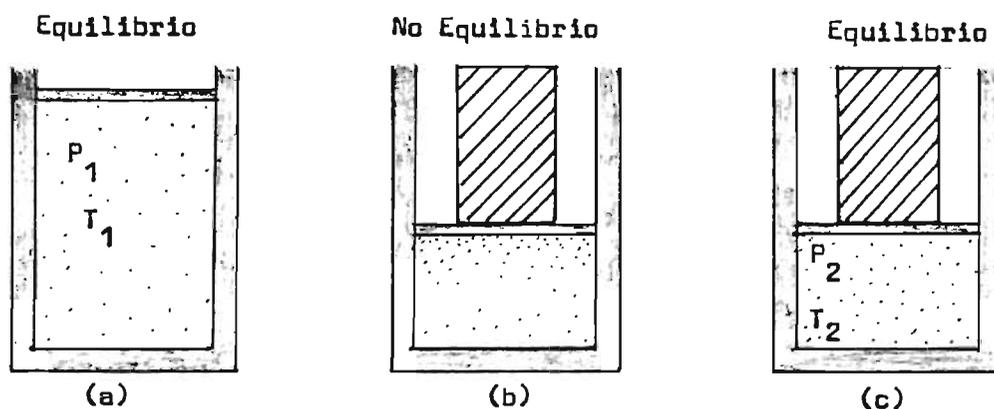


Fig. 1-3. Estados de Equilibrio y No Equilibrio.

to en función de una presión y una temperatura, por que el gas situado inmediato al émbolo presenta una presión y una temperatura diferente que la parte del gas situada a el fondo del cilindro; no se puede hablar por tanto, de presión y de temperatura del gas en su conjunto hasta que no se uniformicen la temperatura y la presión como se representa en la fig. (1-3)c.

Las condiciones para las cuales las variables de estado están cambiando con el tiempo y el espacio (caso de (1.3)b, \rightleftharpoons (1.3)c, reciben el nombre de estados de no equilibrio y caen fuera del estudio de la termodinámica.

1.5 PROCESOS DE EQUILIBRIO. Concepto de Reversibilidad.

Proceso se llama al conjunto de cambios que tienen lugar en un sistema, involucrando la modificación de los parámetros de estado.

1.5.1 PROCESO DE EQUILIBRIO. Se entenderá como toda transformación que se desarrolla en un sistema en la que para cada instante, se mantiene un estado de equilibrio. Esta situación únicamente se puede lograr si el proceso tiene lugar bajo condiciones de fuerzas equilibradas⁷ de tal

7. Hougen O.A., Watson K.M., Ragatz R.A., Principios de los procesos químicos 12, Editorial Reverté, S.A., 1954.

manera que en cualquier instante la dirección del proceso se pueda invertir al modificarse las condiciones externas (alrededores) en una magnitud infinitesimal. Ahora bien, si un proceso de equilibrio transcurre en sentido directo hasta un punto llamado estado final y luego en sentido contrario de tal manera que el sistema y sus alrededores vuelven a su estado inicial y como resultado no queda ninguna variación en todos los cuerpos participantes, el proceso se llama reversible. Prácticamente todos los procesos reales no cumplen la condición de reversibilidad, sin embargo muchos procesos de laboratorio se pueden efectuar de un modo esencialmente reversible.⁸

Como es de mucha importancia comprender perfectamente el significado de reversibilidad, estudiemos la vaporización de una sustancia pura, contenida en un cilindro; dotado de un émbolo sin peso y sin rozamiento sobre las paredes del cilindro; la figura 1-4 representa este proceso.

Inicialmente el sistema está en contacto con una fuente térmica cuya temperatura es exactamente igual a la temperatura de ebullición del líquido, de hecho, a esta temperatura la presión de vapor (P_1) es exactamente igual a la presión atmosférica (P); el sistema se encuentra en equilibrio, este estado se representa en el esquema (a).

8. Sear F.W. Termodinámica, 3, Editorial Reverté, S.A; 1958.

Si la temperatura de la fuente térmica se eleva en una cantidad infinitesimal dT , esquema (b), por efecto térmico la presión de vapor del líquido se incrementa en una cantidad infinitesimal dP , esquema (c); como la presión interna es infinitesimalmente mayor que la presión externa que soporta el pistón, éste es empujado hacia arriba, se aumenta el volumen del sistema en una cantidad dv (en la fig. 1-4 d, se ha exagerado el cambio de volumen dv por cuestión didáctica), simultáneamente se evapora el líquido y la presión del sistema vuelve a ser P_1 , exactamente igual a la presión externa. Las etapas b, c y d se repiten in finito número de veces hasta la vaporización total del líquido-estado (f).

El sistema se halla en todo momento fundamentalmente en estado de "cuasi" equilibrio. La vaporización se puede detener en cualquier instante del proceso disminuyendo la temperatura de la fuente térmica la cantidad infinitesimal dT . Se puede invertir el proceso hasta llegar al estado inicial (a) disminuye la temperatura de la fuente térmica del estado (f) en una cantidad infitesimal ($-dT$).

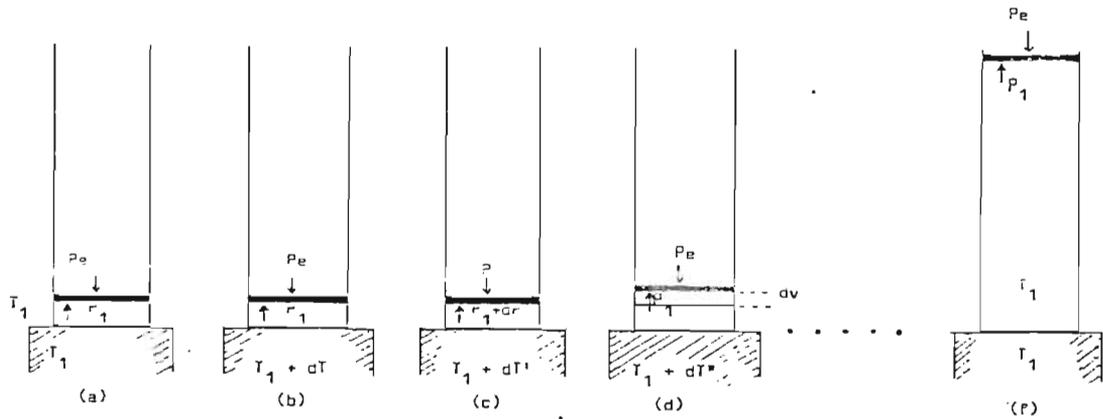


Fig. 1-4. Vaporización reversible de un líquido.

1.6 TEMPERATURA. TERMOMETRIA.

En la sección 1.3., se puso de manifiesto que las funciones de estado son de capital importancia en termodinámica. Algunas de estas funciones de estado, como presión y volumen, son magnitudes familiares que no requieren una explicación-especial. Sin embargo, la temperatura, aunque es una magnitud habitual tiene un origen conceptual más sutil.

Sabemos que en todos los cuerpos de la naturaleza se produce un movimiento constante de las partículas que los componen : se mueven las moléculas, se mueven los átomos en el interior de las moléculas, este movimiento es universal; el rasgo característico de este movimiento es su mayor o menor grado de desorden. Este movimiento de las partículas de los cuerpos se denomina MOVIMIENTO TÉRMICO.

Cuando el grado de movimiento térmico de un cuerpo es mayor

que el de otro cuerpo y se ponen en contacto (llamado contacto térmico) sus átomos chocarán entre sí y como resultado habrá transmisión de energía del primer cuerpo al segundo, la fuerza motriz⁹ que produce esa transferencia de energía es la temperatura, este paso de energía continúa hasta que no se establezca determinado estado denominado Equilibrio Térmico.

Empíricamente se ha encontrado que cuando un cuerpo A está por separado en equilibrio térmico con un cuerpo B y un cuerpo C estos últimos están también en equilibrio térmico entre sí. A esto se designa a veces como principio cero de la termodinámica y este es el fundamento de un termómetro.

Cualitativamente el concepto de temperatura se utiliza para caracterizar el grado de calentamiento o "frío" de los cuerpos, pero lo que interesa a la termodinámica es la caracterización cuantitativa de esta magnitud con el fin de medir la temperatura de los cuerpos y los cambios térmicos que se producen en los procesos físicos y químicos.

El problema entonces está en establecer una escala de temperatura para ello, primero, se selecciona una propiedad física adecuada de la materia que varíe en forma sencilla con el nivel térmi-

9. Hougen O.A., Watson K.M., Ragatz R.A., Principios de los procesos químicos,
Ed. Reverté S.A., 1954.

co de modo que a cada nivel corresponda un número de un conjunto arbitrario. Entre dichas propiedades podemos citar : la longitud de una columna líquida en un capilar de vidrio conectada a un depósito o bulbo. Fig. 1-5, (llamado termómetro* líquido); - la presión ejercida por los gases; la resistencia eléctrica de los sólidos. Además se seleccionan dos puntos fijos o puntos de referencia; se ha adoptado universalmente el punto de fusión del hielo a una atmósfera de presión y el punto normal de ebullición del agua. Según los valores que se asignan a estos puntos de referencia se obtienen diferentes escalas de temperatura. Por ejemplo la centígrada y la farhenheit.

Para medir la temperatura con un termómetro en la que se ha seleccionado una propiedad X de la sustancia termométrica, primero se calibra¹⁰ el termómetro para la temperatura de los dos puntos fijos ya mencionados y luego se mide la temperatura desconocida.

La temperatura t estará definida por la ecuación siguiente :

$$t = 100 \left[\frac{X - X_h}{X_v - X_h} \right] \quad 1-8$$

* Se llama termómetro a un instrumento de medida, el cual, para cada nivel térmico, marca un número que está relacionado funcionalmente con la temperatura verdadera.

10. Alonso, M., Acosta, V., Introducción a la Física I, 261., 15^B edición, Colombia, 1963.

donde X_h , X_v y X representan los valores de la propiedad medida en el punto de hielo, punto de vapor y temperatura desconocida - respectivamente.

Apliquemos esta idea de medir una temperatura desconocida usando un termómetro de mercurio (fig. 1-5)¹¹

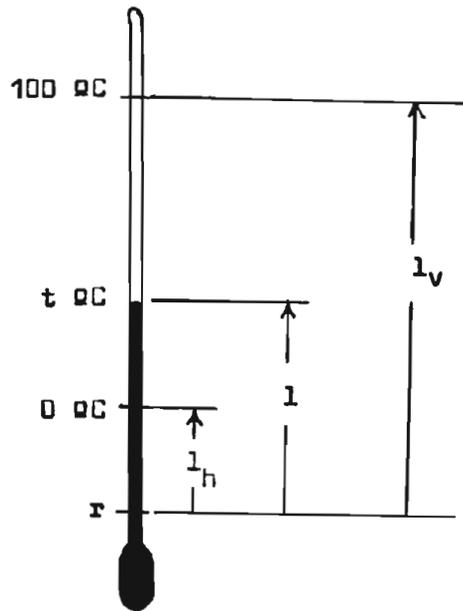


Fig. 1-5. Termómetro Líquido

11. Palacios, J., Termodinámica y Mecánica Estadística., 16, 17, Espasa - Calpe, S.A. Madrid. 1949.

En la Fig. 1-5, l_h , l_v y l representa la distancia de la columna de mercurio desde la marca arbitraria r , cuando el termómetro está en el punto de hielo, el punto de vapor y a la temperatura desconocida se encuentra así :

$$t = 100 \left[\frac{l - l_h}{l_v - l_h} \right] \quad 1-9$$

Esta ecuación define la temperatura del cuerpo en la escala centígrada de este termómetro. Observe que, si $l = l_v$, la temperatura del cuerpo mide $t = 100$ grados centígrados y si $l = l_h$, la temperatura $t = 00^\circ\text{C}$.

La graduación del termómetro se realiza dividiendo en cien partes iguales el intervalo entre l_h y l_v cada una de las cuales recibe el nombre de grado centígrado.

Supongamos que se usa un segundo termómetro utilizando agua como líquido termométrico; se gradúa el termómetro en la misma forma, señalando las cien partes en la longitud de la columna entre el punto de fusión y ebullición. Pongamos ahora los termómetros - de agua y de mercurio en un baño a 00° y aumentemos su temperatura lentamente. Cuando el termómetro de mercurio marca 40 , el de agua marca -0.360 , ésto se debe a que al aumentar la temperatura desde 00 hasta 40 en la escala del mercurio, el agua se contrae en vez de expanderse.¹²

12. Waser J. Termodinámica Química Elemental., 33, Editorial - Reverté, S.A., 1972.

En general ninguno de los termómetros líquidos se dilata uniformemente en la escala de temperatura determinada por el otro.

En la tabla 1-1 se comparan cinco clases de termómetros construidos de diferentes materiales utilizando propiedades diferentes, aún cuando han sido calibrados para dar la misma lectura correspondiente a los puntos de fusión y ebullición del agua sus lecturas se desvían entre sí para temperaturas intermedias.

Termómetro de Hidrógeno de volumen constante $t(P)$	Termómetro de aire de volumen constante $t(P)$	Termómetro resistencia de platino $t(R)$	Termo Par $t(f.e.m.)^*$	Termómetro de Hg $t(l)$
0	0	0	0	0
20	20.008	20.240	20.150	20.091
40	40.001	40.360	40.297	40.111
60	59.99	60.360	60.293	60.086
80	79.987	80.240	80.147	80.041
100	100	100	100	100

Tabla (1-1) Comparación de termómetros.

- * Dispositivo constituido por un par de alambres de metales diferentes con dos uniones cuya propiedad termoeléctrica es la fuerza electromotriz desarrollada por efecto de la temperatura.

De todo lo expuesto, no hay forma de decidir cual es la temperatura correcta de un cuerpo.

La clave de esta dificultad es haber definido la temperatura en función de las propiedades de un instrumento específico.

Es preciso entonces disponer de una escala normalizada de temperatura, con suficientes garantías para medir la temperatura verdadera de los cuerpos. Los resultados experimentales indican que, a bajas densidades todos los gases a volumen constante presentan una misma variación de la presión con la temperatura.

Los gases ideales responden de idéntica manera a una determinada variación de la temperatura; en base a esto se define la temperatura en función de las propiedades de los gases ideales. La temperatura es una magnitud que varía linealmente con la presión de un gas ideal que se mantiene a volumen constante. Esta afirmación se expresa así :

$$P = P_0 + P_0 \alpha t \quad 1 - 10$$

$$t = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{P - P_0}{P_0} \right) \quad 1 - 11$$

Siendo : t = la temperatura

P_0 = la presión del gas a cero grados en la escala centígrada.

$\frac{1}{\alpha}$ = constante para un gas ideal.

Para un gas real $1/\alpha$ depende del intervalo de presión a volumen constante.

La Fig 1-1 ilustra la variación de α con la presión para diferentes gases, pero que para la extrapolación a presión cero es una constante para todos los gases.

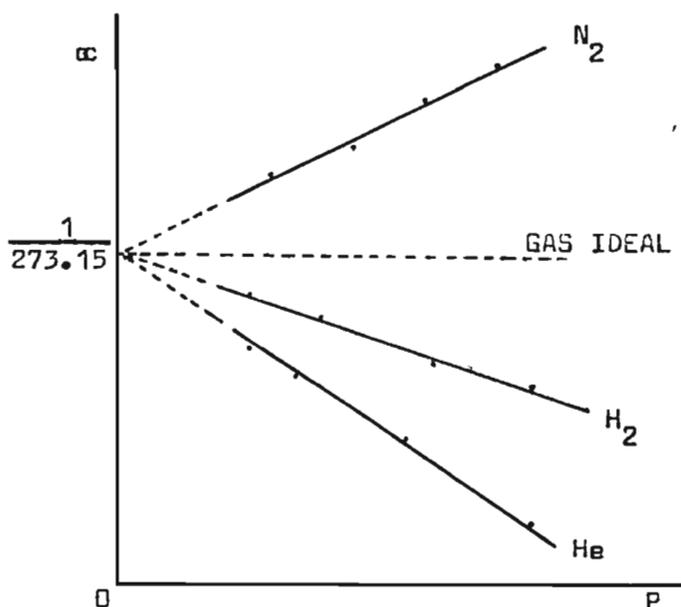


Fig. 1-6 Variación de α de algunos gases en función de la presión.

Cuando se relacionan dos presiones P_1 y P_2 correspondientes a sus temperaturas t_1 y t_2 se obtiene :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{1/\alpha + t_1}{1/\alpha + t_2} \quad 1 - 12$$

Esta ecuación indica que la temperatura se puede expresar en una forma más conveniente si se define una nueva escala mediante la ecuación :

$$T = 1/273.15 + t = 273.15 + t \quad 1 - 13$$

Con lo que resulta :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad 1 - 14$$

La magnitud T recibe el nombre de temperatura absoluta o Kelvin.

De lo ya discutido, se deduce que esta definición de temperatura depende también de las propiedades de un material determinado, el gas ideal. Sin embargo la termodinámica permite (con el auxilio de la segunda ley y que no se tratará de demostrar) definir la temperatura en una forma tal que resulta independiente de las propiedades del material, y la escala que resulta es idéntica a la definida mediante las propiedades del gas ideal. El hecho que la temperatura Kelvin o absoluta resulte independiente de las propiedades o estructura de cualquier cuerpo constituye la razón de su importancia en termodinámica.

Con la definición de esta escala de temperaturas absolutas se supera los valores negativos de temperatura que se miden en otras escalas, - por ejemplo en la centígrada.

La Ecuación 1-13 da la relación de estas dos escalas :

$$T = 273.15 + t.$$

Cuando : $t = 0^{\circ}\text{C}$ la temperatura absoluta de un cuerpo es
273.15 K.

Cuando : $t = - 273.15^{\circ}\text{C}$ la temperatura absoluta es 00K.

1.7 TRABAJO Y CALOR

En termodinámica el estudio de los cambios de energía que acompañan a las transformaciones físicas y químicas se centran en estos dos conceptos : calor y trabajo como formas de transferencia de energía de un cuerpo (sistema) a otro.- Se hace necesario entonces su definición.

Calor, se llama a la energía que pasa a través del límite de un sistema a otro debido a una diferencia de temperatura entre ambos; y solamente porque existe diferencia de temperaturas ocurre la manifestación de este tipo de energía. El calor antes de ser emitido es energía interna y después de ser absorbido vuelve a ser energía interna, de manera que un cuerpo nunca tiene calor, este es un fenómeno transitorio que solo tiene significado cuando existe diferencia de temperatura entre los límites de dos sistemas puestos en contacto térmico.

El calor siempre se transmite espontáneamente del sistema de temperatura más alta al de menor temperatura, o sea que fluye

ye de manera unidireccional. El símbolo que lo representa es q , la convención de signos se debe tener presente : cuando un cuerpo o sistema absorbe calor es una magnitud positiva (+); si el sistema pierde calor el signo es negativo (-). Las transformaciones o sistemas que no implican intercambio de calor se llaman adiabáticos.

TRABAJO. También al igual que el calor es de naturaleza transitoria y no puede acumularse en un sistema. Existe trabajo únicamente cuando entra o sale energía del sistema a través de su superficie (límite) debido a una diferencia en una propiedad intensiva, distinta de la temperatura, existente entre el sistema y sus alrededores.

Generalmente se define como la energía que atravieza el límite de un sistema, bajo la forma de una fuerza f que actúa a lo largo de un desplazamiento x , en la misma dirección de la fuerza; ésto es:

$$dw = f dx \qquad 1-15$$

donde : dw = cantidad infinitesimal de trabajo

dx = desplazamiento infinitesimal.

Hay diferentes formas de trabajo, entre las que están el gravitacional, eléctrico mecánico etc; interesa únicamente la forma de trabajo mecánico del tipo presión-volumen, llamado trabajo de expansión.

Encontremos la expresión adecuada para este tipo de trabajo.

Se tiene un gas encerrado en un cilindro de sección transversal, A , provisto de un pistón sin peso y sin rozamiento que soporta una fuerza total externa $f = PA$ (figura 1-7).

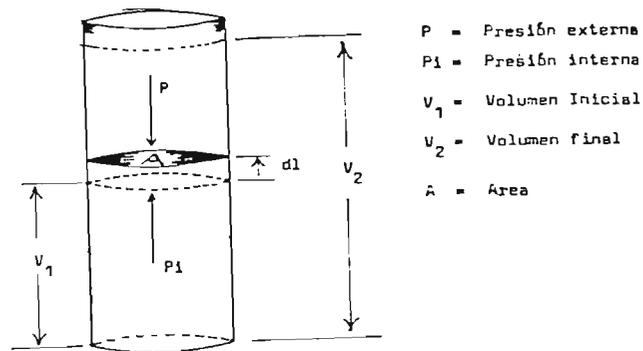


Fig. 1-7. Esquema para deducir la expresión del trabajo de expansión.

Si el pistón en un proceso se desplaza una distancia infinitesimal dl , el trabajo "elemental" realizado es :

$$dw = f dl = PA dl$$

pero área por altura es volumen, ($Adl = dv$).

Entonces :

$$dw = \int P dv \quad 1-16 a$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dv \quad 1-16 b$$

La ecuación (1-16) es la expresión general del trabajo de expansión, donde P es la presión externa o presión de oposición que causa la compresión o la que se opone a la expansión del sistema.

Es importante comprender que en la ecuación (1-16) el trabajo está definido por un proceso y no por un solo estado del sistema, de manera que para resolver la integral, es preciso conocer como varía la presión oponente P con V . Realmente esta relación entre P y V depende de la forma en que se realiza el proceso, es decir, que para procesos diferentes hay que esperar cantidades de trabajo diferentes. Esta aseveración se puede comprobar fácilmente observando la fig. 1-8, donde se presentan dos caminos que puede seguir el sistema para llegar del estado A al estado B.

En las dos situaciones (a) y (b), el trabajo definido por la ecuación (1-16) es igual al área bajo la curva. La figura 1-8 indica que esta área, y por consiguiente el trabajo depende de como el sistema pase de su estado inicial, A, a su estado final B. Ahora bien, en la sección (1-3), se ha dicho que la variación de cualquier función de estado es la misma, independiente del camino seguido por el sistema. Puesto que el trabajo carece de esta propiedad -

$w_a \rightarrow w_b$, no es una función de estado.

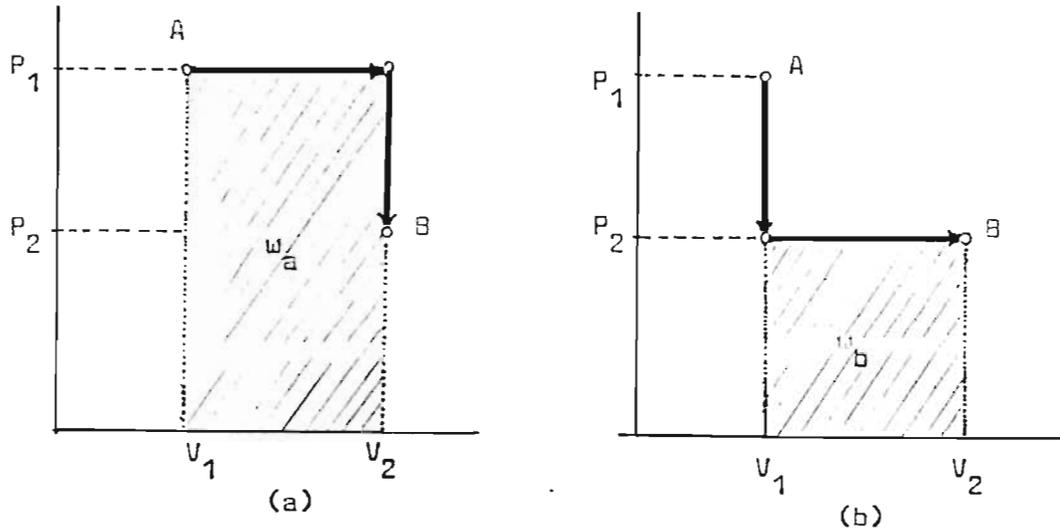


Fig. 1-8. Diagrama P-V. El trabajo no es una función de estado.

1.8 CAPACIDAD CALORIFICA.

El aumento de temperatura asociada con la absorción de calor de un mol de una sustancia pura homogénea es denominada capacidad calorífica molar. Matemáticamente se define :

$$C = q / \Delta T \quad 1-17$$

Donde : C = capacidad calorífica molar

q = calor absorbido

ΔT = cambio de temperatura asociado.

La magnitud análoga para un gramo de sustancia se denomina capacidad calorífica específica, conocida como calor específico.

$$c = q/m \Delta T \quad 1-18$$

Donde m = masa de la sustancia

Se deduce entonces que , la capacidad calorífica molar (C), es el calor específico (c) multiplicado por el peso molecular.

Las unidades en que se expresa C, son : $\text{cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$.

Es necesario señalar que la capacidad calorífica de una sustancia es función de la temperatura, así, para un mol de agua se necesitan 17.98 calorías para elevar su temperatura de 25 a 26°C y 18.12 cal, para llevarlo de 95 a 96 °C. Análogo resultado se obtiene con otras sustancias.¹⁴ Se deduce entonces que la capacidad calorífica definida en la ec. (1-17) es realmente un promedio de su valor en el intervalo de temperatura ΔT .

La capacidad calorífica molar (media) también depende de las condiciones bajo las que tienen lugar el aumento de temperatura. - Dos situaciones frecuentes son : el calentamiento a presión constante $\overline{C_p}$ y el calentamiento a volumen constante, $\overline{C_v}$; la barra superior indica un promedio del valor de C.

$$\overline{C_v} = \frac{q_v}{\Delta T} \quad (v=\text{cte}) \quad 1-18$$

$$\overline{C_p} = \frac{q_p}{\Delta T} \quad (p=\text{cte}) \quad 1-19$$

14. Chumacero A.R. Termodinámica fenomenológica en sistemas cerrados y abierto. 148-149; preedición; Editorial Trillas México, 1976.

Las capacidades caloríficas medias están ligadas a las verdaderas por las siguientes relaciones :

$$C_v = \frac{\partial q_v}{\partial t} = t_2 \xrightarrow{\text{lím}} t_1 \left[\frac{q_v}{t_2 - t_1} \right] \quad 1-20$$

$$C_p = \frac{\partial q_p}{\partial t} = t_2 \xrightarrow{\text{lím}} t_1 \left[\frac{q_p}{t_2 - t_1} \right] \quad 1-21$$

$$\text{lím } \overline{C_p} = t_2 \xrightarrow{\text{lím}} t_1 \left[\frac{q_p}{t_2 - t_1} \right]$$

Como ya se dijo, a diferentes temperaturas, es diferente el valor de la capacidad calorífica de una sustancia, ésto es, C , es función de la temperatura; esta dependencia no puede ser encontrada a base de las leyes de la termodinámica, ésta únicamente puede ser estudiada experimentalmente.

Ahora bien, la relación con que se expresa la capacidad que tiene un cuerpo de absorber calor a medida se eleva su temperatura en un intervalo bastante grande se abarca generalmente por series exponenciales empíricas del tipo :

$$C_p = a' + b'T + c'T^2 + \dots \quad 1-22 \text{ a}$$

$$C_p = a + b T + cT^{-2} \dots \quad 1-22 \text{ b}$$

Siendo a, b y c constantes características de cada sustancia.

Un método para encontrar el valor de estas constantes se describe a continuación .

Supongamos que experimentalmente se obtienen los siguientes resultados :

t °C	25	100	300	400	500	700	900
$\bar{C}_p \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	44.8	49.7	57.3	60.0	62.8	66.9	70.7

1. De estos valores se seleccionan tres puntos

$$t_1 = 25 \text{ °C} \quad \bar{C}_{p1} = 44.8$$

$$t_2 = 400 \text{ °C} \quad \bar{C}_{p2} = 60.8$$

$$t_3 = 900 \text{ °C} \quad \bar{C}_{p3} = 70.7$$

Aplicando la ecuación 1-22b (y puesto que es diferente el \bar{C}_p a diferente temperatura), las expresiones correspondientes son :

$$a + bT_1 + cT_1^{-2} = \bar{C}_{p1}$$

$$a + bT_2 + cT_2^{-2} = \bar{C}_{p2}$$

$$a + bT_3 + cT_3^{-2} = \bar{C}_{p2}$$

Sustituyendo valores se tiene :

$$I) a + 298(b) + 1.126 \times 10^{-5} (c) = 44.8$$

$$II) a + 673(b) + 2.208 \times 10^{-6} (c) = 60.8$$

$$III) a + 1173(b) + 7.268 \times 10^{-7} (c) = 70.7$$

Este sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas se resuelve de la siguiente manera :

$$\begin{array}{l}
 b = \begin{array}{|l} 1 \quad c_{p_1} \quad \Gamma_1^{-2} \\ 1 \quad c_{p_2} \quad \Gamma_2^{-2} \\ 1 \quad c_{p_3} \quad \Gamma_3^{-2} \end{array} \\
 \hline
 \begin{array}{|l} 1 \quad \Gamma_1 \quad \Gamma_1^{-2} \\ 1 \quad \Gamma_2 \quad \Gamma_2^{-2} \\ 1 \quad \Gamma_3 \quad \Gamma_3^{-2} \end{array} \\
 \hline
 \begin{array}{|l} 1 \quad \Gamma_1 \quad c_{p_1} \\ 1 \quad \Gamma_2 \quad c_{p_2} \\ 1 \quad \Gamma_3 \quad c_{p_3} \end{array} \\
 \hline
 c = \begin{array}{|l} 1 \quad \Gamma_1 \quad \Gamma_1^{-2} \\ 1 \quad \Gamma_2 \quad \Gamma_2^{-2} \\ 1 \quad \Gamma_3 \quad \Gamma_3^{-2} \end{array} \\
 \hline
 \end{array}
 = \frac{(\Gamma_3^{-2} - \Gamma_1^{-2}) c_{p_2} + (\Gamma_2^{-2} - \Gamma_3^{-2}) c_{p_1} + (\Gamma_1^{-2} - \Gamma_2^{-2}) \Gamma_2 + (\Gamma_2^{-2} - \Gamma_3^{-2}) \Gamma_1 + (\Gamma_1^{-2} - \Gamma_2^{-2}) c_{p_3}}{(\Gamma_3^{-2} - \Gamma_1^{-2}) \Gamma_2 + (\Gamma_2^{-2} - \Gamma_3^{-2}) \Gamma_1 + (\Gamma_1^{-2} - \Gamma_2^{-2}) \Gamma_3}$$

$$= \frac{(\Gamma_2 - \Gamma_1) c_{p_3} + (\Gamma_1 - \Gamma_3) c_{p_2} + (\Gamma_3 - \Gamma_2) c_{p_1}}{(\Gamma_3^{-2} - \Gamma_1^{-2}) \Gamma_2 + (\Gamma_2^{-2} - \Gamma_3^{-2}) \Gamma_1 + (\Gamma_1^{-2} - \Gamma_2^{-2}) \Gamma_3}$$

Sustituyendo valores :

$$b = \frac{- 6.404 \times 10^{-4} + 6.635 \times 10^{-5} + 6.4004 \times 10^{-4}}{- 7.0894 \times 10^{-3} + 4.414 \times 10^{-4} + 0.010619}$$

$$b = 16.6 \times 10^{-3}$$

de la misma manera

$$c = - 10.8 \times 10^5$$

Sustituyendo en la ecuación I, los valores encontrados de b y c, se tiene :

$$a + 298 (16.6 \times 10^{-3}) - 10.8 \times 10^5 (298)^{-2} = 44.8$$

$$a = 52.01$$

Por tanto la expresión de la capacidad calorífica en función de la temperatura absoluta se escribe.

$$\bar{C}_p(T) = 52.01 + 16.6 \times 10^{-3}T - 10.8 \times 10^5 T^{-2}$$

Esta ecuación, a la vez que reproduce los datos experimentales - puede también presentar el valor de \bar{C}_p a cualquier temperatura - en el rango de 298 - 1173 OK.

Es necesario aclarar el hecho de que haber tomado a priori la ex

presión $C_p = a + bT + cT^{-2}$ no significa que para cada caso sea ésta la dirección uniforme en la resolución del valor de los coeficientes.

La capacidad calorífica de una sustancia puede ser expresada por cualquiera de las ecuaciones 1-22, pero naturalmente los coeficientes en cada una son diferentes, así como es diferente su exactitud. Los coeficientes encontrados con las dos últimas son los más convenientes que los encontrados con la primera ecuación (1-22a), en la mayoría de los casos. Sin embargo todas estas ecuaciones no son adecuadas para temperaturas muy bajas ($T < 298 \text{ }^\circ\text{K}$).

1.8.1 CAPACIDAD CALORIFICA VERDADERA.

Supóngase ahora que, experimentalmente para un intervalo Δt , desde la temperatura superior t_2 hasta la temperatura inferior $t_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, para la relación :

$$\bar{C}_p = \frac{q_p}{t}$$

Se halla su relación empírica como función de la temperatura :

$$\bar{C}_p = a_1 + b_1 t + c_1 t^2$$

Donde :

$t =$ temperatura grado centígrado.

Para la obtención de la capacidad calorífica verdadera $C_p = f(t)$ a partir de \bar{C}_p , se utiliza la relación¹⁵ siguiente.

$$q_p = \int_0^t C_p dt = C_p t = (a_1 + b_1 t + c_1 t^2) t$$

$$q_p = a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3$$

Derivando esta expresión respecto a t , tenemos :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = C_p = a_1 + 2b_1 t + 3c_1 t^2$$

Pasando a temperaturas absolutas con :

$$t = T - 273.15$$

$$C_p = a_1 + 2b_1 - 2b_1 (273.15) + 3c_1 T^2 - 6c_1 \cdot (273.15)^2 + 3c_1 (273.15)^2$$

Uniendo los términos libres se obtiene una ecuación del tipo (1-18a)

$$C_p = a_1 - 2b_1(273.15) + 3c_1(273.15) T + 3c_1 T^2$$

$$C_p = a + bT + cT^2$$

15. Guerasimov V.A., Drevingv, Eriomin E., Curso de Química - Física, 53, 54, Edit. Mir, (1980)

En los últimos tiempos, los métodos de medición de las capacidades caloríficas se han desarrollado tanto, que es posible disminuir la magnitud experimental Δt hasta unos centésimos de grado (0,01 °C) y en el momento actual, se toman como verdaderas las capacidades caloríficas, medidas en ese intervalo de temperaturas para una temperatura dada. .

CAPITULO SEGUNDO

CAPITULO SEGUNDO

2. PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.

2.1 INTRODUCCION. El concepto de variables de estado ha sido estudiada en el capítulo anterior. La presión, la temperatura, energía interna y entalpía son funciones de estado (cantidades que dependen solamente del estado del sistema y no de como se llegó a él). Estas propiedades las estudia la primera ley la cual junto con las otras dos Leyes (Cap 4) constituyen los simientos de la termodinámica clásica.

EL CALOR Y EL TRABAJO no son funciones de estado porque estas cantidades dependen del camino o trayectoria seguida por el sistema al sufrir una transformación.

2.2 EQUIVALENCIA DEL CALOR Y TRABAJO.

La relación de equivalencia entre el calor y el trabajo - en sus transformaciones mutuas fue establecida por Joule (1842-1867), demostró además que ese equivalente es realmente una constante. El experimento típico de Joule - consiste en lo siguiente¹:

Un peso cae desde una determinada altura haciendo girar-

1. Alonso M., Acosta V., Introducción a la Física I, 323, 15 edición, Colombia 1967.

una mezcladora sumergida en agua contenida en un calorímetro adiabático. La rotación de las paletas de la mezcladora (Trabajo mecánico) provoca el calentamiento del agua del calorímetro : la correspondiente elevación de temperatura es registrada cuantitativamente. Como el sistema está aislado térmicamente el proceso es adiabático.

Investigando otras formas de trabajo para conseguir el mismo ascenso de temperatura el resultado de Joule fue :

La cantidad de trabajo es el mismo, es constante, dentro de los límites del error de los experimentos.

Las unidades que usualmente se empleaban para relacionar la equivalencia entre el Calor y el Trabajo se referían a la caloría o con más precisión, la caloría termoquímica que se definía igual a 4.184 Joule de trabajo. De esa manera la equivalencia era :

$$\begin{array}{rcl} \text{Calor} & & \text{Trabajo} \\ 1 \text{ cal} & = & 4.184 \text{ Joule} \end{array}$$

Ahora, por acuerdo internacional, tanto el calor y el trabajo están referidos a una sola unidad de energía : El Joule.

$$\begin{array}{rcl} \text{Calor} & & \text{Trabajo} \\ 1 \text{ Julio} & = & 1 \text{ Julio} \end{array}$$

2.3 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Joule en donde para una misma cantidad de trabajo, ejecutado sobre el sistema en condición adiabática, el cambio de estado del sistema fue el mismo independientemente del camino seguido; vale decir, del tipo de trabajo ejecutado y, a partir de la definición de energía interna (sec.1.4.1) y de la ecuación (1- 6), como el sistema pasa adiabáticamente de un estado (A) de menor a otro estado (B) de mayor energía, podemos escribir.

$$\Delta E = E_B - E_A = - W \text{ adiabático} \quad 2-1$$

El signo que antecede a W , se justifica ya que anteriormente se ha establecido que, la cantidad de trabajo ejecutado sobre un sistema es negativo; al sustituir entonces W por esa cantidad negativa resulta el incremento de energía del agua.

Los experimentos de Joule fueron hechos adiabáticamente, es decir, en sistema térmicamente aislado; pero el mismo cambio de estado del agua puede efectuarse de otras maneras diferentes a las formas de trabajo, por ejemplo :

Si al sistema en estudio se introduce un objeto que tenga temperatura más alta, al hacer esto fluye calor hacia el

agua elevando su temperatura, de esta forma no se realiza trabajo; en consecuencia el incremento de energía interna del agua será - igual al calor que absorbe;

$$\Delta E = E_B - E_A = q \quad 2-2$$

De la ecuación 2-2 es evidente que el calor absorbido por un sistema cerrado en un proceso en el cual no se efectúa trabajo será - igual al aumento en energía interna del sistema.

El cambio de estado del sistema que estamos considerando también es posible, haciendo ambas cosas simultáneamente, es decir, agitar el agua y al mismo tiempo por diferencia de temperatura hacer - fluir calor al sistema.

Es claro que en este caso el incremento de energía estará determinado por ambas formas de energía; por la cantidad de trabajo y por la cantidad de calor;

$$\Delta E = q - w \quad 2-3a$$

o en forma diferencial :

$$dE = dq - dw \quad 2-3b$$

La ecuación 2-3 es la forma general de expresar la primera ley, la que relaciona los cambios de energía con el calor y el trabajo - aplicada a sistemas cerrados y se refiere solo a variaciones de -

energía y no a la energía interna absoluta de un sistema, esta - queda sin definir en termodinámica.

Como la energía interna es una propiedad de la materia, como consecuencia lógica se deduce que siempre que un sistema incrementa su energía aparece en otro sistema la correspondiente disminu - ción de energía. Esto que es el principio de conservación de - la energía: " La energía no se crea ni se destruye, únicamente - se transforma", constituye la esencia de la primera ley de termo - dinámica.

Este principio elimina la posibilidad de construir una máquina de movimiento perpetuo. O sea que, si una máquina realiza un proce - so cíclico, $\Delta E = 0$, entonces, $q = w$, es decir, la máquina no pue - de producir una cantidad de trabajo mayor que la correspondiente - cantidad de energía consumida.

En la ecuación 2-3 b, dE representa un cambio infinitesimal de ener - gía interna, mientras que dq y dw indican cantidades infinitesi - males de calor y de trabajo. La razón de esta distinción es por - que la energía interna es una función de estado, entonces dE es - una diferencial exacta, su integración depende solamente de los - estados inicial y final del sistema. En cambio dq y dw no re - presentan cambio en el estado del sistema porque no son funciones de estado, estas cantidades dependen del camino seguido por el - sistema y solamente representan calor transferido o trabajo rea - lizado.

Aplicamos la primera ley a los procesos representados en la Fig. 2-1, donde se puede observar que en cada uno, el sistema del estado A pasa a un mismo estado B.

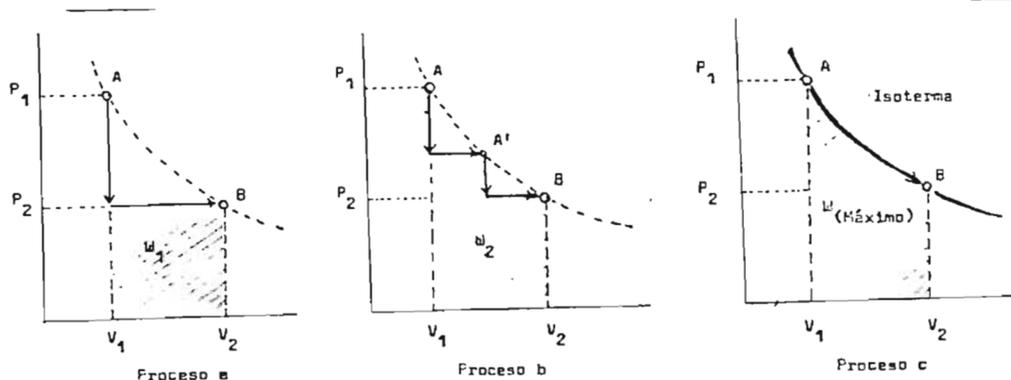


Fig. 2-1. Diferentes caminos para un sistema ideal al pasar del estado A a un mismo estado B.

En los tres procesos la primera Ley se expresa :

$$E_B - E_A = \Delta E_1 = q_1 - w_1 \quad \text{Proceso a}$$

$$E_B - E_A = \Delta E_2 = q_2 - w_2 \quad \text{Proceso b}$$

$$E_B - E_A = \Delta E_3 = q_3 - w_3 \quad \text{Proceso c}$$

Puesto que la energía interna es una función de estado, entonces el cambio de energía interna es la misma para los tres procesos :

$$\Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3$$

De la fig 2-1 se observa que la relación de trabajo en las transformaciones a, b y c es :

$$w_1 < w_2 < w_3$$

Esto significa que para que exista balance de energía se debe cumplir la relación :

$$q_1 < q_2 < q_3$$

Se confirma entonces que el calor y el trabajo dependen del camino seguido por el sistema.

Aún más, el proceso c de la fig. 2-1 es la representación esquemática de un proceso isotérmico reversible de expansión donde se efectúa trabajo máximo. Se hace evidente también que el calor involucrado en un proceso reversible es mayor que en uno irreversible.

2.3.1 LA CAPACIDAD CALORIFICA Y LA PRIMERA LEY.

La primera ley, ecuación 2-3, define solo variación de energía interna y no dice nada de la energía que posee un sistema, ésta queda sin definir en termodinámica. Sin embargo la energía depende del estado termodinámico del sistema.

Para un sistema cerrado y químicamente inerte, por ejemplo un gas, su estado termodinámico queda completamente definido con dos de sus tres parámetros de estado (P, T y V) y cualquier propiedad del sistema puede ser encontrada. Por tanto, dos parámetros, son suficientes para definir su energía interna. Por conveniencia definámosla así :

$$E = f (T, V)$$

Si este sistema sufre un proceso y cambian la temperatura y el volumen, el cambio de energía interna se establece por la expresión diferencial :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad 2-4$$

Esta ecuación presenta dos derivadas parciales.

Para la identificación física de la primera parcial, es decir,

$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$, es necesario referirse al experimento de Gay Lussac-Joule, Fig. 2-2.

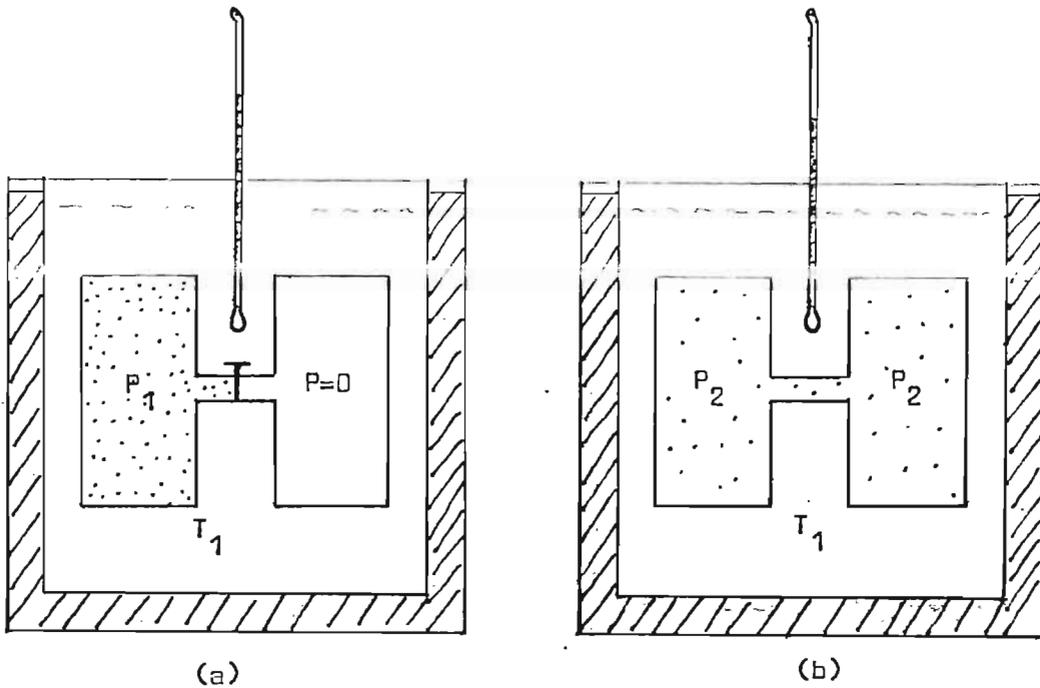


Fig. 2-2. Experimento de Gay Lussac - Joule. Expansión de un gas al vacío.

Dos compartimientos comunicados entre sí por una llave de paso es tán sumergidos en un recipiente con agua, térmicamente aislado. La temperatura del agua se registra con un termómetro; en uno de los compartimientos hay gas a 22 atm y en el otro, vacío, ($P=0$), Fig. 2-2a; cuando se abre la llave, el gas ocupa el volumen disponible y la presión se hace uniforme en los dos compartimientos, Fig. 2-2b; de una manera independiente los dos científicos observaron que la temperatura en la masa de agua no se modificó. Concluyeron que el calor de expansión del gas es cero ($q=0$), también dado que el gas se expande contra una presión de oposición cero ,

el trabajo (w) es cero. En consecuencia de acuerdo con la primera ley $\Delta E = 0$; es decir, la energía interna del gas no cambia en un cambio de volumen, podemos escribir entonces :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad 2-5$$

Sin embargo en mediciones más precisas se han observado pequeños cambios de temperatura²; aún así conviene afirmar que la $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ es muy pequeña en los gases y se puede considerar cero bajo condiciones en las que el gas se comporta como ideal.

Ahora estudiemos la segunda parcial $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$, que físicamente significa el cambio de energía producido en el gas debido al cambio de temperatura a volumen constante. El análisis puede realizarse partiendo de la primera ley.

$$dE = dq - dw$$

Si el trabajo reversible es exclusivamente de expansión.

$$dE = dq - PdV \quad 2-6$$

Pero la condición es a volumen constante. $PdV = 0$

$$dE = dq_v \quad 2-7$$

2. Barrow, G.M., Química Física, 131, editorial Reverté, S.A., 1975.

Entonces la ecuación 2-4 se reduce a :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad 2-8$$

Combinando la 2-8 y 2-7 se obtiene :

$$\frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad 2-9$$

Como dq_V/dT es la capacidad calorífica a volumen constante, la -
parcial $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ queda identificada con C_V así :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad 2-10$$

Con esta última relación y la 2-5 se concluye: que la energía in-
terna de los gases que se comportan idealmente es independiente -
del volumen y depende únicamente de la temperatura.

2.3.2 LA ENTALPIA. PROCESOS A PRESION CONSTANTE

La ecuación de la primera ley para los procesos donde so-
lo se efectúa trabajo de expansión toma la siguiente for-
ma :

$$dE = dq - PdV$$

Si el proceso transcurre a presión constante como en la-

mayoría de los procesos físicos y químicos, entonces al integrar:

$$E_2 - E_1 = q_p - P(V_2 - V_1) \quad 2-11$$

6

$$q_p = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad 2-12$$

La ecuación 2-12 se aplica tanto para proceso reversible como irreversible, porque para los dos procesos cuando se va del estado inicial 1 a otro final 2, la presión oponente es la misma; entonces, si el proceso es reversible, la presión externa es en todo momento aproximadamente igual a la del gas. Si el proceso es irreversible, al final de éste y después que se ha establecido el equilibrio, la presión opuesta es igual a la del gas. - En consecuencia para todo proceso en un sistema cerrado realizado a presión constante, la expresión $E + PV$, depende del estado en que se encuentra el sistema y no de su historia anterior, es por lo tanto una función de estado, es una propiedad de la materia y se denomina Entalpía (H).

$$H = E + PV \quad 2-13$$

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad 2-14 a$$

En forma diferencial :

$$d q_p = dH \quad 2-14 b$$

De la ecuación 2-14 se ve que el calor absorbido o desprendido a presión constante (condición necesaria) es igual al cambio de entalpía (ΔH) si el único trabajo involucrado es el de presión-volumen.

Ahora bien, como para un sistema cerrado cualquier función de estado puede encontrarse como función de dos variables de estado. Si la temperatura y la presión se escogen como parámetros de estado - para definir la entalpía :

$$H = f(T,P)$$

cuando el sistema gaseoso sufre un proceso y cambia su temperatura y presión, entonces :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad 2-16$$

Dado que $dH = dq_p$, y, a la vista de la ecuación 1-21, la primera parcial se identifica con la capacidad calorífica a presión constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dq_p}{dT}\right) = C_p \quad 2-17$$

$$dH = C_p dT \quad 2-18$$

Para la segunda parcial $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$, de la ecuación 2-16 su identificación se realiza al estudiar el experimento de Joule - Thompson.

Este consiste en un dispositivo, (fig. 2-3) que permite que la presión P_1 de un gas se pueda reducir a una presión P_2 dejándolo pasar a través de un tabique poroso.

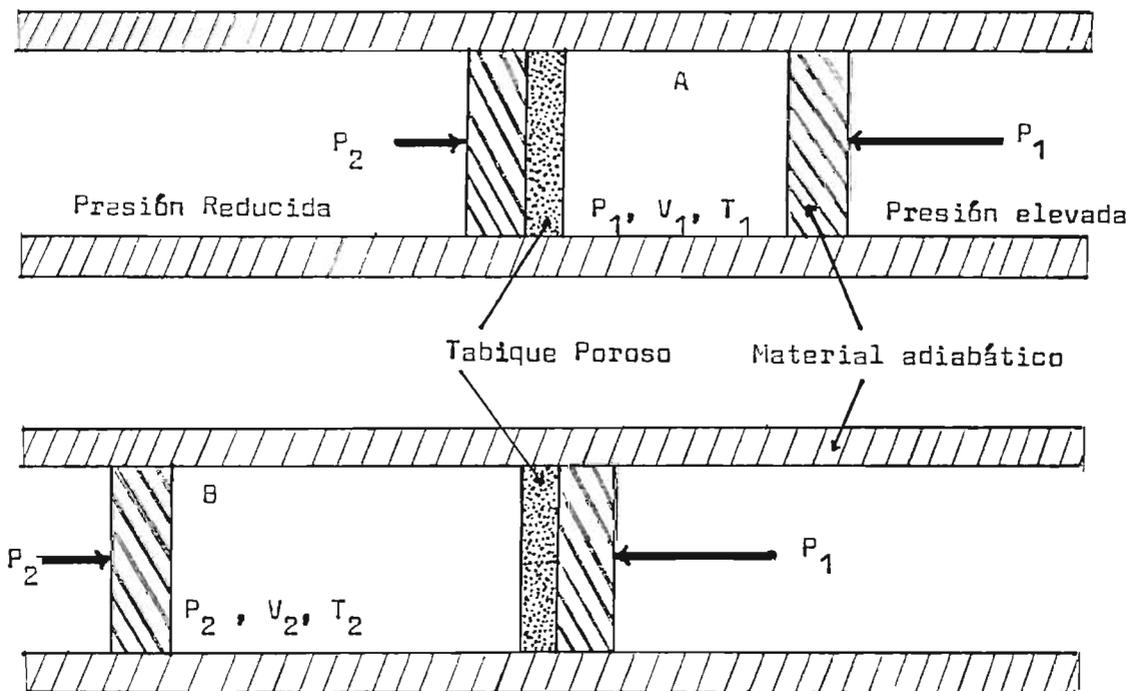


Fig. 2-3. Experimento de Joule - Thompson.

El sistema termicamente aislado no gana ni pierde calor ($q = 0$).

Las medidas consisten en conocer la presión y la temperatura a cada lado de la membrana.

La interpretación del experimento es así :

El trabajo hecho por el pistón sobre el gas en el compartimiento A es :

$$w_1 = P_1 \int_{V_1=V_1}^{V=0} dV = -P_1 V_1$$

Mientras en el compartimiento B, el trabajo que el gas realiza sobre el segundo pistón es :

$$w_2 = P_2 \int_{V=0}^{V=V_2} dV = P_2 V_2$$

El trabajo total desarrollado en el sistema es la suma de ambos-

trabajos :

$$w = w_1 + w_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

Como el sistema es adiabático ;

$$\Delta E = -w$$

Entonces ,

$$E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$E_2 + P_2 V_2 = P_1 V_1 + E_1$$

$$H_2 = H_1$$

δ

$$H_2 - H_1 = \Delta H = 0$$

Este resultado indica que en el proceso la diferencial total de entalpía no cambia y la ecuación 2-16 se puede escribir :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad 2-19$$

Sustituyendo la 2-17 en la 2-19 se tiene :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = - C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad 2-20$$

La parcial $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ se conoce como el coeficiente de Joule Thompson, (μ), que es la magnitud que se evalúa con la expansión a través del tabique poroso.

Para un gas que se comporta idealmente, $\mu = 0$, entonces la 2-20 queda :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad 2-21$$

La conclusión es : el cambio de entalpía para un gas que se comporta idealmente es independiente de la presión.

Para un gas real el coeficiente de Joule Thompson es diferente de cero. El resultado observable generalmente es el enfriamiento del gas en la expansión a temperatura ambiente. Sin embargo a temperaturas elevadas se calientan¹. De todo lo discutido hasta aquí ya se dispone de una descripción completa de H, que se ha logrado obtener analíticamente con la expresión de la diferencial total la que se puede formular ahora como :

$$dH = (\mu C_p) dP + C_p dT \quad 2-22$$

1. Barrow G.M., Química Física, 134 Editorial Reverté, S.A., 1975.

Para un gas ideal, puesto que $\mu = 0$, la 2-22 queda :

$$dH = C_p \, dT \quad 2-23$$

El cambio de entalpía para un gas que se comporta idealmente sólo depende de la temperatura.

Con las ecuaciones 2-10 y 2-23

$$dE = C_v \, dT \quad 2-10$$

$$dH = C_p \, dT \quad 2-23$$

Se pueden calcular las cantidades de calor necesarios para elevar la temperatura de "n" moles de una sustancia.

Si se mantiene constante el volumen la cantidad de calor sería igual a la variación de energía interna de la sustancia.

$$\Delta E = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \, dT \quad 2-24$$

y a presión constante ;

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad 2-25$$

Si el intervalo de temperaturas es grande y puesto C_p y C_v son funciones de T , es preciso conocer su forma funcional para poder integrar.

Por ejemplo, si $C_p(t) = a + bT + cT^2$, esta expresión se sustituye en la ecuación 2-25 y su resolución es :

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$\Delta H = n \left[aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{3} T^3 \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3) \right]$$

Si es del tipo $C_p(T) = a' + b' + c'T^{-2}$

La resolución de la ecuación 2-25 es :

$$\Delta H = n \left[a' T + \frac{b'}{2} T^2 - \frac{c'}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = n \left[a' (T_2 - T_1) + \frac{b'}{2} (T_2^2 - T_1^2) - c' (1/T_2 - 1/T_1) \right]$$

Si se supone que los valores de las constantes b y c de $C_p(T)$, dan valores pequeños como sucede a temperaturas cercanas a la ambiente, es decir $C_p \approx a$, este se puede considerar constante e independiente de la temperatura entonces : las 2-24 y 2-25 quedan :

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1) \quad 2-26$$

$$\Delta E = n C_v (T_2 - T_1) \quad 2-27$$

Por último se debe tener presente que, para sólidos y líquidos C_p y C_v prácticamente son iguales, entonces ΔE se puede considerar igual a ΔH ; pero en el caso de gases hay una diferencia considerable.

Para un gas que se comporta idealmente la relación entre los dos es muy sencilla : $C_p = C_v + R$. Esta ecuación se obtiene combinando la definición de entalpía con las de C_p y C_v así :

$$H = E + Pv$$

derivando y dividiendo por dT entonces :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

Como $PV = RT$, de aquí que :

$$C_p = C_v + R \quad 2-28$$

La ecuación 2-28 permite la conversión de C_v a C_p o viceversa y es válido para todos los gases. Para gases ideales mono atómicos $C_p = 5/2 R$ y para diatómicos $C_p = 7/2 R$.

2.4 PROCESOS DE EXPANSION EN SISTEMAS GASEOSOS.

TRABAJO P-V.

Aunque nuestro objetivo consiste en estudiar como se aplica - la termodinámica a problemas químicos, resulta conveniente, para una mejor comprensión de los principios termodinámicos- considerar algunos procesos de expansión.

Un sistema para realizar trabajo de expansión debe necesariamente interactuar con sus alrededores, hay diferentes procesos por medio de los cuales se da esta interacción, y en todos ellos la cantidad de trabajo se determina haciendo una gráfica presión (P) contra volumen (V).

Midiendo el área bajo la curva obtenida se conoce el valor - del trabajo. Diferentes métodos se usan para calcular esta área, pero en todos se requiere de datos experimentales. Aún así, el cálculo de la cantidad de trabajo es posible por la integración matemática de la ecuación 1-16 para los casos cuando el proceso es reversible.

2.4.1 EXPANSION A PRESION CONSTANTE (PROCESO ISOBARICO)

Un ejemplo es el de un mol de gas calentado a presión de - oposición constante. El comportamiento del gas durante la expansión corresponde a la etapa "a" en la fig. (2-4).

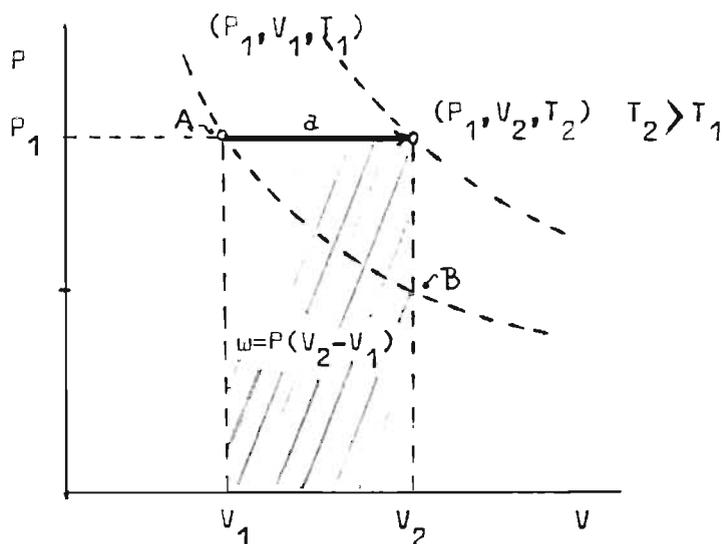


Fig. 2-4 Expansión a presión constante.

El trabajo realizado por el gas es :

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P (V_2 - V_1)$$

Como $V_2 > V_1$, el trabajo es positivo. El sistema realiza trabajo sobre los alrededores.

Puesto el sistema está a presión constante durante la expansión, su cambio de entalpía se calcula con la ecuación 2-25

$$q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p(T_2 - T_1)$$

La integración supone que C_p es independiente de la temperatura.

Dado que hubo calentamiento, $T_2 > T_1$, el calor q , es positivo; se incrementa la entalpía del sistema.

Para el cálculo de ΔE se aplica la primera ley ;

$$\Delta E = q - w = C_p(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$$

Aplicando la ecuación de estado $PV = RT$ y la relación $C_p = C_v + R$, se puede demostrar fácilmente que :

$$\Delta E = C_v (T_2 - T_1)$$

Como $T_2 > T_1$, ΔE es positivo, la energía interna del sistema se incrementa.

2.4.2 PROCESO A VOLUMEN CONSTANTE.

Consideremos ahora que el sistema en el estado (P_1, V_2, T_2) sufre un cambio hasta el estado (P_2, V_2, T_1) .

Este proceso está representado en la etapa b de la figura (2-5).

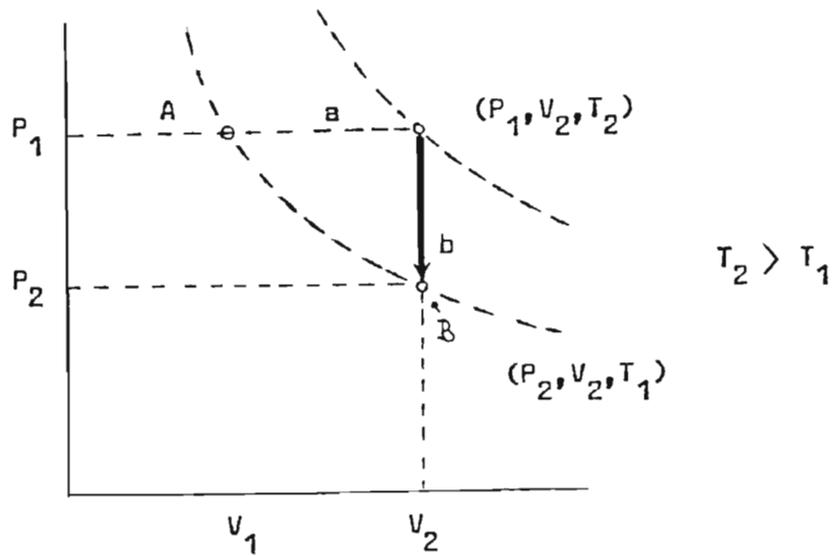


Fig. 2-5. Enfriamiento de un gas a volumen constante.

Como se puede ver, el cambio de estado del sistema a volumen constante se realiza disminuyendo la temperatura y la presión interna del gas. Esto se puede lograr mediante dos mecanismos simultáneos, sustrayendo calor al sistema y disminuyendo la presión de oposición $P = P_{\text{gas}}$ y la temperatura de los alrededores $T = T_{\text{gas}}$.

Aplicando la primera Ley al proceso $\Delta E = q - w$.

Como el volumen no cambia $w = 0$, la expresión se reduce a,

$$\Delta E = q$$

Puesto que el proceso transcurre a volumen constante :

$$\Delta E = q_v = \int_{T_2}^{T_1} C_v dT = C_v(T_1 - T_2)$$

Como $T_2 > T_1$, el calor fluye a los alrededores la energía interna del gas disminuye en una cantidad igual al calor perdido.

¿Cuál es el cambio de entalpía para este proceso ?

$$\Delta H = \Delta E + V (\Delta P)$$

$$= \Delta E + VP_2 - VP_1$$

Como el sistema es un gas ideal $PV=RT$, sustituyendo y transformando se obtiene :

$$\Delta H = (C_v + R) (T_1 - T_2) = C_p(T_1 - T_2)$$

Se vuelve a demostrar que el cambio de entalpía para un gas ideal es función de la temperatura.

2.4.3

PROCESO ISOTERMICO DE EXPANSION

En este tipo de procesos la temperatura debe permanecer constante en el sistema. Esta condición se obtiene colocando el sistema en un termostato o fuente térmica con el que el sistema puede obtener calor o hacia el cual puede ceder calor con el objeto de mantener constante la temperatura durante el proceso.

El camino que sigue el sistema al pasar del estado A hasta el B a través de las etapas a y b (los dos procesos ya estudiados), es solamente uno de los infinitos caminos que unen a estos dos estados. -

Otra alternativa evidente es proceder isotérmicamente obligando al sistema a mantener su temperatura constante durante la expansión. Este proceso corresponde a la etapa c de la figura. (2-6).

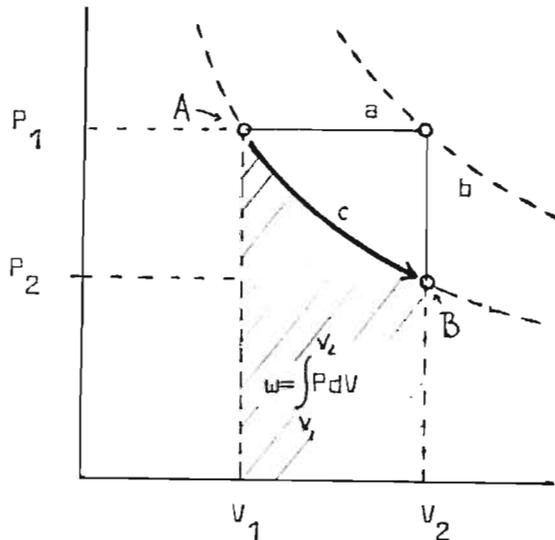


Fig. 2-6 Expansión Isotérmica Reversible de un Gas Ideal.

Dado que el proceso es isotérmico y puesto que el cambio de energía interna de un gas que se comporta idealmente solo es función de la temperatura, $\Delta E = 0$, entonces ; la primera ley queda :

$$q = w$$

Como el trabajo únicamente es de expansión ;

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dv$$

Para realizar la integración hay que conocer la forma que varía la presión con el volumen, si el proceso se realiza reversiblemente. En ese caso la presión de oposición $P = P_{\text{gas}}$. Aplicando la ecuación de los gases ideales. $P_{\text{gas}} = \frac{RT}{V}$

$$w = n \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dv}{V} = n RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Puesto que $V_2 > V_1$, w es positivo y como $w = q$, también el calor es positivo lo cual indica que se comunica calor al gas.

De acuerdo con la interpretación grafica de la integración, el trabajo realizado por el sistema viene dado por el área situada bajo la curva isotérmica C entre los volúmenes V_1 y V_2 .

¿Cuál es el cambio de entalpía en este proceso isotérmico reversible en donde $\Delta E = 0$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

pero $PV = RT = \text{constante}$

entonces $\Delta H = 0$

1.4.2

EXPANSION ADIABATICA

Se estudió el proceso de expansión de un gas en el vacío (sección 2.3.1.). En este tipo de expansión el gas no efectúa trabajo y la temperatura se mantiene constante, es decir que la energía E_1 del gas antes de la expansión es igual a la energía E_2 después del proceso, entonces $q = 0$.

El proceso de expansión denominado ADIABATICO se diferencia mucho. Para realizar esta transformación es característico que el gas permanezca todo el tiempo bajo una presión exterior igual a la del propio gas. Otra condición del carácter adiabático consiste en que durante todo el proceso el gas permanece aislado térmicamente del medio ambiente, es decir no cede ni adquiere calor de ninguna parte.

La ecuación general para esta transformación se obtiene si en la ecuación de la primera ley se coloca la cantidad de calor igual a cero ($dq = 0$), de esta manera una variación infinita del estado del sistema se caracteriza por la ecuación :

$$dE = - dw$$

Para un gas ideal, la energía interna es función únicamente de la temperatura; si el gas en consideración se comporta de esta manera y, recordando que $dE = nC_v dT$, se puede escribir :

$$dw = -n C_v dT$$

Conociendo la temperatura final e inicial del sistema y si para este rango de temperaturas C_v permanece constante, fácilmente se puede calcular el trabajo realizado por el gas en la expansión :

$$w = - n C_v (T_2 - T_1) \quad 2-29$$

Es obvio que el trabajo lo realiza el gas a expensas de su energía interna por lo que hay enfriamiento en el proceso y $T_1 > T_2$, el trabajo por tanto es una magnitud positiva.

Si en el proceso de cálculo del trabajo, una de las temperaturas - T_1 ó T_2 se desconoce, entonces es necesario conocer como es la relación de ésta con las otras variables de estado P y V , para este tipo de transformación.

Si el sistema sólo realiza trabajo de expansión, $dw = PdV$, entonces la ecuación 2-29 queda,

$$PdV = - n C_v dT$$

Como el proceso es reversible $P = P_{gas} = nRT/V$, sustituyendo y transformando se obtiene :

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0$$

Suponiendo nuevamente que, C_v es constante, la relación se puede -

escribir en la forma :

$$d\left(\ln T + \frac{R}{C_v} \ln V\right) = 0$$

Integrando se obtiene :

$$\ln T + \frac{R}{C_v} \ln V = \text{Cte.}$$

después de potenciar :

$$TV^{R/C_v} = \text{cte.}$$

Por último, recordando que $C_p - C_v = R$ la igualdad en forma definitiva queda :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte.}$$

2-30 a

donde $\gamma = C_p/C_v$

La ecuación 2-30 a, nos dice que en el proceso adiabático la temperatura y el volumen de un gas ideal varía de tal manera que el producto $TV^{\gamma-1}$ permanece constante, entonces para un estado inicial y otro final :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

2-30 b

Como en la expansión $v_2 > v_1$ y considerando que siempre $\gamma > 1$, es decir, $\gamma - 1 > 0$, entonces $v_2^{\gamma-1} > v_1^{\gamma-1}$.

Para que se mantenga la igualdad de la ecuación 2-30 b, T_2 debe ser menor que T_1 , por tanto la expansión adiabática va acompañada de un enfriamiento.

Combinando la ecuación 2-30 con la fórmula $PV = RT$ se obtiene la relación que enlaza la presión con el volumen.

$$PV^\gamma = \text{cte.} \quad (\text{adiabática}) \quad 2-31 \text{ a}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad 2-31 \text{ b}$$

El gráfico de la expansión adiabática en un diagrama P-V se presenta en la Fig. 2-8 en ella se hace la comparación de la tendencia adiabática con la que sigue la isoterma, para un sistema que parte del mismo estado inicial.

Como se puede observar, en la expansión adiabática la presión - disminuye con mayor rapidez que en la expansión isotérmica, esto se debe a que la presión es inversamente proporcional a V^γ , - donde $\gamma > 1$; mientras que en la expansión isotérmica la presión disminuye en relación a la primera potencia del volumen por esa razón la adiabática tiene mayor pendiente que la isoterma. El resultado evidente es : El trabajo realizado por un gas ideal - es mayor en la expansión isotérmica que en la expansión adiabática para un cambio igual de volumen partiendo de un mismo estado-termodinámico.

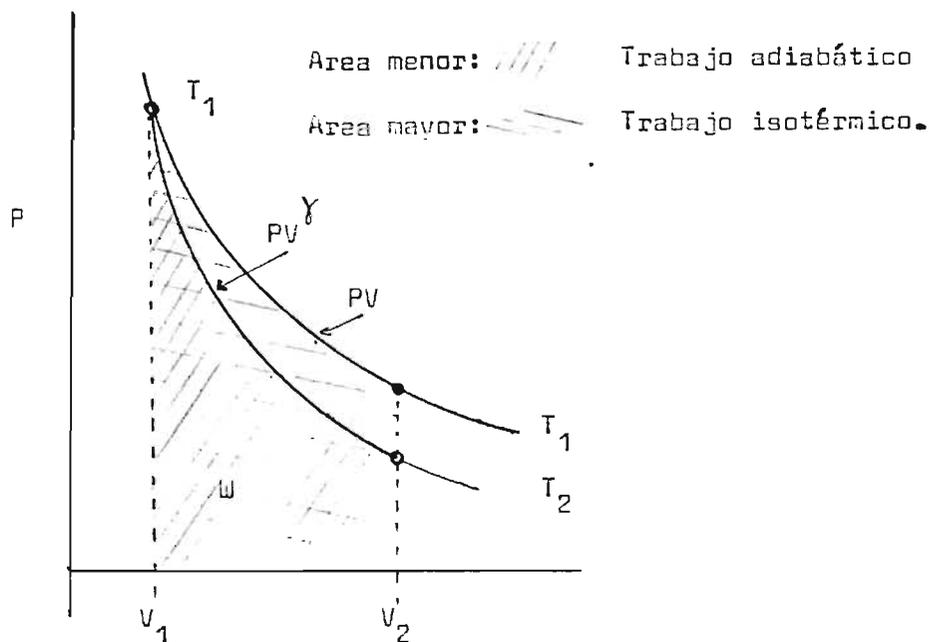


Fig. 2-7 Gráfico P-V. Comparación de la expansión adiabática con la isotérmica.

PROBLEMAS Y PREGUNTAS

1. Un mol de gas ideal se expande reversiblemente, esto, es contra una presión opuesta que es siempre infinitamente menor - que la presión que ejerce el gas, desde una presión inicial de 5 atm a una presión final de 1 atm, mientras la temperatura permanece constante a 25 °C.
 - a- ¿Cuál es el trabajo desarrollado por el gas?
 - b- ¿Cuál es la variación de E y H en este proceso ?
 - c- ¿Cuánto calor ha necesitado absorber el gas ?

2. Un mol de gas ideal se expande contra un pistón que soporta la presión de 1.0 atm. La presión inicial del gas es 5 atm, y la final de 1.0 atm, mientras la temperatura se mantiene - constante a 25 °C.
 - a- ¿ Qué cantidad de trabajo ejecuta el gas durante la expansión ?
 - b- ¿Cuál es la variación de energía interna y entalpía del gas ?
 - c- ¿ Cuánto calor se absorbe ?

3. Un mol de agua líquida a 100 °C contenida en un cilindro cerrado con un pistón sin peso y sin rozamiento y soporta justamente la presión de una atmósfera. Si el agua se calienta hasta su evaporación total y si el calor de vaporización es 4.067 KJ.

a- ¿ Qué cantidad de trabajo produce la expansión del vapor ideal ?

b- ¿Cuál es la variación de la energía interna ΔE ?

4. Calcular $q, w, \Delta E$ y ΔH para la compresión isotérmica reversible de 1:21 mol de gas ideal desde 10 dm^3 hasta 1 dm^3 a 300 K.

$$\text{Respuesta : } q = 6.950 \text{ KJ,}$$

$$w = 6.950 \text{ KJ}$$

$$\Delta E = \Delta H = 0$$

5. Calcular el cambio en energía de 2 moles de un gas ideal con

$$C_v = 3/2 R, \text{ que cambia de } T_1 = 298 \text{ K y } V_1 = 24.2 \text{ dm}^3 \text{ a } T_2$$

$$T_2 = 352 \text{ K y } V_2 = 41.6 \text{ dm}^3$$

$$P_1 = 38.9018$$

$$\text{Respuesta : } 0.0821$$

6. Un mol de gas diatómico ($C_p = 7/2 R$) se someten a la siguiente serie de procesos continuados.
- a- Se calientan reversiblemente a la presión constante de una atmosfera, desde 25 hasta 100 °C.
 - b- Se expande reversible e isotérmicamente de V a $3V$.
 - c- Se enfría reversible y adiabáticamente hasta 35 °C.
- Calcular q , w , ΔE y ΔH en cada proceso.
7. Dos moles de gas ideal se someten a la siguiente serie de procesos independientes.
- a- Calentamiento a volumen constante, de 25 hasta 120 °C
 - b- Expansión libre de manera que el volumen cambia de V a $3V$.
 - c- Enfriamiento reversible a presión constante de 120 °C. hasta 25 °C.
- Calcular q , w , ΔE , ΔH en cada caso.
8. Calcular el cambio de entalpía en 24 gr de N_2 si el calentamiento se da de 300 K a 1500 K a presión constante.

Respuesta : 32.93KJ

9. Si se considera válido $C_p - C_v = R$ para el nitrógeno. Encontrar ΔE para el proceso anterior.

Respuesta : 24.42KJ.

10. Si $U_{J.T} = 0.21 \text{ K atm}^{-1}$ calcular la temperatura esperada si el nitrógeno a 273 K sufre una expansión a través de una presión de 10 atm a 1 atm.

Respuesta : -1.9K

11. Tres moles de un gas ideal con $C_v = 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ son expandidos adiabáticamente y reversiblemente de una presión inicial de 15 atm y temperatura de 365 K hasta una presión final de 1 atm. Encontrar :

- a) La temperatura final del sistema
- b) El trabajo hecho por el gas
- c) El cambio de energía interna del gas

Respuesta : a) 168K, b) y
c) 12.29 KJ.

12. Si el problema anterior se desarrolla irreversiblemente contra una presión de 1 atm encontrar los correspondientes valores de las preguntas a, b, c.

Respuesta : a) 194 K

b) y c) 4.43 KJ.

13. Para el calentamiento a presión constante del 1.36 moles de vapor de yodo desde 350 K hasta 1100 K. Calcular ΔH .

14. Si el metano (CH_4) se comporta idealmente encontrar q, w, ΔE , T_2 , V_2 para un proceso expansional desde 400K y 2 atm hasta 0.2 atm tomando en cuenta que $\gamma = 1.31$.

15. 0.76 moles de Cl_2 gas sufren expansión adiabática y reversible de $V_1 = 327.2$ y $T_1 = 290\text{K}$ hasta $V_2 = 41.6 \text{ dm}^3$. Encontrar P_2 y T_2 para Cl_2 $C_p = 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $C_p = C_v + R$.

Respuesta : 268K, 0.402 atm.

16. Dos moles de un gas ideal son comprimidos de forma adiabática y reversible de $T_1 = 200\text{K}$ y $P_1 = 1 \text{ atm}$, el trabajo ejecutado en el proceso es 900 J de trabajo. Si $C_v = 3/2 R$. Encontrar la temperatura y presión final del gas.

Respuesta : $T_2 = 236 \text{ K}$ $P_2 = 1.5 \text{ atm}$.

17. Mediante diagramas y explicaciones, ilustre los siguientes procesos :
- a. Expansión realizada a presión constante.
 - b. Compresión isotérmica reversible.
 - c. Calentamiento a volumen constante.
 - d. Expansión libre.
18. ¿ Porqué el calor y el trabajo en general no son funciones de estado ?
19. ¿ Porqué es incorrecto escribir Δq y Δw ?

CAPITULO TERCERO

CAPITULO TERCERO

3. TERMOQUIMICA

3.1 INTRODUCCION. En el capítulo anterior fueron deducidas las relaciones fundamentales de la primera ley termodinámica para sistemas cerrados considerando comportamiento-ideal.

Una vez que se dispone del suficiente grado de conocimiento- de los fundamentos y naturaleza de los resultados que sumi-nistran se puede ya hacer su aplicación a las reacciones químicas.

La variación de la energía en un proceso de transformación - química se produce mediante absorción o desprendimiento de - calor y realización de trabajo. La termoquímica es la par- te de la termodinámica que comprende la medida o cálculo de- los cambios térmicos involucrados.

El estudio de estas variaciones de energía tiene su signifi- cado para el desarrollo de las bases teóricas de la química- ya que es uno de los caminos principales para el estudio - cuantitativo de la estabilidad de los enlaces en las molécul- as así como la capacidad de reacción de éstas y, como se verá más adelante, suministra el material necesario para el es

te se usa la ecuación 3-3.

Si en la reacción se absorbe calor y los productos contienen más energía que los reactantes, esta se clasifica como Endotérmica y, ΔE como ΔH son positivos. Cuando se desprende calor la reacción es EXOTERMICA y los valores de ΔE y ΔH son negativos.

El calor de la reacción se obtiene de forma directa ya sea por la variación de E o H , sin embargo determinando uno se puede conocer el valor de el otro. Encontremos la relación entre ambos.

De la ecuación 3-2 se tiene

$$\Delta E = dE_D + fE_F + \dots - aE_A - bE_B - \dots \quad 3-4$$

En esta ecuación E_D , E_F , E_A y E_B representan la energía interna absoluta de cada participante, pero desde luego la energía interna absoluta no se puede medir, sólo se miden los cambios de energía en la transformación. a , b , d , y f representan los coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada.

Para conocer el cambio de entalpía o calor de reacción a presión constante. Se aplica la definición de entalpía

$$H = E + (PV) \quad 3-5$$

Relacionemos esta definición con la ecuación química y la ecuación-
3-4

$$\Delta H = \Delta E + d(PV)_D + f(PV)_F + \dots - a(PV)_A - b(PV)_B + \dots \quad 3-6$$

Si en la reacción hay sólidos o líquidos (su volumen es relativamente pequeño comparado con el de los gases) sus correspondientes valores de PV se pueden cancelar por ser muy pequeños comparados con los gases.

Suponiendo que las cuatro sustancias A, B, D y F son gases y su conducta ideal ($PV=RT$) la ecuación 3-6 se puede escribir

$$\Delta H = \Delta E + d(RT) + f(RT) + \dots - a(RT) - b(RT) + \dots$$

$$\Delta H = \Delta E + RT (d+f+\dots-a-b-\dots)$$

$$\Delta H = \Delta E + RT (\Delta n_g) \quad 3-7$$

Donde $\Delta n_g = (n_p - n_r)$ es decir, la diferencia entre el número de moles de productos y reactantes gaseosos.

La utilidad de la 3-7 queda de manifiesto con los ejemplos siguientes :

Ejemplo 3-1. Consideremos la reacción a 25 °C, que se realiza a volumen constante



La bomba calorimétrica (sección 3.3.1) permite medir la cantidad de calor desprendido al quemarse los dos moles de grafito. Su valor-

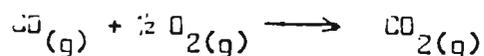
es -737.02 kilo julios. Como el volumen es constante, lo que se mide es el cambio de energía interna esto es $q_v = \Delta E$. Observando la ecuación química vemos que el producto contiene dos moles de gas y los reactivos también dos, entonces :

$$\Delta n_g = 2-2 = 0$$

$$\Delta H = \Delta E + (0) RT$$

$$= - 737.02 \text{ KJ}$$

Ejemplo 3-2. Para la reacción a 25 °C y volumen constante



$\Delta E = - 281.75$ kilojulios, calcular la entalpía de reacción - (ΔH)

Solución:

De la estequiometría de la reacción se tiene : $\Delta n_g = 1 -$

$$1 \cdot \frac{1}{2} = - \frac{1}{2}$$

Entonces la ecuación 3-7 queda:

$$\Delta H = \Delta E - \frac{1}{2} RT$$

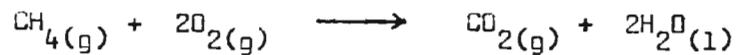
$$= 281.75 \text{ KJ} - (1 \text{ mol})(8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}})(298.15 \text{K}) (\frac{\text{KJ}}{10^3 \text{J}})$$

$$= - 582.99 \text{ KJ}$$

Ejemplo 3-3. El calor de combustión del metano a presión constante y 25 °C es -890.35 KJ

Calcular ΔE

Solución :



$$\Delta n_{\text{g}} = 1 - 3 = - 2$$

$$\Delta H = \Delta E - 2RT$$

$$\Delta E = \Delta H + 2RT$$

$$\Delta E = - 885.39 \text{ KJ}$$

3.3 METODOS EXPERIMENTALES

El estudio de los cambios térmicos involucrados en las reacciones químicas se miden en aparatos llamados calorímetros. Hay diferentes tipos de calorímetros, pero en los que se obtienen resultados más precisos son los llamados adiabáticos, es decir sistemas aislados o térmicamente aislados y dependiendo de la naturaleza de la reacción a estudiar así es la clase de calorímetro adiabático que se emplea.

3.3.1 CALORIMETROS DE VOLUMEN CONSTANTE

Estos calorímetros se emplean cuando se trata de gases o se producen gases en la reacción.

El aparato consta de una cámara de combustión que se encuentra sumergida en una masa de agua de peso conocido que se encuentra contenida en un recipiente. Todo el sistema está bien aislado para minimizar pérdidas de calor en la evolución de los procesos. La figura 3-1, ilustra éste sistema, en él también se puede observar, el artificio de agitación, las conexiones eléctricas y el termómetro. Si se trata de medir el calor de combustión de una sustancia, ésta, previamente pesada se coloca en la cápsula que se encuentra en el interior de la cámara (ver fig.). Se llena la cámara con oxígeno hasta 25 atm de presión, se deja que todo el sistema alcance el equilibrio térmico. Entonces se inicia la combustión haciendo pasar electricidad por el alambre de ignición que está introducido en la muestra. El calor desprendido en la combustión es absorbido por el aparato y por el agua, de manera que conociendo el incremento de temperatura, el peso de la muestra, (m), el peso del agua, su capacidad calorífica y la capacidad calorífica del calorímetro puede calcularse el calor de combustión ΔE de la muestra con la ecuación :

$$n_m \Delta E + n_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot \Delta T + Cap. \cdot \Delta T = 0 \quad 3-8$$

Donde : ΔE = Calor de combustión

n_m = Moles de la muestra

n_{H_2O} = Moles de agua

C_{H_2O} = Capacidad calorífica molar del agua

Cap = Capacidad calorífica del aparato.

ΔT = Incremento de temperatura.

La capacidad calorífica del calorímetro y sus accesorios, Cap., se determina usando el ácido benzoico recomendado como patrón primario por el Comité Internacional de Termoquímica, con este objeto cuando a 20°C se quema completamente 1 gr de este ácido se desprende de 26.44 kilo Julios de calor.

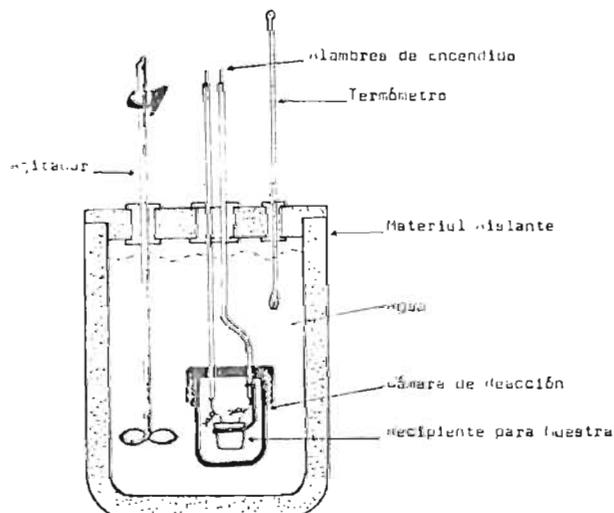


Fig. 3-1 Calorímetro de volumen constante

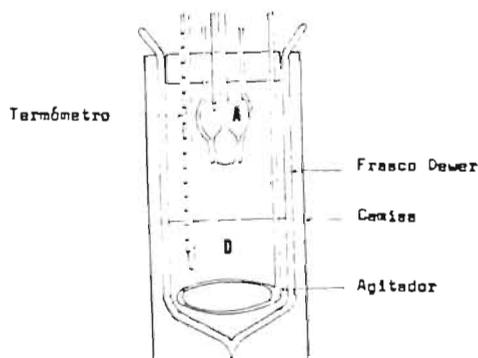
3.3.2 CALORIMETROS DE PRESIÓN CONSTANTE.

Estos son aparatos abiertos que se emplean para medir en calorías de reacción donde no intervienen gases y se fundamenta en el calentamiento que experimenta cierta cantidad de agua por efecto del calor desprendido en una reacción.

Cuando se estudian reacciones que tienen lugar en disolución acuosa, la disolución misma es el líquido calorimétrico. Así tenemos por ejemplo, la determinación de entalpías de neutralización en este tipo de calorímetros como el ilustrado en la fig (3-2).

Para realizar estas medidas primero se debe determinar la capacidad calorífica del frasco Dewar y sus accesorios, - que llamaremos al aparato. El procedimiento es el siguiente :

Se colocan 25 gr de agua (m_1) en el dispositivo auxiliar A, y 100 gramos de agua (m_2) en el Dewar (D). La temperatura del agua en A, t_A , debe ser unos 10 °C menor que la del -



3-2 Calorímetro de Presión Constante.

agua en D (t_D) se anotan las temperaturas y las dos masas de agua se mezclan en el Dewar, se agita la masa total y se anota la temperatura máxima alcanzada t_{AD} .

El cálculo de la capacidad calorífica del aparato se puede realizar tomando en cuenta que el sistema está aislado térmicamente y puesto que no se realiza trabajo, $\Delta E = 0$.

La aplicación de la primera Ley al proceso nos obliga a concluir que el calor ganado (q_1) por la masa de agua m_1 , deberá ser igual al calor cedido por los 100 gr de agua (q_2) más el calor cedido por el aparato (q_3). Dado que el calor cedido es negativo y el absorbido es positivo se tiene :

$$q_1 = - (q_2 + q_3) \quad 3-9$$

Donde : $q_1 = m_1 c_{H_2O} (t_{AD} - t_A)$

$$q_2 = m_2 c_{H_2O} (t_{AD} - t_D)$$

$$q_3 = Cap (t_{AD} - t_D)$$

c_{H_2O} = calor específico del agua.

Sustituyendo las igualdades anteriores en la ecuación 3-9 se puede obtener la capacidad calorífica del aparato. Ya calibrado éste, se procede a determinar el calor de neutralización, por ejemplo, se colocan dentro del Dewar 100 ml de NaOH 0.2 N y 25 ml de HCl 0.6 N en el dispositivo A. Las dos soluciones deberán-

estar a la misma temperatura inicial, rápidamente se mezclan ambas soluciones y se anota la temperatura máxima alcanzada.

Aplicando la primera ley

$$q + m_t C_{H_2O} \Delta t + Cap \Delta t = 0 \quad 3-10$$

Δt = incremento de temperatura.

m_t = masa total de agua.

Para calcular el calor molar de neutralización se divide q por los moles de base neutralizados.

La ecuación 3-10 se justifica pues las especies reaccionantes se encuentran relativamente diluidas, se considera por eso que la capacidad calorífica de la solución es aproximadamente la del agua, pero desde luego, para trabajos exactos, debe usarse las capacidades caloríficas correctas.

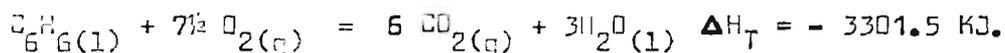
Como en las especies químicas de reacción no hay ningún componente gaseoso $\Delta n_g = 0$, luego $\Delta E = \Delta H$.

3.4 ESCRITURA DE LAS REACCIONES TERMOQUÍMICAS.

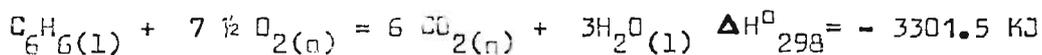
Hay diferentes formas de representar una ecuación termoquímica, pero la más aceptada es la que a continuación se describe. Junto a las fórmulas químicas se escriben los símbolos

los (s), (l), (g) y (ac) que indican los estados 'sólidos, líquido, gas y acuoso del componente correspondiente. Además en el extremo derecho de la ecuación estequiométrica de la reacción, - se escribe la magnitud de la diferencia entre las entalpías de - los productos de la reacción y las sustancias iniciales, es decir, la magnitud $q_p = \Delta H$. Si esta magnitud es positiva la - reacción directa es endotérmica y, si es negativa entonces exotérmica.

Tal escritura de las reacciones, (para un ejemplo específico) - tiene la siguiente forma :



Es conveniente que se indique la temperatura absoluta y la presión a que se ha obtenido la entalpía indicada.



El signo "0" en ΔH_T indica que la presión es 1 atm., que se - considera como el estado de referencia.

En esta forma de escritura de las reacciones termoquímicas podrían figurar los valores de ΔE , pero el ΔH presta mayor utilidad porque en las reacciones a presión constante se mide directamente el calor total involucrado, cuando solo hay trabajo de expansión.

3.5 ENTALPIAS TIPO DE FORMACION

El calor de formación a presión constante (q_p) de un mol de compuesto a partir de sus elementos en el estado estándar o referencia se llama Entalpía tipo de formación.

Se considera estado estándar o referencia aquel estado en que es estable el elemento a las condiciones de 1atm y - 25 °C. La entalpía de los elementos por convención toma el valor de cero en este estado.- En base a ésta a temperaturas elevadas la entalpía de los elementos tomaría valores positivos mientras a temperaturas bajas ha de ser negativa.

La Entalpía de formación de un compuesto viene definida - por la Ecuación General 3-2 así :

$$\Delta H_f = H_{\text{compuesto}} - H_{\text{elementos}} \quad 3-11$$

Si los elementos que participan en la reacción están en sus estados de referencia, la ecuación se escribe

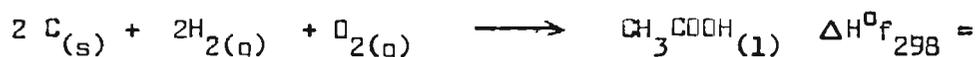
$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = H_{\text{producto}}^{\circ} - H_{\text{elementos}}^{\circ} \quad 3-12$$

Donde H° son las entalpías tipo por mol de cada sustancia.

Matemáticamente esta es la definición de entalpía tipo de-

formación por mol de cualquier compuesto.

Apliquemos esta definición a la siguiente reacción de formación a 1 atm y 25°C



La entalpía tipo de formación viene definida así :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\circ} - (H_{\text{O}_2}^{\circ} + 2 H_{\text{C}_{\text{graf}}}^{\circ} + 2 H_{\text{H}_2}^{\circ})$$

Tanto aquí como en todas las reacciones donde participa el carbono (el cual tiene tres formas estables) por convención, éste debe ser grafito y no diamante ni carbono amorfo.

Experimentalmente, la determinación del valor de la entalpía tipo de formación del ácido acético así como en la mayoría de los casos, no es posible. Estos valores se encuentran haciendo uso de la ley de Hess¹ que señala : "el calor total en una reacción química es el mismo, tanto si se verifica de una vez como si lo hace en varias etapas."

Con esta importante ley que es consecuencia directa de la ley de conservación de la energía , las reacciones termoquímicas se pueden sumar y restar, haciendo posible el cálculo de los calores de formación o cualquier calor de reacción que no es medible directamente.- La aplicación práctica de esta ley queda reservada para la próxima-

1. Haron S.H., Prutton C.F., Fundamentos de Físico Química., 148, Editorial Limusa, México, 1975.

sección.

En la tabla IV del apéndice se reúnen los valores de las entalpías tipo de formación de algunos compuestos, con esta información se puede obtener las entalpías de muchas reacciones donde intervienen dichas sustancias; como se verá más adelante.

3.6 ENTALPIAS DE COMBUSTION.

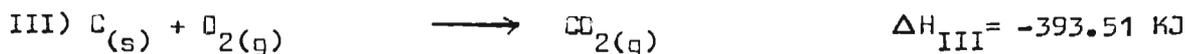
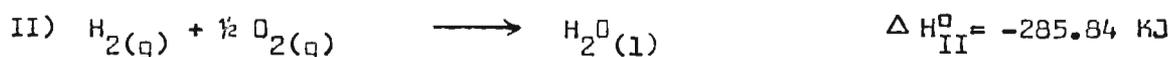
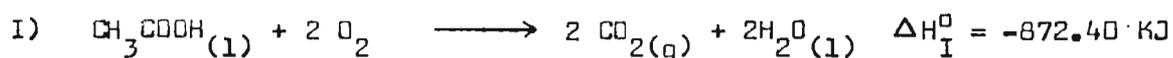
El método preferente para la determinación del calor de combustión, consiste en quemar completamente la sustancia en una bomba de combustión y medir el calor liberado. Como el proceso es a volumen constante, los valores obtenidos están referidos al cambio de energía interna ΔE^0 , su corrección a ΔH^0 se realiza con la ecuación 3-7.

Las medidas calorimétricas, como se puede deducir, son el fundamento de los cálculos termoquímicos, sin embargo, existen limitaciones prácticas, porque habiendo 105 elementos y gran cantidad de compuestos que sería imposible medir el calor de reacción del enorme número de posibles reacciones. De acuerdo a la primera ley (que encierra a la ley de Hess) la variación de la energía en una transformación química es independiente de la trayectoria por la cual transcurre, pero, es función de la naturaleza química y del estado de las sus

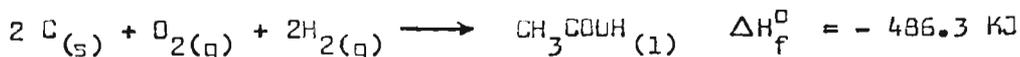
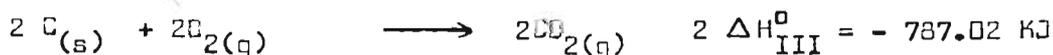
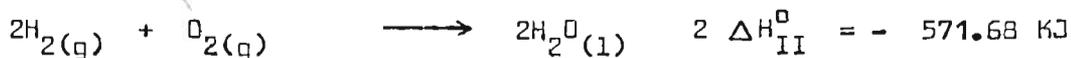
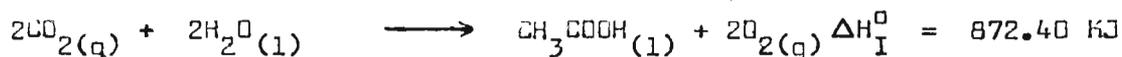
tancias iniciales y finales.

Apliquemos entonces la Ley de Hess al cálculo de las entalpías de formación, que usualmente se calculan de las entalpías de combustión.

En el caso del ácido acético. Para encontrar su entalpía tipo de formación se utilizan los siguientes datos de combustión :



La ley de Hess se aplica de la siguiente manera :



En el cálculo anterior se hicieron varias operaciones cuya -
justificación es la siguiente :

La ecuación I se escribió invertida con su entalpía ΔH_I^0 -
exactamente igual en magnitud pero con signo contrario, jus-
tificando por la primera ley que dice que la Energía interna
y la entalpía se conservan y no se pueden crear ni destruir.

Como la energía y la entalpía son propiedades extensivas, es-
decir, dependen de la cantidad de materia, al multiplicar por
2 las ecuaciones II y III, también deben ser multiplicadas -
por 2 las magnitudes ΔH_{II}^0 y ΔH_{III}^0 . En esta forma se han-
calculado muchas entalpías tipo de formación es decir a 1 atm
y 25 °C.

3.7 ENTALPIAS DE REACCION A PARTIR DE $\Delta H_f^0_{298}$

Veamos ahora la utilidad de los datos de entalpías tipo de -
formación para el cálculo de entalpías de otras reacciones.

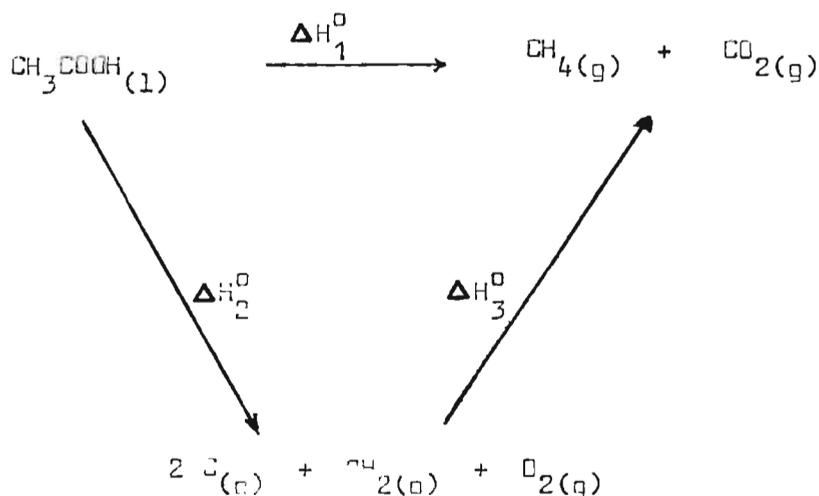
La expresión general que se aplica es la siguiente :

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{prod}) - \sum \Delta H_f^0(\text{react}) \quad 3-13$$

Su validez queda de manifiesto con el siguiente ejemplo :

Calculemos la entalpía para la reacción donde se forma un -
mol de metano a partir del ácido acético. La primera ley-

dice que la energía y la entalpía con funciones de estado o sea que no dependen del camino : La reacción se puede verificar directamente o por un camino imaginativo en el que se descompone el reactivo en sus elementos y luego por la combinación de éstos, obtener los productos; representemos esquemáticamente la idea así :



Utilizando los datos reportados en la tabla IV del apéndice, se puede establecer el calor de descomposición de los reactantes y el calor de formación de los productos, así :

$$\Delta H_2^0 = - \Delta H_f^0 = - (-487.02 \text{ KJ}) \quad (\text{reactantes})$$

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_f^0_{\text{CH}_4} + \Delta H_f^0_{\text{CO}_2} = - 468.36 \text{ KJ} \quad (\text{productos})$$

Aplicando la primera ley termodinámica

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1^0 &= \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 \\
 &= - (\Delta H_f^0)_{\text{reactantes}} + \left[\Delta H_f^0_{\text{CH}_4} + \Delta H_f^0_{\text{CO}_2} \right] \text{ productos}
 \end{aligned}$$

$$= 18.66 \text{ KJ}$$

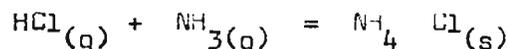
En consecuencia :

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{f productos}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{f reactantes}}^{\circ} \quad 3-13$$

La expresión 3-13 dice que el calor normal de reacción a presión constante o variación de entalpía es igual a la suma algebraica de las entalpías tipo de formación de los productos menos la suma algebraica de las entalpías tipo de formación de los reactantes.

La ecuación 3-13 se puede usar para calcular la entalpía de cualquier reacción teniendo cuidado que para cada $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$, éste se debe multiplicar por el coeficiente correspondiente de la ecuación estequiométrica balanceada, por ser la entalpía una propiedad extensiva.

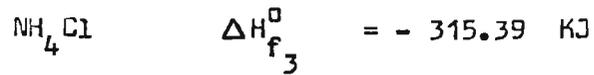
Ejercicio 3-1 Calcular la entalpía de reacción a 1 atm y 25 °C para :



Del apéndice las entalpías tipo de formación son :

$$\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H_{\text{f}_1}^{\circ} = - 92.31 \text{ KJ}$$

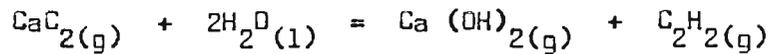
$$\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H_{\text{f}_2}^{\circ} = - 46.19 \text{ KJ}$$



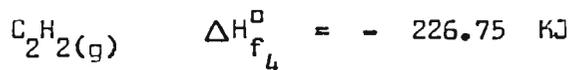
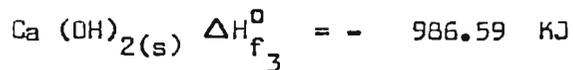
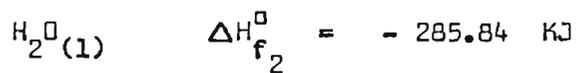
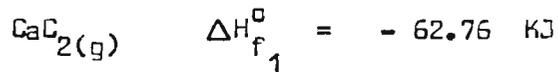
Sustituyendo estos valores en la ecuación 3-13 se obtiene :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f3}^{\circ} - (\Delta H_{f1}^{\circ} + \Delta H_{f2}^{\circ}) \\ &= - 176.89 \text{ KJ} \end{aligned}$$

Ejercicio 3-2, calcular la entalpía tipo de la siguiente reacción:



Los valores de ΔH_f° son los siguientes :



De la ecuación 3-13 tenemos :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{f3}^{\circ} + \Delta H_{f4}^{\circ} - \Delta H_{f1}^{\circ} + 2 \Delta H_{f2}^{\circ}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = - 122.465 \text{ KJ}$$

3.8 ENTALPIAS DE REACCION A PARTIR DE CALORES DE COMBUSTION.

La entalpía de una reacción cuando están comprendidos compuestos orgánicos se puede calcular utilizando convenientemente de manera directa los calores de combustión (en vez de las entalpías tipo de formación). Estos valores están también referidos a las sustancias que sufren la combustión a 25 °C y 1 atm en el estado de agregación especificado. En el apéndice se han reunido algunos de estos valores, (Tabla II). Con esta información, la entalpía de una reacción se calcula aplicando la ecuación siguiente :

$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = - \sum \Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{prod}) + \sum \Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{react}) \quad 3-14$$

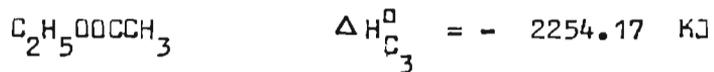
Ejercicio 3-3. A partir de los calores de combustión calcúlese la entalpía de reacción a 1 atm y 25 °C para :



De la Tabla II del apéndice se tiene :

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad \Delta H_{\text{c}_1}^{\circ} = - 1367.0 \text{ KJ}$$

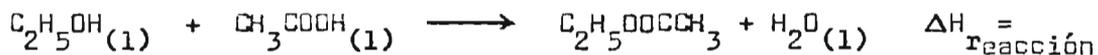
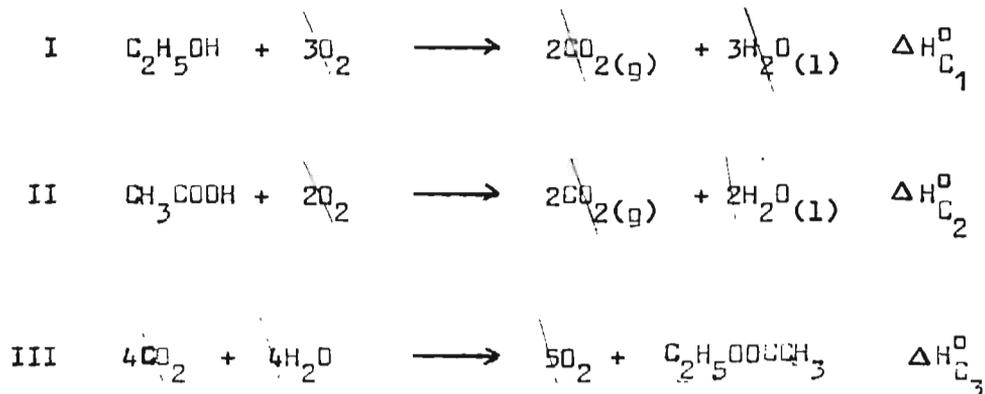
$$\text{CH}_3\text{COOH} \quad \Delta H_{\text{c}_2}^{\circ} = - 872.40 \text{ KJ}$$



Aplicando la ecuación 3-14 se obtiene :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = - \Delta H_{\text{C}_3}^{\circ} + \Delta H_{\text{C}_1}^{\circ} + \Delta H_{\text{C}_2}^{\circ} = 14.77 \text{ KJ}$$

El mismo método de resolución se puede realizar como a continuación se plantea :



$$\Delta H_{\text{reacción}} = - \Delta H_{\text{C}_3}^{\circ}(\text{prod.}) + \left[\Delta H_{\text{C}_1}^{\circ} + \Delta H_{\text{C}_2}^{\circ} \right] (\text{reactantes})$$

$$= - \sum \Delta H_{\text{C}}^{\circ}(\text{prod.}) + \sum \Delta H_{\text{C}}^{\circ}(\text{react})$$

$$= 14.77 \text{ KJ.}$$

3.9 LA ENTALPIA DE REACCION COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA

Ya se estableció que para una reacción, la entalpía de reactivos y productos están relacionados en la forma :

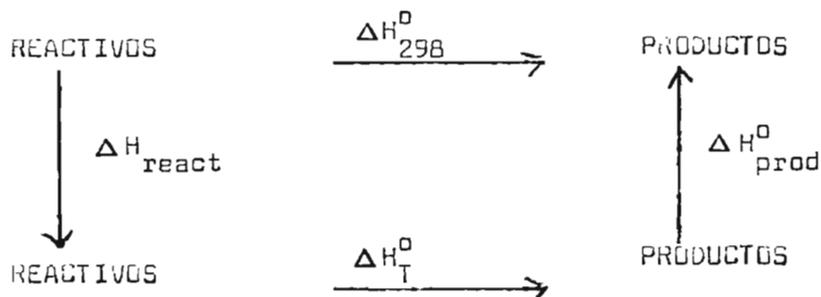
$$\Delta H_T^0 = \sum_{\text{productos}} H^0 - \sum_{\text{reactantes}} H^0 \quad 3-15$$

donde H^0 es la sumatoria de la entalpía absoluta de cada una de las sustancias que participan en la reacción.

Como la mayoría de las mediciones calorimétricas se realizan a 298 °K por esa razón casi toda la información termoquímica de que se dispone está limitada a esta temperatura.

Los valores de entalpías de reacción a otras temperaturas distintas de 298 °K pueden obtenerse a partir de ΔH_{298}^0 y de las capacidades caloríficas C_p de las sustancias que participan en la reacción. El método se describe a continuación :

Consideremos una reacción general realizada por dos caminos diferentes esquematizados así :



El primer camino es la realización de la reacción a 298 °K. El segundo camino consiste en calentar los reactivos a la nueva temperatura T; realizar la reacción a esta temperatura T y luego enfriar los productos hasta 298 °K.

Las respectivas variaciones de entalpía se representan por :

$$\Delta H_{\text{react}}^{\circ}, \Delta H_T^{\circ} \text{ y } \Delta H_{\text{prod}}^{\circ}$$

Aplicando la primera ley y puesto que la entalpía es función de estado.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{\text{react}}^{\circ} + \Delta H_T^{\circ} + \Delta H_{\text{prod}}^{\circ} \quad 3-16$$

ΔH_T° es la cantidad de calor necesario para llevar los reactivos de 298° a T°K, para su cálculo se deben conocer las capacidades caloríficas molares de cada reactivo. Aplicando correctamente la ecuación (2-25) se tiene :

$$\Delta H_T^{\circ} = \int_{298}^T C_{p(\text{react})} dT \quad 3-17$$

donde C_{pr} representa la sumatoria algebraica de las capacidades caloríficas de cada una de las sustancias reactivas o sea :

$$C_{p(\text{react})} = \sum_i v_i C_{pi} \quad 3-18$$

donde v_i coeficiente estequiométrico del reactante i que va mul
tiplicado por la correspondiente C_{p_i} . De la misma forma :

$$\Delta H_{\text{Prod.}}^{\circ} = \int_{298}^T C_{p(\text{prod})} dT \quad 3-19$$

sustituyendo las 3-17 y 3-19 en la ecuación 3-16 y, transforman-
do se obtiene :

$$\Delta H_T^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} = \int_{298}^T [C_{p(\text{prod})} - C_{p(\text{react})}] dT \quad 3-20$$

6

$$\int_{\Delta H_{298}^{\circ}}^{\Delta H_T^{\circ}} d(\Delta H^{\circ}) = \int_{298}^T [C_{p(\text{prod})} - C_{p(\text{react})}] dT \quad 3-21$$

esta ecuación se puede también escribir así :

$$\int d(\Delta H^{\circ}) = \int \Delta C_p dT \quad 3-22$$

En la integración de la ecuación 3-22 se presentan dos casos :

El Primer Caso se tiene cuando ΔC_p se supone constante en el intervalo de temperatura de trabajo, entonces :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad 3-23$$

El Segundo Caso se presenta cuando ΔC_p no es constante en el intervalo de integración, entonces es necesario conocer las capacidades caloríficas de las sustancias en función de la temperatura.

Ejercicio 3-4: La entalpía de formación del agua líquida a 298 OK es -285.84 KJ/mol. Cuál es su entalpía de formación a 348 K, si para el O_2 , H_2 y $H_2O(l)$.

Las capacidades caloríficas (C_p) de estas sustancias son respectivamente 29.36, 2884, 75.30 $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$

Solución :

Suponiendo que los C_p son constantes en este rango de temperaturas, se aplica la ecuación 3-23

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + (C_{p_{H_2O}} - \frac{1}{2} C_{p_{O_2}} - C_{p_{H_2}}) (T_2 - T_1)$$

$$= - 285.84 \text{ KJ} + 31.78 \text{ JK}^{-1} (348 - 298)K$$

$$= - 285.84 \text{ KJ} + 1589 \text{ J} \left(\frac{\text{KJ}}{10^3 \text{ J}} \right)$$

$$= - 284.25 \text{ KJ/mol}$$

Ejercicio 3-5 : Para la reacción : $\text{Cu}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CuO}_{(s)}$

La entalpía de reacción a 298K es -156,900 J. Si la dependencia de C_p (T) de cada sustancia tiene la siguiente forma :

$$\text{Cu}_{(s)} \quad C_{p_1} = 5.44 + 1.46 \times 10^{-3}T. \quad (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

$$\text{O}_2 \quad C_{p_2} = 34.60 + 1.08 \times 10^{-3}T + 7.865 \times 10^{-5}T^{-2}$$

$$\text{CuO}_{(s)} \quad C_{p_3} = 75.48 + 14.978 \times 10^{-3}T - 6.317 \times 10^{-5}T^{-2}$$

Cuál es la entalpía de la reacción a 1000K ?

La suma algebraica de las capacidades caloríficas dan :

$$\Delta C_p(\text{prod}) - C_p(\text{react}) = C_{p_3} - C_{p_1} - \frac{1}{2} C_{p_2}$$

$$\Delta C_p = 5.439 + 8.326 \times 10^{-3}T - 2.385 \times 10^{-5}T^{-2}$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 3-22 e integrando obtenemos :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \left[5.439T + 4.142 \times 10^{-3}T^2 + 2.385T^{-1} \right]_{298}^T$$

$$\Delta H_T^0 = - 156,900 + \left[5.439T + 4.142 \times 10^{-3}T^2 + 2.385T^{-1} \right]_{298}^T$$

Incorporando los límites de integración y sumando los términos constantes se obtiene una expresión de la entalpía de reacción en función de la temperatura :

$$\Delta H_T^\circ = - 159665.61 + 5.439T + 4.142 \times 10^{-3}T^2 + 2.385 \times 10^{-5}T^{-1}$$

Evaluando a 1000°K se tiene :

3-24

$$\Delta H_{1000}^\circ = - 149.85 \text{ KJ}$$

La ecuación 3-24 nos da ΔH_T° como una función de la temperatura para la formación del óxido de cobre II. Ecuaciones de este tipo son de gran utilidad porque permiten el cálculo de la entalpía de una reacción a cualquier temperatura. Teniendo cuidado, eso sí, del intervalo de temperatura pues los ΔH° que se obtienen sólo tienen validez dentro de aquella variación de temperatura a la cual se ha determinado la validez de las capacidades caloríficas.

PROBLEMAS

1. El Calor de combustión a presión constante del etanol a 298 K es $-1367 \text{ KJ mol}^{-1}$. Cuál es su calor de combustión a volumen constante, (a sumir comportamiento ideal.)

Respuesta. : -1364 KJ .

2. Una muestra de acetona líquida que pesa 0.568 gr se quema en una bomba calorimétrica, cuya capacidad calorífica total es - 5.64 KJ grad⁻¹. La temperatura se eleva de 22.87 a 24.56 °C.
- a) Cuando es el calor de combustión ΔE , por gramo y por mol de acetona.
- b) Cuál es la variación entre productos y reactivos gaseosos por mol de acetona quemada.
- c) Cuál es la entalpía molar ΔH para esta reacción ?
3. En un calorímetro de volumen constante se queman en un exceso de oxígeno, 0.9543 gramos de un compuesto orgánico de peso molecular 94 gramos mol⁻¹. La masa del agua en el calorímetro es 2,250 gramos y el aparato absorbe 2.39 KJ por grado. El incremento en la temperatura del sistema es 2.6 grados. Calcular la entalpía molar de combustión del compuesto.
4. El calor de combustión del H₂, C y butano son -285.84, -393.51 y - 2877.1 KJ mol⁻¹, respectivamente. Encontrar de $\Delta H^{\circ}f$ del butano.

Respuesta .: - 126.1 KJ mol⁻¹

5. Calcular la entalpía de formación de los siguientes compuestos a 298^oK :

Acetileno, n-octano, benceno y ciclopentano.

6. Utilizando los datos de calores de combustión del apéndice Tabla II encontrar el ΔH° de la reacción de oxidación del metanol a ácido acético.



Respuesta .: -494.6 KJ

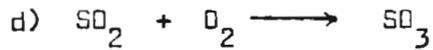
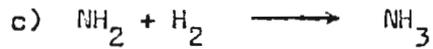
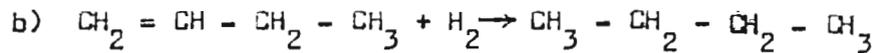
7. De los calores de combustión dados en el apéndice Tabla encontrar ΔH para la reacción :



Respuesta . : - 311.8 KJ

8. Repita el cálculo del problema usando los valores de ΔH°_f y compare los resultados

9. Calcule la entalpía de la reacción a 298 K en los siguientes casos :



(Recuerde que hay que balancear las ecuaciones)

10. Calcular ΔH° de la reacción :



$$\text{Asumir que } C_{p(\text{HI})} = 29.2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Respuesta. : -12.2 KJ.

11. La entalpía de reacción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) a 450K es igual a $-22.131 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Encontrar $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{S})$ a 300°K dando los siguientes datos :

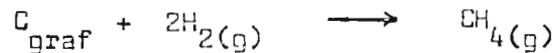
$$C_{p(\text{H}_2)} = 27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$C_p(s,g) = 22.2 - 0.42 \times 10^{-3} T$$

$$C_p(H_2S) = 32.68 + 12.38 \times 10^{-3} T$$

Respuesta $\therefore - 20.148 \text{ kJ mol}^{-1}$

12. Encontrar el calor de la reacción a volumen constante para 1000°K .



$$C_{p(\text{graf})} = 16.86 + 4.77 \times 10^{-3} T - 8.54 \times 10^{-5} T^{-2}$$

13. Obtener una ecuación de ΔH° en función de T para la reacción d) del problema 5.

CAPITULO CUARTO

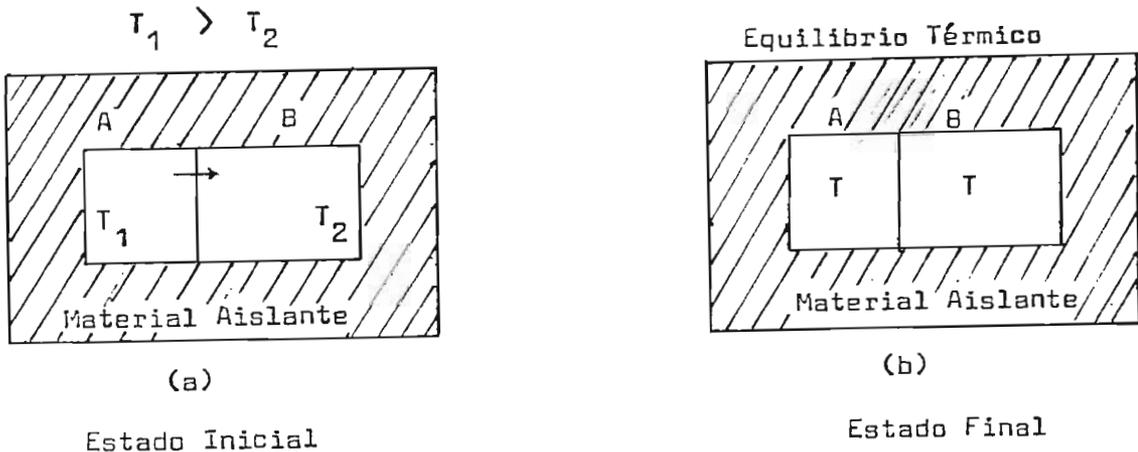
CAPITULO CUARTO

4. LA ENTROPIA Y LA SEGUNDA LEY.

4.1 PROCESOS ESPONTANEOS Y NO ESPONTANEOS.

Para que un proceso sea termodinamicamente reversible, debe verificarse a una velocidad infinitesimalmente pequena de forma que haya una sucesión continua de estados de equilibrio. Sin embargo se ha observado que todo fenómeno natural, o sea el que ocurre espontáneamente, es irreversi-ble y tiene siempre una dirección definida, es decir no se invierte nunca por si mismo. Para aclarar esta asevera-ción consideremos los siguientes transformaciones.

Dos cuerpos a diferentes temperaturas se ponen en contacto entre sí y se mantienen térmicamente aislados del medio exterior, esta condición se representa en la fig. (4-1)a.



.Fig. 4-1 Sistema Aislado. Transferencia irreversible de calor .

El calor fluye espontáneamente del cuerpo más caliente "A" al más frío "B", y esto se produce "de por sí" es decir sin ninguna ayuda exterior hasta llegar a un estado de equilibrio térmico, (estado b) donde la temperatura T , es una sola en el sistema y la cantidad de calor cedida por el cuerpo más caliente es igual a la recibida por el más frío.

Un gas de comportamiento ideal experimenta una expansión libre a través de una llave hacia un recipiente sin nada (ver fig.2-2).- Cuando se abre la llave, la expansión ocurre espontáneamente hasta que el gas ocupa todo el espacio disponible. La temperatura permanece constante, es obvio que la presión final es menor que la inicial y el volumen final es mayor.

En cada una de estas transformaciones descritas, de acuerdo con la primera ley o con el principio de conservación de la energía, la energía total del sistema aislado permanece constante, es decir que para el sistema considerado no hay cambio de energía interna, $\Delta E=0$.

Supongamos que se tiene para los dos sistemas anteriores el estado final de equilibrio de dichas transformaciones. Imaginemos ahora que se producen transformaciones en sentido inverso, sin ayuda exterior. En el primer ejemplo uno de los cuerpos debe espontáneamente enfriarse y el otro calentarse hasta obtenerse las temperaturas iniciales de los dos cuerpos. En el segundo, el gas debe retornar,

comprimiéndose por sí mismo, a su recipiente original. Todos sabemos que por sí solos estos procesos inversos no ocurren nunca.

Finalmente en los procesos químicos, por ejemplo, el oxígeno y el hidrógeno mezclados en proporciones adecuadas en un recipiente; la reacción puede iniciarse mediante una chispa. Si consideramos el sistema estrictamente aislado, es decir si el sistema está limitado por paredes rígidas y no conductoras del calor. La energía interna del sistema (por el principio de conservación de la energía) permanece constante durante la reacción. Establecido el equilibrio, después de realizada la reacción, el proceso inverso no puede realizarse espontáneamente. El vapor de agua a temperaturas y presión elevada no puede disociarse "de por sí" y generar el hidrógeno y el oxígeno estableciendo las condiciones iniciales. Vemos pues que en las reacciones químicas, también se alcanza un estado de equilibrio del que sin ayuda de agentes externos, no es posible volver a la situación original, ni tampoco a otra. Nunca se ha observado que, aislados de los alrededores todos estos procesos inversos ocurran. ¡ Son imposibles! . Sin embargo, si fueran posibles no se estaría violando la primera ley.

Realmente todos los procesos espontáneos expuestos arriba y todos aquellos semejantes, son procesos de desequilibrio que transcurren "de por sí" a través de caminos que siempre son irreversibles y el sentido es el de alcanzar el equilibrio. Ahora bien, los pro-

cesos que no pueden suceder por sí solos, sin una acción desde el exterior que saquen al sistema del estado de equilibrio son llamados procesos no espontáneos o como ya dijimos procesos imposibles.

En el caso de algunos procesos físicos, la dirección natural es muy clara, el calor fluye espontáneamente de los cuerpos más calientes a los más fríos, la materia se transfiere sin ayuda de las regiones de mayor presión hacia los sitios de menor presión; el agua fluye de los sitios más altos a los más bajos; un cubo de hielo se funde al sacar el refrigerador, etc. Pero la dirección natural de las reacciones químicas generalmente no es tan clara. Las apariencias podrían ser muy engañosas. La mezcla de hidrógeno y oxígeno puede ser mantenida mucho tiempo sin ninguna reacción manifiesta. Esto podría llevarnos a la conclusión errónea de que la reacción es no espontánea, sin embargo, ésta ocurre espontáneamente puesto es capaz de proseguir por sí misma una vez iniciado el proceso.

Del primer principio, así como de las regularidades que del mismo se desprenden del intercambio de energía entre los cuerpos en diferentes procesos, resulta imposible sacar una conclusión de si es posible o no un proceso ni en que sentido transcurre puesto que en un sistema aislado la energía interna tanto en el estado inicial como en el final es la misma.

Entonces, si se dan dos estados de un sistema aislado, que tienen ambos igual energía; podríamos hallar un criterio que de manera-

inequívoca determine cual es el estado inicial y cual el posible estado final de una transformación ?. Cuáles son las condiciones para que no se realice ningún proceso ?.

Existe una propiedad del sistema que resuelve estas preguntas.

Para el caso, puede predecir la dirección espontánea o potencialmente espontáneas de las reacciones químicas y otras - cuestiones también importantes como éstas, Cuál es el rendimiento de una reacción en determinadas condiciones?. En qué forma podemos aumentar el rendimiento de esa reacción?. Aún más, puede demostrar cuando es posible que esa reacción se efectúe. Esta propiedad al igual que la energía interna es función únicamente del estado del sistema y se denomina - ENTROPIA.

4.2 SEGUNDA LEY DE TERMODINAMICA.

Esta ley identifica una función de estado que se utiliza para predecir la dirección de un cambio espontáneo, y fija un criterio que permite conocer el estado de equilibrio de un sistema.

"Hay una magnitud S , llamada entropía que es una función del estado de un sistema. En un proceso irreversible la entropía

pía del universo aumenta, mientras que un proceso reversible la entropía del universo permanece constante.. La entropía del universo no disminuye nunca"¹.

Del enunciado anterior, queda establecido que todo sistema que no está equilibrado pasará espontáneamente, es decir, por algún proceso irreversible a un estado de equilibrio durante el cual la entropía total (S del sistema + S de los alrededores) aumenta hasta alcanzar un valor máximo en el equilibrio. Una vez establecido éste, la entropía total permanece constante.

En el lenguaje matemático la entropía para un sistema termodinámico se define :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int dq_r/T \quad 4-1$$

La ecuación anterior establece que la variación de entropía (ΔS) de un sistema entre dos estados de equilibrio cualesquiera se obtiene llevando el sistema a lo largo de cualquier camino reversible, dividiendo el calor (dq_r) que se entrega al sistema en cada punto del camino por la temperatura del sistema y sumando los cocientes así obtenidos.

1. Mahn S.H. Termodinámica química Elemental; 60, Ed. Reverté, 1973.

Queda totalmente establecido que las variaciones de entropía se pueden calcular únicamente en el caso de procesos reversibles, es decir para estados de equilibrio; aún así, la ecuación (4-1) se puede aplicar a cualquier tipo de procesos sea este reversible o irreversible por la fundamental razón de que la entropía es una función de estado. La variación de entropía depende únicamente de los estados de equilibrio final e inicial del proceso.

Pero, para un sistema que pasa de un estado particular a otro, el calor involucrado siempre es mayor por un camino reversible que por uno irreversible o sea $dq_R > dq_{irr}$ y como por definición -

$\Delta S = \int dq_R / T$ se deduce que :

$$\Delta S > \int \frac{dq_{irr}}{T} \quad (4-2)$$

es evidente que con esta relación no se puede cuantificar el cambio de entropía, lo único que se puede decir de la integral es que la magnitud que se calcula es menor que ΔS .

Para calcular el cambio de entropía del sistema que ha pasado de un estado de equilibrio a otro mediante un proceso irreversible, en donde se desconocen todos los detalles de la transformación, los que no interesan excepto los estados final e inicial, porque ΔS dependen únicamente de estos dos extremos. El proceso irreversible-

se reemplaza por otro reversible que enlace los dos estados y que -
es específicamente ideado para el uso apropiado de la integral (4-1)

Este proceso reversible tan sólo existirá estrictamente en nuestra
imaginación ya que todo proceso real es irreversible.

Para procesos reversibles infinitesimales :

$$d S = \frac{dq_r}{T} \quad (4-3)_a$$

ó

$$dq_r = T dS \quad (1-3)_b$$

mientras que para procesos irreversibles infinitesimales,

$$d S > \frac{dq_{irr}}{T} \quad (4-4)_a$$

ó

$$dq_{irr} < T dS \quad (4-4)_b$$

Combinando las ecuaciones (4-3)_a y (4-4)_a, se obtiene :

$$d S \gg \frac{dq}{T} \quad (4-5)$$

En la ecuación (4-5) el signo de igualdad se refiere al camino reversible y el signo de desigualdad, al irreversible. Esta ecuación será muy útil para más adelante.

4.3 VARIACION DE ENTROPIA EN SISTEMAS ADIABATICOS Y AISLADOS.

Para cualquier proceso en el que no exista intercambio de calor entre los alrededores y el sistema ($dq = 0$), es decir que el sistema sea adiabático, la ecuación (4-5) toma la forma,

$$dS \geq 0 \quad (4-6) \text{ a}$$

o en la forma integral :

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \quad (4-6)$$

De esta manera la variación de entropía en un sistema - adiabático es cero para procesos reversibles y crece en los irreversibles ($\Delta S > 0$). Dicho de otra manera, los procesos adiabáticos de equilibrio son a entropía constante o isoentrópicos, y esto se cumple con más razón para un sistema aislado, el cual no intercambia calor ni trabajo con los alrededores. A la vez, ΔS es positivo para cualquier proceso adiabático irreversible y su determinación se debe realizar como ya se dijo, a través de un camino reversible diseñado a nivel mental.

4.4 CAMBIOS ENTROPICOS EN SISTEMAS NO ADIABATICOS.

Para un sistema que intercambia calor y trabajo con los alrededores son posibles procesos en los que puede haber aumento o disminución de la entropía del sistema. Esto se puede expresar de la manera siguiente :

$$\Delta S_{\text{sist}} \gg \frac{dq}{T} \quad ; \quad + \quad \text{Caso 1}$$

$$\Delta S_{\text{sist}} \gg \frac{dq}{T} \quad ; \quad - \quad \text{Caso 2}$$

El caso I se presenta, por ejemplo, cuando un gas se expande de manera isotérmica y reversible, el sistema lógicamente absorbe calor de los alrededores en forma reversible, en consecuencia la entropía del sistema se incrementa, es positiva. Si el sistema (gas) se expande irreversiblemente y se establece el mismo estado final, el cambio de entropía será igual y siempre positiva.

El segundo caso se presenta, para el mismo sistema, cuando éste sufre compresión isotérmica, lógicamente la variación de entropía (que en este caso es negativa) será la misma en el sistema aunque el proceso sea reversible o irreversible, esto es cierto porque la entropía es una función de estado. Esto mismo sucede cuando se evapora o condensa un líquido, se verifica una reacción, etc., el cambio de entropía del -

sistema es el mismo ya sea que estas transformaciones sean reversibles o irreversibles y este cambio puede ser positivo o negativo, es decir aumentar o disminuir. Pero la segunda ley dice - que la entropía del universo aumenta en los procesos irreversibles y permanece constante en los reversibles. De manera que, con sólo la información del cambio de entropía de un sistema que interactúa con los alrededores no se puede sacar una conclusión - apegada al segundo principio; en consecuencia es necesario tomar como sistema a todos aquellos cuerpos que participan del proceso y establecer la condición que este nuevo sistema es aislado. -

(Fig 4-2)

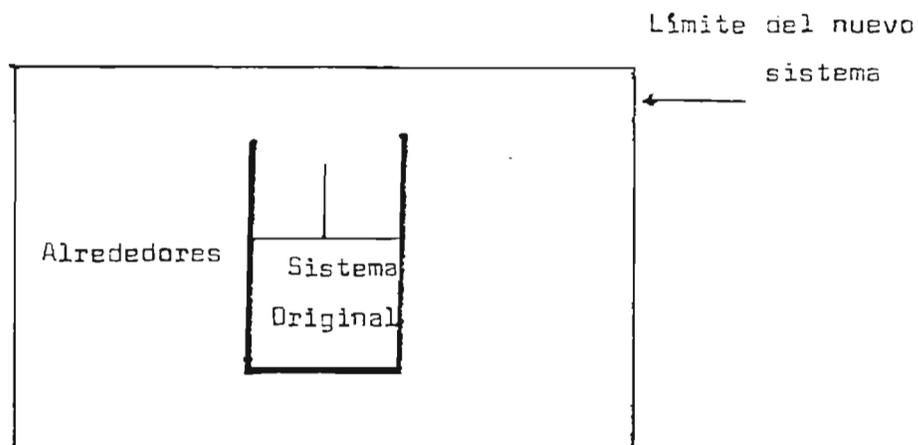


Fig. 4-2 Sistema Aislado que incluye un sistema original que puede interactuar con los alrededores.

La variación de entropía total en el nuevo sistema, dS_{Total} , será la suma de la variación de entropía del sistema original dS_{Sist} y la de los alrededores dS_{alr} ; matemáticamente se puede expresar así :

$$d S_T = dS_{Sist} + d S_{alr} \gg 0 \quad 4-8$$

este cambio de entropía total definido por la ecuación 4-8 decidirá si el proceso es posible o no.

Para fijar las ideas expuestas consideremos los siguientes transformaciones reversibles.

Ejemplos . Se tienen dos moles de helio a 25 °C, ocupando un volumen de 10 dm³ en un cilindro sumergido en una gran cantidad de agua a 25 °C (fuente térmica). El gas se expande reversiblemente hasta que el volumen es de 20 dm³. La expansión es isotérmica, el gas puede absorber calor del agua. Cuál es el cambio total de entropía ?.

Las ecuaciones (4-1) y (4-3) que definen la entropía son las únicas ecuaciones iniciales para su cálculo termodinámico.

El cambio de entropía del gas (sistema) se calcula entonces así :

$$\Delta S_{gas} = \int_1^2 d q_r / T$$

Por la primera ley $dE = dq_T - dw$, pero como el proceso es isotérmico y suponiendo conducta ideal del gas $dE = 0$ en consecuencia,

$$dq_T = dw$$

Calculando el trabajo (se está considerando sólo el trabajo de expansión).

$$dq_{rev} = dw = n R T \frac{dv}{V}$$

Sustituyendo en la ecuación de entropía, se tiene :

$$dS = nR \frac{dv}{V}$$

Y por integración se obtiene :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2 \text{ mol } 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \ln \frac{20}{10}$$

$$= 11.530 \text{ JK}^{-1}$$

Para calcular el cambio de entropía de los alrededores (agua), basta pensar que la cantidad de calor que absorbió el gas, es exactamente igual a la que perdió el agua y por tanto:

$$\Delta S_{\text{alr}} = - 11.53 \text{ JK}^{-1}$$

En consecuencia $\Delta S_T = 0$, tal como lo establece la segunda ley.

$$\Delta S_t = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} = 11.53 - 11.53 = 0$$

Ejemplo 2. Se tienen dos moles de helio a 25 °C en un cilindro de 10 dm³ conectado con otro cilindro de 10 dm³ por medio de una llave, los recipientes se encuentran sumergidos en un baño de agua a 25 °C al abrir la llave el gas se expande libremente hasta ocupar todo el volumen de 20 dm³ sin que cambie su temperatura.

El proceso evidentemente es irreversible y el sistema (el gas) presenta el mismo estado inicial y el mismo estado final que en el ejemplo anterior.

A pesar de que el proceso es irreversible, el cambio de entropía del sistema se calcula igual que en el caso reversible.

$$\Delta S_{\text{sist}} = n R \ln V_2/V_1 = 11.53 \text{ JK}^{-1}$$

de acuerdo con la segunda ley, la entropía de un sistema es una función exclusiva de su estado. Por tanto la diferencia de entropía entre dos estados determinados es la misma independientemente de cómo el sistema pase de un estado a otro. Este hecho nos ha permitido calcular la variación de entropía del gas ideal que se expan -

siona irreversiblemente desde V_1 a V_2 , utilizando el resultado de la correspondiente expansión reversible.

Nos falta calcular el cambio de entropía de los alrededores. Como la expansión se hizo contra una presión opuesta igual a cero, no se realizó trabajo y, en consecuencia el gas no tiene que absorber calor del agua. La conclusión es que el agua no le pasó absolutamente nada y su ΔS tiene que ser cero. Entonces :

$$\Delta S_T = 11.53 \text{ JK}^{-1} + 0$$

$$\Delta S_T = 11.53 \text{ JK}^{-1}$$

La entropía total aumentó, es decir $\Delta S_T > 0$, en concordancia con la segunda ley, para procesos irreversibles.

4.4.1 PROCESO A TEMPERATURA CONSTANTE.

Este apartado se orienta al cálculo de entropía en las transformaciones de fase. Estos son procesos que evolucionan a temperatura constante (isotérmico) por ejemplo, cambios de estado de agregación como vaporización y fusión. Cuando un sólido funde, la variación de entropía viene dada por :

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad 4-9$$

Siendo ΔH_f la entalpía de fusión y T_f la temperatura de fusión. Para que ocurra esta transformación el sistema absorbe calor, por tanto ΔH_f es positivo y por consiguiente la entropía de la sustancia aumenta al fundir.

Para la vaporización de un líquido a su temperatura de ebullición normal T_b ,

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \quad 4-10$$

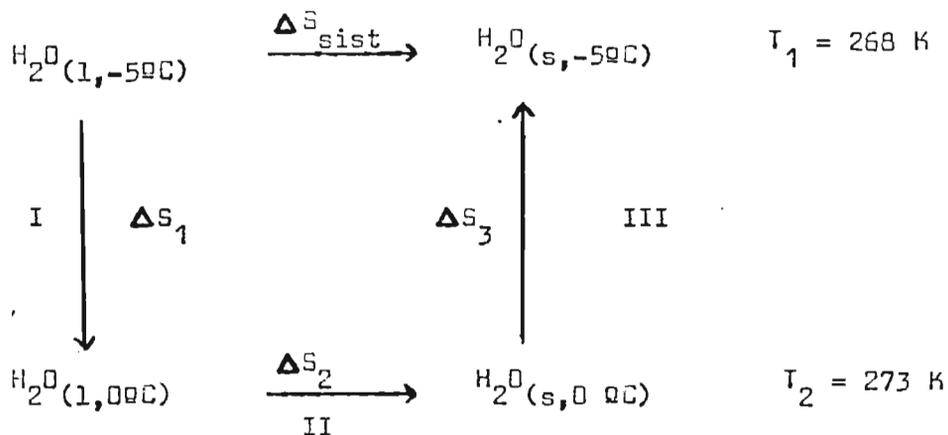
Puesto la transformación de un líquido en vapor absorbe calor, ΔH_{vap} y ΔS son siempre positivos.

En ambos procesos el cambio de entropía se puede calcular directamente tomando en cuenta solamente el sentido natural de la transformación, es decir, se puede diseñar a nivel mental el proceso directo en una sola etapa reversible o se puede realizar experimentalmente cuasiestáticamente.

Pero hay transformaciones de fase en las que el cambio de entropía del sistema no se puede calcular tomando solamente el camino natural en que se da la transformación, este es el caso de un líquido sobreenfriado que de manera directa pasa al estado sólido, el fenómeno es

totalmente irreversible. La transformación es brusca.

Para el cálculo de la entropía se diseña un camino indirecto que una los estados inicial y final. El esquema siguiente ilustra este método, usando como ejemplo el agua sobre enfriada a -5 °C.



En la etapa I el agua líquida se calienta desde -5 hasta 0 °C; en la etapa II, se solidifica reversiblemente y, finalmente, en la etapa III, el hielo se enfría hasta -5 °C.

La sumatoria de las variaciones de entropía de las tres etapas - del camino indirecto da el cambio de entropía del sistema.

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{sist}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\
 &= C_{p(l)} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{(-\Delta H_{\text{fusión}})}{T_f} + C_{p(s)} \ln \frac{T_1}{T_2}
 \end{aligned}$$

donde $C_{p(l)}$ y $C_{p(s)}$ son las capacidades caloríficas del agua líquida y sólida, respectivamente, sus valores están en la Tabla IV



del apéndice; $\Delta H_{\text{fusión}}$, es la entalpía de fusión (tabla 4.1 pág). Sustituyendo adecuadamente los valores de cada uno de los términos de la expresión anterior, se obtiene :

$$\begin{aligned} &= 1.4 + (-22.02) + (-0.69) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -21.310 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El calor desprendido por el agua en el proceso irreversible de solidificación, $-\Delta H_f$ es $-5928.31 \text{ J mol}^{-1}$; puesto que los alrededores absorben esta energía, su cambio de entropía sería :

$$\Delta S_{\text{alr}} = \frac{5928.13}{268.15} = 21.73$$

de donde :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} > 0$$

4.4.2 CALENTAMIENTO A PRESION CONSTANTE (PROCESO ISOBARICO)

Cuando se calienta una sustancia a presión constante, se aplican las siguientes relaciones.

a. Si sólo hay trabajo de expansión

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

b. Como el proceso, es isobárico.

$$q_p = H = n \int C_p dT$$

c) $\Delta E = q - w$

d) El cambio de entropía se calcula tomando en cuenta dos fenómenos simultáneos que se dan y que pueden ser expresados de manera independiente a partir de la siguiente expresión :

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = n \int C_p \frac{dT}{T} \quad 4-11$$

$$\Delta S = n \int (C_v + R) \frac{dT}{T}$$

$$= n \int C_v \frac{dT}{T} + n R \int \frac{dT}{T}$$

$$= n \int C_v \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Como el proceso es a presión constante entonces entre el estado inicial y final se tiene :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = n \int C_v \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 4-12$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Es decir para este tipo de procesos hay dos términos de entropía -

uno por efecto del incremento de la temperatura y otro por el aumento de volumen; la suma de ambos da el cambio de entropía del sistema. Las ecuaciones 4-11 y 4-12 pueden ser aplicadas para encontrar el cambio de entropía de un sistema cerrado que sufre un proceso a presión constante y que el único trabajo involucrado sea de expansión.

Calcular el cambio de entropía para el calentamiento de 2 mol de gas argón a presión constante desde 100 °K y 16.41 dm³ hasta 200 °K y 32.82 dm³. $C_v = 12.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta S &= n C_v \int \frac{dT}{T} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2 \text{ mol} \times 12.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{200}{100} + 2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad \text{K}^{-1} \ln \frac{32.82}{16.41} \\ &= 17.19 + 11.526 \\ \Delta S &= 28.716 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

igual resultado se obtiene aplicando la ecuación 4-9 y $C_p = C_v + R$

$$\begin{aligned}\Delta S &= n C_p \int \frac{dT}{T} \\ &= n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 2 \text{ moles} \times 20.714 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{200}{100} \\ &= 28.716 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Ejemplo: Hallar la variación de entropía de un mol de aluminio al calentarse desde 25 °C. hasta 800 °C. La capacidad calorífica del aluminio es : $C_p = 20.945 + 10.73 \times 10^{-3}T$ (J mol⁻¹K⁻¹)

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 20.945 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + 10.73 \times 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} dT \\ &= 20.945 \ln \frac{1073}{298} + 10.73 \times 10^{-3} (1073 - 298) \\ &= 26.833 + 8.316 \\ \Delta S &= 35.15 \text{ Julios K}^{-1} \end{aligned}$$

4.4.3 PROCESOS A VOLUMEN CONSTANTES.

Para este proceso, por ejemplo un cambio de temperatura a - volumen constante. Las siguientes relaciones son las indi cadas :

- a) Como no hay cambio de volumen, el trabajo de expansión - es cero.

b) $dE = dq - dw$

si en el proceso no hay otro tipo de trabajo , $dw = 0$

$$dE = dq = n C_v dT$$

c) El cambio de entropía se calcula teniendo también presente dos fenómenos simultáneos , y que de manera análoga a la sección 4.4.2 se pueden expresar de manera independiente a partir de - la expresión :

$$\Delta S = n \int C_v \frac{dT}{T}$$

4-13

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \int (C_p - R) \frac{dT}{T} \\ &= n \int C_p \frac{dT}{T} - nR \int \frac{dT}{T} \\ &= n \int C_p \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

Como el proceso es a volumen constante

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \int C_p \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= \Delta S_1 - \Delta S_2 \end{aligned}$$

4-14

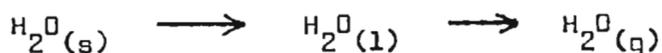
En un proceso de calentamiento a volumen constante la entropía del sistema viene dada por la suma de las magnitudes, dadas por la 4-14

En este caso como el anterior, es necesario expresar la capacidad calorífica en función de la temperatura cuando el intervalo de ésta es varias centenas de grados.

4.5 LA ENTROPIA Y EL ORDEN DE LAS COSAS.

Según se ha indicado ya en el capítulo 1, que al especificar un estado termodinámico se ignoran las propiedades individuales de cada átomo debido a que son innecesarias para una descripción macroscópica del sistema. Sin embargo cualquier propiedad macroscópica es una consecuencia del movimiento y posición de partículas atómicas.

Ahora bien, es conveniente asociar la entropía con la idea del orden y de la probabilidad, aunque sea en forma elemental. Se puede hacer referencia a un sólido que por calentamiento, se convierte en líquido y éste en gas a la presión constante de una atmosfera, este proceso se representa a continuación.



a medida que pasamos del estado de sólido al de líquido y -

luego al de gas aumenta el desorden del sistema.

Cuando un sólido funde, la variación de entropía viene dada por :

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} = \frac{\Delta H_{fus.}}{T_f}$$

Para la transformación de sólido a líquido ya se estableció que la entropía de la sustancia aumenta al fundir. En un sólido las moléculas tienen que ocupar posiciones fijas en la red cristalina - mientras en un líquido la localización de una molécula con respecto a las demás está mucho menos restringida, ésto, da lugar a un aumento del caos o desorden y en consecuencia, de la entropía. Es to mismo sucede en la vaporización de un líquido a su temperatura de ebullición T_b , la entropía del sistema se incrementa.

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

Siendo ΔH_{vap} la entalpía de vaporización. Puesto que la transformación de líquido en vapor absorbe calor ΔH_v y ΔS son positi vos.

En la tabla V se presenta la entropía de fusión y de evaporización de varias sustancias. En ella se puede observar que el aumento de entropía en la vaporización es considerablemente mayor - que en la fusión. Es to indica que el aumento del desorden que se

produce en el paso del líquido a vapor es mayor que en el paso de sólido a líquido, lo cual está totalmente de acuerdo con la descripción molecular de estos tres estados de la materia, es decir, un sólido se aproxima al estado de orden molecular perfecto; un líquido está ligeramente ordenado; y un gas se aproxima al caos molecular completo, entonces se puede decir, que a mayor desorden habrá mayor entropía; esta conclusión es importantísima, porque con ella se aclara inmediatamente el significado de la entropía, que así viene a ser una medida del orden de las cosas, y como el orden está relacionado con la probabilidad de los sucesos, los más probables son los que conducen al desorden, (recuérdase que aquí se habla de sucesos espontáneos).

Es conveniente tener presente que la entropía de vaporización de la mayor parte de los líquidos es aproximadamente igual a 87.86

$$\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot$$

Este hecho que recibe el nombre de regla de Trouton, permite estimar de una forma sencilla el valor de ΔH_{vap} para un líquido si se conoce su temperatura de ebullición ya que :

$$\Delta S = 87.86$$

$$\Delta H_{\text{v}} = 87.86 T_{\text{b}}$$

La interpretación molecular de la regla de Trouton es : El aumento del caos o desorden molecular que se produce en la vaporización es casi el mismo para todos los líquidos.

4.6 ENTROPIAS ABSOLUTAS Y TERCERA LEY.

Hemos visto como se calcula la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema, también, que hay una relación entre la entropía y el orden, y que al aumentar el orden de los sistemas, disminuye su entropía; sin embargo no hemos asignado un valor absoluto de la entropía a ningún estado . Pero la interpretación molecular de la entropía sugiere la forma de determinar entropías absolutas. Por ejemplo; si un sólido cristalino puro se enfría continuada y lentamente, el desorden causado por los movimientos de los átomos va disminuyendo al bajar la temperatura hasta que en el cero absoluto, todos los átomos se encuentran en su nivel energético más baja posible y si no hay imperfecciones en la red cristalina, se tendrá un orden casi perfecto y por tanto una entropía mínima.

Este argumento constituye el fundamento del tercer principio de la termodinámica "La entropía de un cristal perfecto de cualquier elemento o compuesto es cero a cero grado Kelvin".

Teniendo en cuenta la tercera ley, o sea, que la entropía de los elementos y los compuestos se considera cero a cero grados absolutos - siempre que la sustancia este libre de impurezas, se encuentra en estado cristalino y el cristal sea perfecto, se puede evaluar la entropía absoluta, S , de una sustancia en la forma.

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{dq_r}{T}$$
$$S - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dt}{T} \quad (P \text{ constante})$$

por la tercera ley de termodinámica $S_0 = 0$, entonces :

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad 4-16$$

Esta expresión es fundamental en las investigaciones termodinámicas de los procesos químicos porque las entropías absolutas son magnitudes de gran importancia para los cálculos de los equilibrios químicos.

Para el cálculo de la entropía de una sustancia usando la ecuación 4-16 es necesario saber los valores experimentales de la capacidad calorífica, determinada hasta las temperaturas más bajas posibles, generalmente se han llegado a medir a temperaturas como 10 a 15 °K. Para calcular el cambio de entropía abajo de esas temperaturas se puede usar la aproximación conocida como ley de Debye : a temperaturas cercanas al cero absoluto la capacidad calorífica es proporcional a T^3 .

$$C_p \approx A T^3 \quad 4-17$$

donde A es una constante de proporcionalidad.

El método de cálculo de la entropía para este rango de temperatura se ilustra a continuación: supongamos que para una sustancia se conoce el valor de C_p a 15 °K, el cambio de entropía de 0 hasta 15 °K se calcula así :

$$S_{15} = \int_0^{15} C_{p,15} \frac{dt}{T} = \int_0^{15} AT^2 dT = \left. \frac{AT^3}{3} \right|_0^{15} \quad 4-18$$

$$S_{15} = \frac{C_{p,15}}{3} \quad 4-19$$

o sea que la entropía de la sustancia a 15 °K es la tercera parte

del valor de la capacidad calorífica medida a la temperatura de 150K.

Si se desea saber la entropía absoluta de la sustancia a temperatura ambiente a partir de los 150K y, suponiendo que se producen transiciones de fase tales como fusión y vaporización (ebullición), a ciertas temperaturas T_f y T_b respectivamente, la evaluación de la ecuación 4-16 conduce a seis términos.

$$S_T = \frac{C_{P15}}{3} + \int_{15}^{T_f} C_{P_s} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f^0}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_{P_l} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^T C_{P_g} \frac{dT}{T} \quad 4-20$$

donde C_{P_s} , C_{P_l} y C_{P_g} son respectivamente las capacidades caloríficas de la sustancia en el estado sólido, líquido y gas.

Las tres magnitudes integrales de la ecuación 4-20 se evalúan por medio de una integración gráfica, para esto, se necesitan valores experimentales de C_p a la correspondiente temperatura T a lo largo de todo el intervalo, es decir, de 150K hasta la temperatura ambiente. Con estos datos se construye un gráfico ploteando C_p/T contra T (o C_p contra $\ln T$) el valor numérico de las tres integrales se obtiene midiendo el área bajo la curva obtenida.

En la figura 4.2, que ilustra el método gráfico para la determinación de la entropía con el ejemplo del cálculo para el etileno, están representadas las curvas C_p/T contra T . Para el etileno - sólido, líquido y gaseoso. Las variaciones de la entropía en las transformaciones de estado de agregación naturalmente no se pueden ver reflejadas en el diagrama, sin embargo la entropía estándar del etileno resulta de la ecuación 4-20. De manera análoga se puede calcular la entropía de cualquier sustancia.

La entropía de las sustancias se pueden hallar también por otro resultado, mediante un cálculo cuántico estadístico, su descripción no es tema de este libro.

4.6.1 ENTROPIAS DE FORMACION Y ENTROPIAS DE REACCION.

A partir de las entropías absolutas se pueden calcular las entropías de formación de un compuesto como también el cambio de entropía de una reacción química mediante las expresiones:

$$\Delta S_{f298}^{\circ} = S^{\circ}(\text{compuesto}) - S^{\circ}(\text{elementos}) \quad 4-21 \text{ a}$$

$$\Delta S_r^{\circ} = S^{\circ}(\text{prod}) - S^{\circ}(\text{react}) \quad 4-21 \text{ b}$$

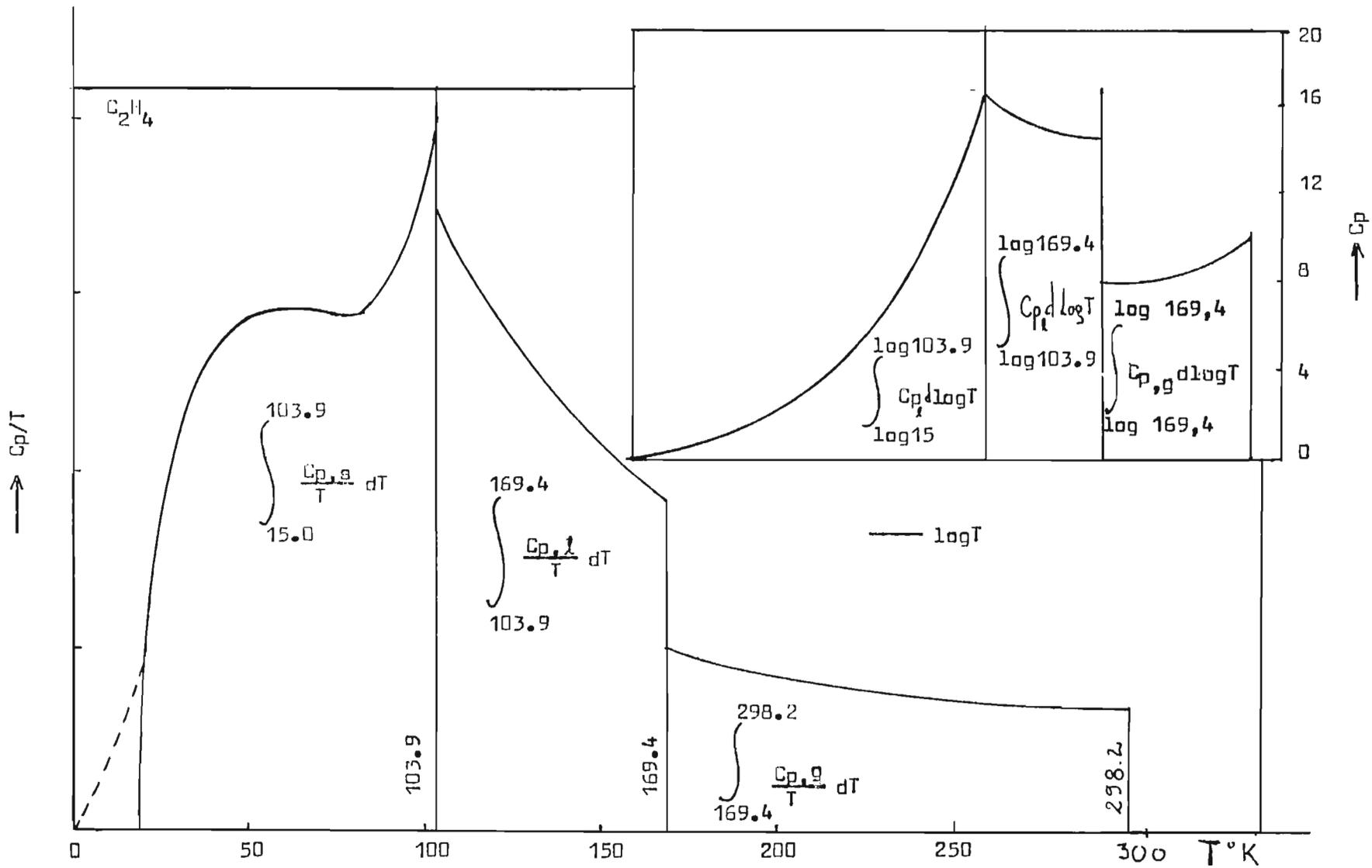
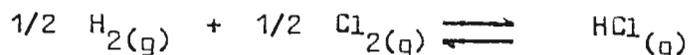


Fig. 4-3 Cálculo gráfico de la entropía del etileno.

Ejemplo : 4-1.

Calcular la entropía standar de formación de un mol de HCl gaseoso a partir de sus elementos a 26 °C.



Solución : aplicando la ecuación (4-21) a la reacción se tiene :

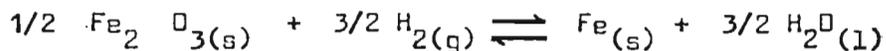
$$\Delta S_f^\circ = S^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{Cl}_2} - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{H}_2}$$

Utilizando los datos de entropía absoluta de la Tabla IV del apéndice.

$$\begin{aligned} \Delta S_f^\circ &= 186.61 - 65.27 - 011.29 \\ &= 10.05 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Ejemplo 4-2.

Calcular la variación de entropía standar que tiene lugar en la reacción :



Solución :

$$\Delta S_{298}^\circ = \frac{3}{2} S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{Fe}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - \frac{3}{2} S^\circ(\text{H}_2)$$

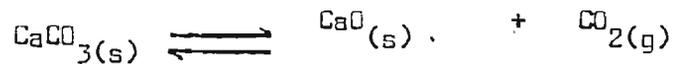
$$\Delta S_{298}^\circ = - 64.260 \text{ JK}^{-1}$$

la variación de entropía entre productos y reactantes es negativo -

lo que indica que hay un aumento en el orden del sistema al pasar los reactantes a productos.

Ejemplo 4-3.

Calcular la variación de entropía en la descomposición del carbonato de calcio.



$$\Delta S_{298}^{\circ} = S^{\circ}(\text{CaO}) + S^{\circ}(\text{CO}_2) - S^{\circ}(\text{CaCO}_3)$$

$$39.75 + 213.80 - 92.88$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 160.67 \text{ JK}^{-1}$$

La variación de entropía es grande y positiva. Los productos representan un estado más desordenado del sistema debido a que las moléculas de CO_2 no están localizadas en posiciones fijas, como ocurre cuando estos átomos forman parte del cristal de CaCO_3 .

4.7 ENTROPIA COMO CRITERIO DE EQUILIBRIO.

De acuerdo con la segunda ley la condición de entropía máxima es un criterio adecuado para el equilibrio de siste-

mas aislados para cualquier tipo de procesos. Sin embargo al químico le interesa particularmente aplicar este criterio de equilibrio a las reacciones químicas, es decir, éste quisiera poder predecir si una reacción se va a realizar espontáneamente en una determinada dirección. El procedimiento para saberlo sería calcular el cambio entrópico de la reacción en esa dirección usando la ecuación 4-21, calcular también el cambio de los alrededores y sumarlos para obtener el cambio total; si el resultado fuera de entropía positiva, la conclusión sería que la reacción va a ser espontánea en la dirección indicada. Pero si ΔS total fuera negativa, indicaría que la reacción va a ser espontánea en la dirección contraria. Consideremos el cambio de entropía de la reacción del ejemplo 4-2 cuyo valor es -64.26 J K^{-1} ; a esta cifra habría que sumar el cambio de entropía de los alrededores para obtener el cambio total y dependiendo del signo, decidir si es posible o no la reacción directa. Sin embargo la dificultad que presenta este método es que normalmente no puede calcular el cambio de entropía de los alrededores debido a que no se sabe con precisión hasta donde llega la influencia del sistema sobre ellos. Por tanto es necesario establecer un criterio de equilibrio con el fin de que se pueda utilizar adecuadamente para tratar las reacciones químicas.

4.8 ENERGIA LIBRE. OTRO CRITERIO DE EQUILIBRIO.

Se ha establecido que para un sistema no adiabático se aplica la relación :

$$d S \gg \frac{d q}{T}$$

En esta relación el signo "mayor que" se aplica a variaciones realmente posibles e irreversibles; el signo "igual" a las variaciones reversibles y por tanto a situaciones de equilibrio. Este es el criterio de equilibrio más general y muy difícil de aplicar a las reacciones químicas. Por eso una nueva función menos general pero que tiene un mayor valor práctico en su aplicación al estudio de los procesos individuales, se ha establecido. Esta nueva función recibe el nombre de energía libre de Gibbs (G) y se define como :

$$G = H - T S \quad (4-22)$$

* Es conveniente mencionar que algunas veces se utiliza otra forma de energía libre conocida como energía libre de Helmholtz, que se define como :

$$A = E - T S$$

Este libro únicamente considera el estudio de la energía libre de Gibbs y, nos referiremos a ella como energía Libre.

Puesto que G solamente depende de funciones de estado, también es una función de estado y sus dimensiones son las de energía.

Con el fin de analizar las propiedades de la energía libre, comenzaremos combinando la primera ley con la segunda. Para sistemas cerrados :

$$\begin{aligned}d E &= d q - d w \\d S &\gg \frac{d q}{T} \\d E &\ll T d S - d w\end{aligned}\tag{4-23}$$

Si se considera sistemas que sólo intercambian trabajo del tipo presión - volumen; entonces :

$$d E \ll T d S - p d V\tag{4-24}$$

ahora, diferenciando la (4-22)

$$d G = d H - T d S - S d T\tag{4-25}$$

introduciendo en la (4-25) la definición de entalpía ($H = E + PV$)

$$d H = d E + p d V + V d P$$

se tiene :

$$d G = dE + P dV + V d p - T d S - S d T$$

introduciendo la 4-24 se obtiene :

$$d G \ll V d P - S d T \quad (4-26)$$

Esta ecuación, en general válida para los sistemas cerrados y que el único trabajo posible sea el de expansión, es particularmente útil para sistemas y procesos para los que la temperatura y presión se - mantiene constantes.

Estas condiciones son de interés para el químico ya que la mayor - parte de las reacciones químicas se realizan en recipientes que están rodeados por un termostato y que están abiertos a la presión at mosférica.

Debido a que T y P son constantes la 4-26, se reduce a :

$$(d G \ll 0)_{p,T} \quad (4-27)$$

Esta última expresión constituye el criterio más conveniente para - el equilibrio de los procesos químicos.

De acuerdo a la (4-27) pueden distinguirse tres casos para las trans formaciones químicas :

1. Si el proceso químico es reversible o el sistema está en equili-
brio.

$$d G = 0 \quad (T, P \text{ constante})$$

$$\Delta G = 0 \quad (4-28)$$

en este caso su energía libre permanece constante.

2. Si el sistema sufre un cambio irreversible (como sucede en los procesos reales), su energía libre disminuye.

$$d G < 0 \quad (T, P \text{ constante}) \quad (4-29)$$

$$\Delta G < 0$$

o sea, un sistema que no está en equilibrio tenderá a cambiar - irreversiblemente, con lo cual su energía libre va disminuyendo hasta que ya no es posible un cambio ulterior. El sistema está en equilibrio. En este punto la energía libre adquiere un valor mínimo y entonces permanece constante. Según la (4-27) el sentido en que los procesos a T y P ctes. tienden a evolucionar es hacia menor energía libre.

3. Un proceso para el que

$$d G > 0$$

$$\Delta G > 0$$

es un proceso no espontáneo o sea termodinámicamente está prohibido.

Observése que todo lo que se a dicho está referido a la energía libre del sistema y que lo sucedido a los alrededores no interesa. Esta es la ventaja que tiene la energía libre sobre la entropía como criterio de equilibrio.

Veamos como las consideraciones anteriores pueden ser aplicadas a una reacción hipotética :



si conociéramos la energía libre de las sustancias; A, B, C, y D.-

Calcularíamos la ΔG de la reacción así :

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \sum G_{\text{productos}} - \sum G_{\text{react.}} \quad (4-31_a)$$

$$\Delta G = d G_D + c G_C - a G_A - b G_B \quad (4-31_b)$$

Si la reacción fuera espontánea en la dirección indicada, la cantidad ΔG resultaría negativa. Si la cantidad ΔG resultara positiva la reacción sería no espontánea.

Pero aquí se presenta un problema, porque las energías absolutas de las sustancias no se conocen. Este problema se resolverá de manera satisfactoria más adelante. Mientras tanto conviene dar una in

interpretación de la función de energía libre, para que adquiriera mayor significado y se le maneje con la debida confianza.

A temperatura constante la 4-22 se transforma en :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 4-32$$

Esta ecuación, es sin duda una de las relaciones matemáticas más fundamentales de toda la química, se llama ecuación de Gibbs-Helmholtz, en honor de los hombres que hicieron posible su desarrollo.

Por experiencia se sabe que los sistemas mecánicos tienden a desplazarse hacia estados de baja energía; por ejemplo, una piedra en un precipicio es impulsada hacia abajo por la gravedad y solamente existe equilibrio cuando la energía potencial está en su mínimo con la piedra en el punto más bajo. Por analogía y según la (4-29) el sentido en que los sistemas termodinámicos (a presión y temperatura constante) tienden a evolucionar es hacia menor energía libre .

Con este razonamiento y como puede observarse en la ecuación 4-32.- Cuanto más negativo es ΔH , tanto más negativo es también ΔG .

Por tanto, los procesos en los que el sistema pasa de su estado de energía elevada hasta otro de baja energía tienden a transcurrir espontáneamente.

Por otra parte cuando más positivo es ΔS tanto más negativo es ΔG . De manera que un proceso en donde el sistema pasa de un estado de menor a otro de mayor desorden (de baja a elevada probabilidad) tiende a producirse espontáneamente.

Por consiguiente, el que un proceso sea o no espontáneo a presión y temperatura constante dependerá de los dos términos ΔH y $T\Delta S$ es decir, hay dos fuerzas impulsadoras que gobiernan el comportamiento de los sistemas : la tendencia a su mínimo de entalpía y un máximo de entropía.

4.9 EFFECTOS DE LA TEMPERATURA EN LA ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES

Cuando aumenta la temperatura de una reacción a presión constante, la dirección en que avanza la reacción de manera espontánea puede cambiar o no, dependiendo del signo de ΔH y ΔS .

Las cuatro posibles situaciones deducidas de la ecuación de Gibbs - Helmholtz se resume en el cuadro 4-1.

Observese que si ΔH y ΔS tiene signos opuestos (casos I y II), es imposible, sólo por un cambio en la temperatura, invertir la dirección de la reacción espontánea.

Los dos términos ΔH y $T\Delta S$ se refuerzan mutuamente y ΔG tiene el mismo signo a cualquier temperatura. Un ejemplo de la descomposición del óxido nitroso en sus elementos a 25 °C.



Para el cual $\Delta H = - 81.59 \text{ KJ mol}^{-1}$ y $\Delta S = + 75.31 \text{ JK}^{-1}$ sustituyendo en la ecuación de Gibbs-Helmholtz se tiene :

$$\Delta G = - 104.18 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Puesto que $\Delta G < 0$ y es el caso 1, la descomposición se producirá espontáneamente a cualquier temperatura.

Aunque el razonamiento termodinámico demuestra que el óxido nitroso es inestable el gas no presenta una tendencia evidente a transformarse en sus elementos, debido a que la velocidad de descomposición a temperatura ambiente es pequeña, pero la reacción se produce en la forma prevista. La termodinámica solamente puede predecir la eventual dirección de una reacción química y la posición de equilibrio, pero nada puede decir sobre la velocidad de esa reacción para establecer el equilibrio.

Es muy común encontrar que ΔH y ΔS tienen el mismo signo (Casos III y IV). Cuando sucede esto, los factores de entalpía y entropía se oponen el uno al otro, ΔG cambia de signo a medida que aumenta la temperatura.

C A S O	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	OBSERVACIONES
1	-	+ ...	< 0	Espontánea a cualquier T.
2	+	- ...	> 0	Reacción no espontánea a cualquier T.
3	+	+	$\left\{ \begin{array}{l} > 0 \text{} \\ < 0 \text{} \end{array} \right.$	No espontánea a T. Baja.
				Espontánea a T alta.
4	-	-	$\left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{} \\ > 0 \text{} \end{array} \right.$	Espontánea a T baja.
				No espontánea a T <u>al</u> ta.

Cuadro 4-1. Efecto cualitativo de la temperatura en la espontaneidad de una reacción.

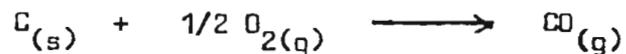
4.10 LA ENERGIA LIBRE TIPO

Como la energía libre absoluta no se puede conocer ya que por definición presenta el término absoluto entalpía que no puede medirse, por eso es necesario establecer un estandar o patrón arbitrario que es el mismo seleccionado para entalpías de esa manera se puede asignar valores absolutos a las energías libres.

Se asigna el valor cero a las energías libres de los elementos en su estado natural, a la presión de una atmósfera y a una temperatura de-

25 °C que debe especificarse. Cuando el elemento tiene varias formas alotrópicas se selecciona una como referencia.

Para compuestos químicos, es necesario definir la "energía libre de formación" para ello se escribe una ecuación que presente la formación del compuesto a partir de sus elementos en su estado estándar - por ejemplo para el monóxido de carbono :



El cambio en energía libre de esta reacción es la energía libre estándar de formación del monóxido de carbono, ΔG_f^0 .

Para obtener el valor numérico de esta cantidad a 25 °C, se calcula el cambio de entropía estándar de la reacción :

$$\Delta S_{\text{reacción}}^0 = S_{\text{CO}(g)}^0 - 1/2 S_{\text{O}_2}^0 - S_{\text{C}}^0$$

Se busca en tablas la entalpía tipo de formación del monóxido y se aplica la ecuación :

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \quad 4-33$$

De esta manera se preparan tablas como la IV del apéndice, donde se indica la energía libre para diversos compuestos.

Las energías libres de formación se emplean para calcular los cam -

bios de energía libre de otras reacciones.

El procedimiento es :

$$\Delta G_{\text{reac.}}^{\circ} = \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{reactantes}) \quad 4.34$$

ΔG° depende solamente de la naturaleza de los reactantes y productos, así como de la temperatura. El signo de la variación

ΔG° nos dice si el proceso se producirá o no. Se debe tomar en cuenta el hecho que la magnitud calculada con la 4-34 es significativa solo si se dá la ecuación explícita total ajustada de la reacción a la que se aplica.

Con ésto, ya tenemos los medios para predecir la espontaneidad de las reacciones, aunque solamente limitandonos a la temperatura de 25 °C y a la presión de una atmosfera.

PROBLEMAS

1. Evaluar el cambio de entropía para la formación del metanol a partir de sus elementos a 25 °C. (use los valores de S^0 dados en el apéndice).

Respuesta. : - 242 JK⁻¹

2. Calcular el cambio de entropía para el calentamiento de 2 moles de argón a presión constante de 100 K a 200 K. $C_v = 12.4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. (asumió comportamiento ideal)

Respuesta.: 28.7 JK⁻¹

3. Calcular el cambio de entropía del problema anterior si el proceso se desarrolla a volumen constante.

Respuesta.: 17.2 JK⁻¹

4. Si los procesos de los problemas 2 y 3 se desarrollan reversiblemente cual es el cambio de entropía del universo para ambos procesos.

5. Dos moles de un gas ideal son calentados de 300 K a 400^oK, con el correspondiente incremento de volumen de 0.0462 dm³ a 0.0574 dm³.

Calcular el cambio de entropía del gas si $C_p = 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Respuesta.: $10.8 \text{ J}^{\circ} \text{K}^{-1}$

6. Una muestra de 51 gr de CO_2 ($M = 44 \text{ gr mol}^{-1}$) sufre un cambio de $T_1 = 400^{\circ} \text{K}$ y $V_1 = 71 \text{ dm}^3$ hasta $T_2 = 350^{\circ} \text{K}$ y $V_2 = 93 \text{ dm}^3$. - Si el gas se comporta idealmente y $C_p = 4.3 R$ encontrar ΔS gas.

Respuesta.: $-1.65 \text{ J}^{\circ} \text{K}^{-1}$

7. 2 Moles de un gas mono atómico ideal sufre una expansión reversible desde 2 atm, hasta 1 atm, Si $T_1 = 100^{\circ} \text{K}$ y $V_2 = 12.6 \text{ dm}^3$.

Calcular : a) ΔS gas y ΔS alred.

b) ΔE , q, w.

c) ΔH

8. Calcular el cambio de entropía total que experimenta un mol de gas argón a la presión constante de 1 atm para el siguiente proceso :



$$C_p^{(l)} = 13.4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_v = 7.73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_b(g) = 87 \text{ K}$$

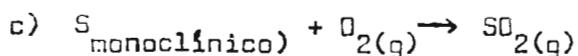
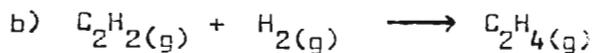
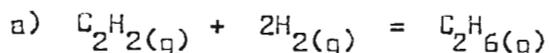
$$C_p = 20.7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\text{Respuesta.: } 126 \text{ JK}^{-1}$$

9. Calcular el incremento de entropía de 3 moles de H_2 cuando cambian de 300°K y 1 atm hasta 1000°K y 3 atm.

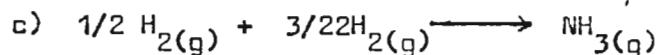
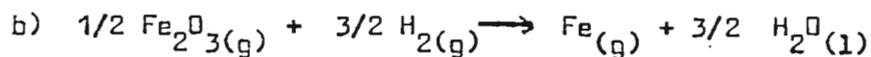
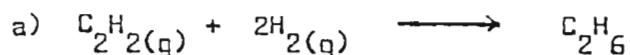
$$\text{Respuesta.: } 78.6 \text{ JK}^{-1}$$

10. Encontrar el cambio de entropía a 298.15°K para las reacciones:



$$\text{Respuesta.: } \text{a) } -232.48 \text{ JK}^{-1}$$

11. Calcular a 25 °C y 1 atm la ΔS de las siguientes reacciones y explique los resultados basándose en la relación orden-entropía.



Respuesta.: a) -232.52 JK^{-1}

12. Calcule la ΔG° de la reacción en todos los casos del problema anterior y basándose en los resultados diga si las reacciones son espontáneas a una atmósfera y 25 °C.

Respuesta .: a) -242.0 KJ

13. Calcule la ΔG_f° de los siguientes componentes :

150 butano, acetileno, metanol, ácido acético.

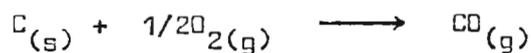
14. Para la siguiente reacción hipotética, $A \longrightarrow B$, realizada a presión constante de 302°K se tiene $\Delta H = -102 \text{ KJ}$ y $\Delta S = -330 \text{ JK}^{-1}$.

Es espontánea esta reacción? Explique.

15. Con los datos siguientes :

$S^\circ_{25^\circ\text{C}}$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	C_p° ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
$C_{(s)}$ 5.694	$16.86 + 4.77 \times 10^{-3}T - 8.54 \times 10^{-5}T^{-2}$
$O_2(g)$ 205.1	$29.96 + 4.18 \times 10^{-3}T - 1.67 \times 10^{-5}T^{-2}$
$CO(g)$ 197.5	$28.41 + 4.10 \times 10^{-3}T - 0.46 \times 10^{-5}T^{-2}$

Encontrar ΔS° a 500 K para la reacción :



Respuesta.: $90.17 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

16. Para el proceso $D \longrightarrow E$, se encuentra que $\Delta G = 36.1 \text{ KJ}$.

Si ΔH y ΔS son negativos e independientes de la temperatura.

Qué cree usted que se debe de hacer para que la reacción tienda a ser espontánea ?

CAPITULO QUINTO

CAPITULO QUINTO

5. EL EQUILIBRIO QUIMICO

5.1 INTRODUCCION.

En el capítulo anterior se mostró como se puede usar el signo del cambio de energía libre, ΔG , para efectuar predicciones en lo que respecta a la espontaneidad de una reacción. - Los cálculos tenían la finalidad de responder a una pregunta muy importante, En qué dirección avanzará una reacción espontáneamente cuando los reactivos y los productos, están a una atmósfera de presión ?

Este capítulo se enfocará a la derivación de las constantes de equilibrio, lo que nos va a permitir calcular rendimientos de las reacciones a 25 °C y una atmósfera, y posteriormente se estudiarán métodos para calcular constantes de equilibrio a otras temperaturas.

5.2 LA ENERGIA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Con la idea de encontrar una relación entre la energía libre de una reacción y su rendimiento, apliquemos la definición de G a una reacción hipotética entre gases.



Vamos a deducir una expresión para la variación de energía libre que se produce cuando los reaccionantes a las presiones arbitrarias P_A , P_S se convierten en productos a las presiones arbitrarias P_C , P_D .

$$G = H - TS$$

$$dG = dq - dw + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Para reacciones reversibles en las que el único trabajo posible es el de presión - volumen y refiriéndonos a sistemas cerrados :

$$dG = VdP - SdT \quad 5-1$$

Esta importante ecuación expresa como varía la energía libre con la presión y la temperatura. Para una variación a temperatura constante ($dT = 0$),

$$dG = VdP \quad 5-2$$

Si se trata de gases a presiones bajas; es decir, gases que se comportan idealmente

$$V = \frac{RT}{P} \quad \text{y} \quad \int dG = RT \int \frac{dp}{P} \quad 5-3$$

Al integrar desde una presión (P_0) hasta cualquier presión (P) se obtiene :

$$\Delta G = G - G^0 = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad 5-4$$

En esta ecuación G es la energía libre por mol de gas a una presión arbitraria P y G° es la energía libre estandar de un mol de dicho gas a la presión estandar, P_0 , de una atmósfera.

Puesto que $P_0 = 1$

$$G - G^{\circ} = RT \ln P \quad 5-5$$

y para n moles se tiene :

$$n(G - G^{\circ}) = nRT \ln P$$

Donde $G - G^{\circ}$ representa el cambio de energía libre por mol de un gas en el proceso en las condiciones establecidas.

La ecuación 5-5 puede también escribirse :

$$G = G^{\circ} + RT \ln P \quad 5-6$$

Puesto que el proceso que se está analizando es una reacción química, es importante hacer las siguientes consideraciones, suponiendo que el gas es uno de los reactivos, su presión parcial va a disminuir, debido a que se consume en la reacción. Si fuera un producto su presión parcial tendría que aumentar.

Para cada uno de los reactivos y productos tendríamos que escribir una ecuación como la anterior, tomando en cuenta los coeficientes es-

tequiométricos de la ecuación química balanceada.

Así tenemos que, para la reacción hipotética planteada al principio de esta sección, se cumplirá que :

$$\left. \begin{array}{l} a G_A = a G_A^{\circ} + a RT \ln P_A \\ b G_B = b G_B^{\circ} + b RT \ln P_B \end{array} \right\} \text{Reactantes}$$
$$\left. \begin{array}{l} c G_C = c G_C^{\circ} + c RT \ln P_C \\ d G_D = d G_D^{\circ} + d RT \ln P_D \end{array} \right\} \text{Productos}$$

Ahora bien, como deseamos relacionar el cambio de energía libre de la reacción con el rendimiento, es decir, con las presiones parciales, se plantea la ecuación;

$$\Delta G = \sum G_{\text{prod}} - \sum G_{\text{react.}} \quad 5-7$$
$$= c G_C + d G_D - a G_A - b G_B$$

Se sustituye ahora las expresiones correspondientes. Para la energía libre de cada reaccionante y producto de esa manera :

$$\Delta G = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 + cRT \ln P_C +$$

$$dRT \ln P_D - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B \quad 5-8$$

Pero :

$$cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 = \Delta G^0 \quad 5-9$$

donde : ΔG^0 es la variación de energía libre estandar de la reacción y es la diferencia entre las energías libres estandar de los productos y los reaccionantes, por tanto la ecuación 5-8 se puede escribir así :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b} \quad 5-10$$

Esta expresión general llamada Isoterma de reacción representa la variación de la energía libre que acompaña a la conversión de los reaccionantes a las presiones arbitrarias P_A , P_B , en los productos a las presiones arbitrarias P_C y P_D . Cada presión está elevada a una potencia que es el coeficiente estequiométrico de dicho compuesto en la reacción química.

Puesto que los exponentes en la expresión de equilibrio (ec 5-10), - corresponden a los coeficientes en la ecuación química balanceada, - es absolutamente necesario saber correctamente como se verifica la - reacción para poder interpretar el valor numérico de la constante de equilibrio.

Cuando la reacción alcanza el equilibrio, las presiones parciales - de productos y reactantes serán las de equilibrio, entonces; por el criterio de equilibrio establecido (ec 4-28), tendremos que :

$$\Delta G = 0 \quad (P, T \text{ constantes})$$

Por tanto, la ecuación 5-10 queda :

$$\Delta G^0 = - RT \ln \left[\frac{P_D^d \cdot P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] \quad 5-11$$

La relación de presiones parciales de equilibrio se denomina constante de equilibrio, (k_p)

$$k_p = \left[\frac{P_D^d \cdot P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] \quad 5-12$$

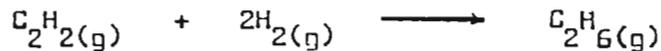
P_i representa la presión parcial de equilibrio de cada gas.

De manera que la 5-11 se transforma :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p \quad 5-13$$

La constante de equilibrio K_p para una reacción donde los participantes se comportan idealmente, puede ser calculada si se conoce ΔG° de la reacción, donde ΔG° puede ser encontrada a partir de tablas de valores de ΔG_f° de cada uno de los participantes.

Ejemplo : Calcular la constante de equilibrio para la reacción :



a 298.15 K, y 1 atm. de presión

Solución:

$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(C_2H_6) - 2\Delta G_f^{\circ}(H_2) - \Delta G_f^{\circ}(C_2H_2)$$

en la tabla IV del apéndice se encuentran los correspondientes valores de ΔG_f°

$$\Delta G_r^{\circ} = - 242 \text{ KJ}$$

Aplicando la ecuación 5-13 :

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT}$$

$$= - \frac{- 242,000\text{J}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298.15 \text{ K})}$$

$$\ln K_p = 97.6$$

Por antilog se obtiene :

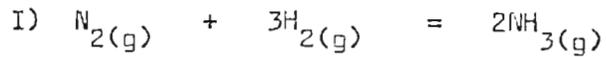
$$K_p = 2.4 \times 10^{42}$$

A la vista de la ecuación 5-13 la constante de equilibrio y la variación de energía libre estandar están relacionadas en una forma muy sencilla. La ΔG^0 es una constante que depende, para una temperatura fijada solamente de la naturaleza de reactantes y productos, entonces de la ecuación 5-13 se deduce que la constante de equilibrio a una temperatura dada también depende solamente de la naturaleza de los reactantes y productos.

Sin embargo para poder interpretar el valor numérico de la constante de equilibrio hay necesidad de conocer en que forma está escrita la ecuación química balanceada. Para comprender lo dicho refiramonos a la síntesis de amoníaco.

Suponiendo comportamiento ideal de los gases que toman parte en la -

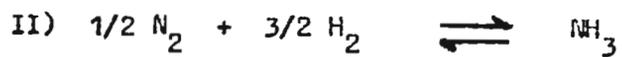
reacción y escribiéndola así :



La expresión de la constante vendrá dada :

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

Si la reacción se escribe :



$$K'_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}} = (K_p)^{1/2}$$

Y si la reacción se escribe :



$$K''_p = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} = \frac{1}{K_p}$$

En esta última expresión la constante K_p'' representa el inverso de la constante de equilibrio K_p de la síntesis del amoníaco (ecuación I), en este caso el cambio en la energía libre normal de Gibbs tendrá la misma magnitud pero con signo contrario.

Cada una de las tres expresiones escritas son una forma válida para expresar la condición de equilibrio. Evidentemente, la constante de equilibrio adquiere significado solamente cuando está asociada con las reacción química correspondiente.

La ecuación 5-13 es una de las deducciones más importantes en termodinámica química, pero es necesario recordar siempre, que solamente se aplica a los gases, con el requisito adicional que se comporta idealmente, es decir, la ecuación sirve únicamente a presiones bajas.

Otra consideración es preciso hacer con respecto a las ecuaciones 5-11 y 5-13.

En la ecuación 5-6

$$G = G^0 + RT \ln P \quad 5-6$$

No se toma el logaritmo de un número que tiene dimensiones puesto que en realidad la ecuación es :

$$G = G^0 + RT \ln P/P_0 = G^0 + RT \ln P/1$$

Donde 1 del denominador del término de presión también tiene dimensiones.

Por lo tanto, las dimensiones de presión se anulan y de hecho se toma el logaritmo de un número adimensional, tanto aquí como en la expresión de la constante de equilibrio.

Examinemos las consecuencias de la ecuación 5-13. Si para una reacción el valor del cambio de energía libre estandar es un número negativo ($\Delta G^{\circ} < 0$), ésto indica que la conversión de los reactantes (en sus estados estandar) a los productos (en sus estados estandar) es un proceso espontáneo, en consecuencia, la constante de equilibrio tiene que ser mayor que la unidad. Por otra parte cuanto más negativo es ΔG° mayor es la constante de equilibrio, es decir mayor es el rendimiento de la reacción. Ahora bien, si ΔG° es positivo se puede concluir que la conversión de los reactantes en productos (todos en sus estados normales) es un proceso no espontáneo) pero, realmente - ésto no significa que no hay reacción, solamente indice que la constante K_p para la reacción es menor que la unidad.

5.3 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO EN TERMINOS DE K_C Y K_X

Si se desea, la constante de equilibrio, K_p se puede también escribir en términos de las concentraciones o de las fraccio-

nes molares de equilibrio de los gases participantes a bajas presio
nes.

La expresión K_p en términos de concentración se puede encontrar to-
mando en cuenta que : para un gas que se comporta **idealmente**.

$$P_i = n_i \quad RT/V = C_i \quad RT$$

Donde P_i : Presión parcial

C_i : Representa el número de moles de¹ gas i por litro.

Sustituyendo en :

$$K_p = \frac{P_D^d \quad P_C^c}{P_A^a \quad P_B^b}$$

Resulta :

$$K_p = \frac{C_D^d \quad C_C^c}{C_A^a \quad C_B^b} \quad (RT)^{d + c - a - b}$$

$$K_p = K_c \quad (RT)^{\Delta^{ng}}$$

Donde :

$$K_C = \frac{C_C^c \quad D_D^d}{C_A^a \quad C_B^b} \quad 5-15$$

Y Δng , la diferencia de moles gas de productos y reactantes. Es claro que cuando $\Delta ng = 0$, $K_p = K_C$

Ahora, para expresar la constante K_p en términos de fracciones molares se emplea el hecho que la presión parcial de un gas ideal viene dado por la expresión :

$$P_i = X_i P \quad 5-16$$

Donde P_i = Presión del gas i

X_i = Fracción molar

P = Presión total del sistema

Sustituyendo en la ecuación 5-12 la presión parcial de cada gas por su correspondiente expresión dada por la 5-16 resulta :

$$K_p = \frac{X_D^d \quad X_C^c}{X_A^a \quad X_B^b} (P)^{\Delta ng} \quad 5-17$$

Si se define :

$$K_x = \frac{X_D^d \cdot X_C^c}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

La 5-17 queda :

$$K_p = K_x (P)^{\Delta n_g} \quad 5-18$$

Esta ecuación es muy útil para calcular el efecto de los cambios de presión sobre el rendimiento de las reacciones.

Para un gas ideal a una temperatura establecida K_p no depende de la presión. Sin embargo para gases reales se debe tener presente que a presiones relativamente altas K_p varía debido a que los gases se desvían de la idealidad, de modo que las ecuaciones 5-13 y 5-14 que se dedujeron suponiendo conducta ideal. Son válidas para gases a bajas presiones.

Ejemplo 5-1

A 25 °C y 1 atmosfera el tetróxido de nitrógeno se descompone según la ecuación :



Su K_p es 0.141 , calcular el grado de descomposición.

Solución :

Primero se calcula el valor de K_X

$$K_p = K_X (P_T)^{\Delta ng} \quad \Delta ng = 2-1 = 1$$

$$K_p = 0.141$$

$$P_T = 1 \text{ atm}$$

$$K_X = 0.141$$

Con el cuadro siguiente donde se presenta el número de moles de equilibrio de cada gas deducido según la ecuación estequiométrica, se pueden expresar las fracciones, molares, en términos del grado de disociación (α)

PARTICIPANTE ESTEQUIOMETRICO	M O L E S		
	INICIALES	CAMBIO	EQUILIBRIO
N_2O_4	1	α	$1 - \alpha$
$2NO_2$	0	2α	2α

Del cuadro podemos encontrar las expresiones de la fracción molar de la manera siguiente :

$$\text{Moles totales : } n_T = n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$$

$$\text{Como : } X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

Se tiene que :

$$X_{N_2 O_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} , \quad X_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

$$K_X = \frac{X_{NO_2}^2}{X_{N_2 O_4}}$$

Sustituyendo y transformando :

$$K_X = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

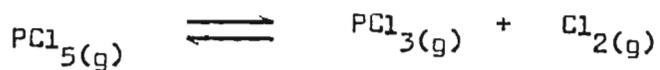
$$0.141 = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

Resolviendo : $\alpha = 0.1845$

grado de disociación : 18.45 %

Ejemplo 5-2

A 250 ° y 1 atm. la descomposición térmica del penta cloruro - de fósforo ocurre según la ecuación :



a) Cuál es el grado de disociación en estas condiciones si su K_p - es 1.78?

b) Cuál es el rendimiento a 15 atm.?

Solución :

Parte a) Presión total de 1 atm

$$K_x = K_p = 1.78$$

Ahora, de manera similar al problema anterior :

PARTICIPANTE ESTEQUIOMETRICO	M O L E S		
	INICIALES	CAMBIO	EQUILIBRIO
PCl_5	1	α	$1 - \alpha$
PCl_3	0	α	α
Cl_2	0	α	α

$$X_{PCl_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} ; X_{PCl_3} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} ; X_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

$$K_X = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 1.78$$

Resolviendo :

$$\alpha = 0.80$$

grado de disociación 80%

- b) Esta parte del problema se puede resolver suponiendo que K_p tiene el mismo valor para ambas presiones, es decir se considera que a 15 atm. las desviaciones de los gases de la idealidad -

son despreciables.

$$\text{Entonces aplicando } K_p = K_X (P)^{\Delta ng}$$

$$1.78 = K_X (15)^1$$

$$\text{Resulta } K_X = 0.1186$$

$$\text{y } \alpha = 32.56 \%$$

El rendimiento de los productos es menor que en la parte a.

5.4 MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EVALUAR CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

Los métodos experimentales adoptados para el estudio del equilibrio en un sistema gaseoso ~~dependen~~ principalmente de la naturaleza de la reacción y de la temperatura a que se verifique el experimento.

Los métodos que se mencionarán, así como muchos otros que se adaptan de manera específica a un sistema individual, todos ellos tienen en común que se determinan las concentraciones de especies determinadas.

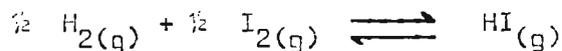
Las ecuaciones 5-14 y 5-18 definen los términos (parámetros) alternativos que deben determinarse para un sistema en equilibrio.

Puesto que K_p varía con la temperatura (sección 5.7), ésta debe permanecer constante en la evaluación de K_p . Aún más, -

cuando se estudia un sistema químico en equilibrio, es necesario naturalmente que el equilibrio no se altere durante el análisis. Así tenemos que, cuando se estudia el equilibrio a altas temperaturas, una manera directa de analizarlo es enfriando bruscamente la mezcla en equilibrio, el efecto de este procedimiento consiste en que el sistema en su composición de equilibrio a altas temperaturas, queda "congelado" (su composición es la misma) a bajas temperaturas, en estas condiciones los análisis de concentración pueden realizarse.

Si la reacción en estudio va acompañada por la variación en el número de moléculas, la posición de equilibrio se puede determinar, en ocasiones, midiendo la evolución de la presión a volumen constante. Establecido el equilibrio, la presión del sistema es constante.

Otro método en la evaluación de K_p , es, determinando la composición de equilibrio sin perturbar el sistema, es decir, a la temperatura del experimento. Una propiedad física característica del sistema puede ser base para el análisis. Por ejemplo, densidad, índice de refracción, espectros de absorción, etc. Por ejemplo, para la reacción :



la medida de la densidad óptica de la mezcla en equilibrio a una longitud de onda conveniente, determina directamente la concentra

ción de I_2 , el cual en fase vapor tiene un espectro de absorción característico; tal medida y conociendo las cantidades definidas de H_2 y I_2 en la mezcla inicial, permite aplicar el método contable, para encontrar la concentración de todas las especies en el equilibrio y así evaluar K_p .

Expresemos la constante de equilibrio de la reacción de formación del HI por medio de las presiones parciales mediante las concentraciones o las fracciones molares :

$$K_p^I = \frac{P_{HI}}{P_{H_2}^{1/2} P_{I_2}^{1/2}} = \frac{C_{HI}}{C_{H_2}^{1/2} C_{I_2}^{1/2}} = \frac{X_{HI}}{X_{H_2}^{1/2} X_{I_2}^{1/2}} \quad I$$

la expresión I es cierta ya que $\Delta n_g = 0$, es decir, el valor numérico de la constante de equilibrio para esta reacción es el mismo cualquiera sea las unidades de expresar la constante.

Denotemos el número de moles de H_2 y I_2 iniciales por a y b, - aplicando el método contable para encontrar las cantidades de cada especie en equilibrio, se tiene :

PARTICIPANTE ESTEQUIOMETRICO	M O L E S		
	INICIALES	CAMBIO	EQUILIBRIO
$\frac{1}{2} H_2$	a	$\frac{x}{2}$	$a - \frac{x}{2}$
$\frac{1}{2} I_2$	b	$\frac{x}{2}$	$b - \frac{x}{2}$
HI		x	x

Sustituyendo los valores de equilibrio de cada especie en la ecuación I se obtiene :

$$K_p = \frac{x}{\sqrt{\left(\frac{a-x}{2}\right)\left(\frac{b-x}{2}\right)}} \quad \text{Ia}$$

Con esta ecuación y conociendo por cualquier método de los ya descritos las concentraciones de las especies en el equilibrio se puede calcular la K_p .

En la Tabla 5-1 se dan los valores de K_p calculados por la ecuación Ia basándose en los datos experimentales dados en la misma, obtenidos a 444.5 °C. Utilizando el método de congelamiento¹.

1. Guerasimov Y.A., ; Dreving V., ERIDM IN I ., Curso de Química Física, 276-277, Tomo I Editorial. MIR. 1980.

CANTIDADES INICIALES cm ³ (a 0 °C y 1 atm)		CANTIDADES DE EQUILIBRIO cm ³ (a 0°C y 1 atm)			Kp
H ₂	I ₂	H ₂	I ₂	HI	
8.10	2.94	5.27	0.13	5.66	6.839
7.94	5.30	5.18	0.54	9.52	7.266
8.07	9.27	1.40	2.60	13.34	6.992
8.12	14.44	0.72	7.03	14.82	6.588
8.02	27.53	0.32	19.83	15.40	6.113
Media					6.76

Tabla 5 - 1 . Constante de equilibrio experimental en la formación del HI a 444.5 °C.

5.5 EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

Este principio cualitativo establece que si se cambia la temperatura, la presión o concentración de un sistema químico - que se encuentra en equilibrio, el sistema se desplaza en la

dirección que tiende a contrarrestar el cambio.

Veamos su aplicación específica al equilibrio de gases. Refiriéndonos concretamente a cambios de presión.

Para una reacción en la que el resultado es un incremento en el número de moles, como la reacción:



en donde $\Delta n_g = 1$, al aumentar la presión, el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, se favorece el mínimo desorden.

Para facilitar la comprensión de esta afirmación deducida de la estequiometría de la reacción y del principio de Le Chatelier, analicemos los resultados del problema 5-2. Cuando la presión total es 1 atm la descomposición de PCl_5 es un 80%. Cuando la presión del sistema es mayor (15 atm) la descomposición es menor e igual a 32.6% esto indica que el equilibrio se desplazó a los reactantes.

En general el estudio de este Principio para este tipo de sistemas se puede hacer utilizando la ecuación 5-18.

$$K_p = K_X (P_T)^{\Delta n_g} \quad 5-18$$

Aplicando logaritmo y transponiendo términos :

$$\ln K_X = \ln K_P - \Delta n_g \ln P_T \quad 5-19$$

Esta ecuación es la ecuación de la línea recta con pendiente $- (\Delta n_g)$ e intercepto $\ln K_P$.

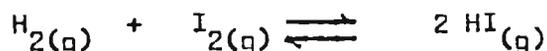
En la fig. 5-1 se esquematiza de manera general y cualitativa las tendencias de las rectas para los tres casos que pueden presentarse :

CASO I : $\Delta n_g < 0$, por ejemplo



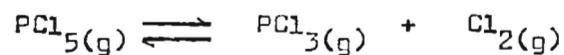
$\Delta n_g = - 1$, K_X es directamente proporcional a la presión total o sea que al aumentar la presión aumenta K_X por consiguiente se favorece la reacción directa. Aumenta el rendimiento.

CASO II : $\Delta n_g = 0$, ejemplo :



K_X es independiente de la presión, no se altera su relación de equilibrio por efecto de la presión.

CASO III : $\Delta n_g > 0$, Ejemplo



$\Delta n_g = 1$, K_X inversamente proporcional a la P_T . Al aumentar la presión se favorece la reacción inversa.

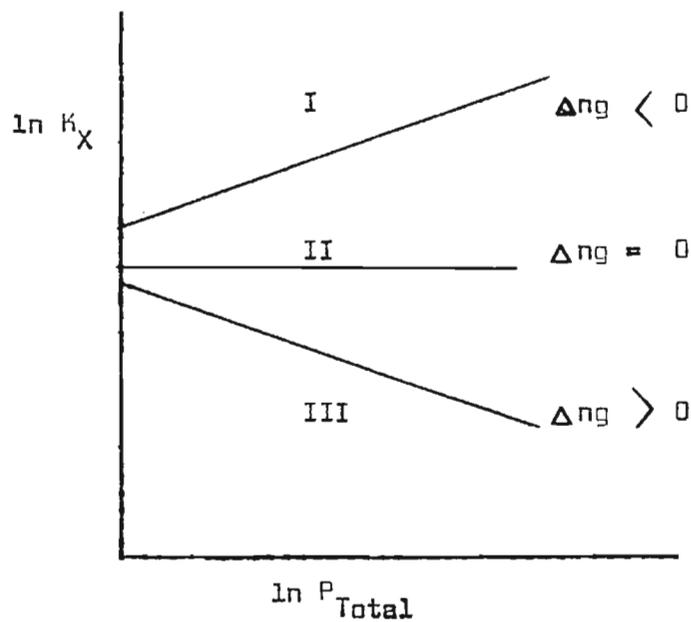
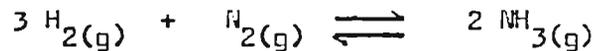


Fig. 5-1 El principio de Le Chatelier. Efecto de la presión en tres casos generales.

5.6 EFECTO DE UN GAS INERTE SOBRE EL EQUILIBRIO.

A pesar que la presencia de un gas indiferente no altera el valor de la constante de equilibrio (K_p) si puede en determinada condición desplazar el equilibrio.

Cuando un gas inerte es incorporado al reactor químico manteniendo constante la presión total del sistema, es posible desplazar el equilibrio como se demostrará a continuación. Haciendo referencia a la síntesis del Amoníaco.



Si se añadiera n_A moles de un gas inerte (que significa que no participa en la reacción) el número total de moles sería :

$$n_T = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_A$$

Las fracciones molares de los que únicamente participan en la reacción se calculan con :

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

Transformando la ecuación 5-18 se tiene :

$$K_X = K_P P_T^{-\Delta n_g} \quad 5-19$$

$$K_X = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{H_2}^3} \frac{n_T^2}{n_{N_2}}$$

$$\frac{n_{NH_3}^2}{n_{H_2}^3} \frac{n_T^2}{n_{H_2}} = K_P P_T^2$$

$$\frac{n_{NH_3}^2}{n_{H_2}^3 n_{H_2}} = K_P (P/n_T)^2 \quad 5-20$$

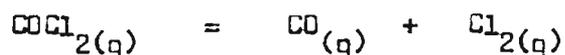
Al analizar la ecuación 5-20 se pueden presentar las siguientes situaciones :

PRIMERO : Si la incorporación del gas inerte se realiza manteniendo la presión constante, el número total de moles n_T aumenta, entonces la relación $\left(\frac{P}{n_T}\right)^2$ disminuye; - puesto que K_P es una constante, para que se mantenga la igualdad de la ecuación 5-20 por lógica quien tiene que disminuir es el rendimiento del NH_3 .

SEGUNDO : Si se añade el gas inerte a volumen constante, n y P -

aumentan en la misma proporción y el rendimiento del NH_3 es el mismo.

Ahora consideremos la reacción de disociación del fosgeno.



La expresión deducida es :

$$\frac{n_{\text{CO}} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{COCl}_2}} = K_p \left(\frac{n}{P_T} \right)$$

En este caso si la incorporación del gas inerte se realiza a presión constante, entonces el rendimiento de los productos aumenta.

A volumen constante el equilibrio no se altera.

5.7 LA TEMPERATURA UN FACTOR DE INFLUENCIA SOBRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

La termodinámica permite también predecir como se modificará el equilibrio al variar la temperatura.

Unos de los aspectos valiosos de la ec. (5-12) es que al aplicarle el tratamiento termodinámico adecuado permite obtener una expresión tal, que con ella se puede calcular el valor de K_p a otras temperaturas.

$$\frac{\Delta G^0}{T} = - R \ln K_p \quad 5-12$$

Derivando la expresión anterior con respecto a la temperatura a presión constante.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Delta G^0}{T} \right]_P = - R \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) \quad 5-21$$

De la ecuación (5-1) se deduce que para una sustancia $G = f(T, P)$, derivando la relación G/T con respecto a T a P constante se obtiene :

ne :

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{1}{T^2} G + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad 5-22$$

A presión constante la ec. 5-1 se transforma en :

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = - S \quad 5-23$$

Sustituyendo 5-23 en 5-22 se tiene :

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{1}{T^2} (G + TS) \quad 5-24$$

Por definición $G = H - TS$ sustituyendo en 5-24 se obtiene :

$$\frac{(G/T)}{T} \Big|_P = - \frac{H}{T^2} \quad 5-25$$

Si la sustancia se encuentra en su estado estandar G^0 , la ecuación se puede escribir :

$$\frac{G^0/T}{T} \Big|_P = - \frac{H^0}{T^2} \quad 5-25 a$$

Aplicando este resultado a cada uno de los términos de una reacción:



$$c \left[\frac{\partial (G_C^0 / T)}{\partial T} \right]_P + d \left[\frac{\partial (G_D^0 / T)}{\partial T} \right]_P - a \left[\frac{\partial (G_A^0 / T)}{\partial T} \right]_P$$

$$-b \left[\frac{\partial (G_B^0 / T)}{\partial T} \right]_P =$$

5-25

$$= - \frac{cH_C^0}{T^2} - \frac{dH_D^0}{T^2} + \frac{aH_A^0}{T^2} + \frac{bH_B^0}{T^2}$$

Por propiedad de la derivación : la suma de las derivadas es igual a la derivada de la suma :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0}{T} \right]_P = - \frac{1}{T^2}$$

$$\left[cH_C^0 + dH_D^0 - aH_A^0 - bH_B^0 \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H^0}{T^2}$$

5-26

Tomando en cuenta la igualdad 5-21 por fin :

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad 5-27$$

o bien, como $-dT/T^2 = d(1/T)$

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^0}{R} \quad 5-28$$

Con esta ecuación se calculan las constantes de equilibrio en función de la temperatura. La ecuación se puede escribir en esta forma :

$$\int d \ln K_p = - \frac{1}{R} \int \Delta H^0 d(1/T) \quad 5-29$$

Esta integral puede resolverse en forma aproximada suponiendo que ΔH^0 es constante. Esto, es "cierto" cuando el intervalo de temperatura de integración es corto, así ΔH^0 se puede sacar de la integral.

$$\int d \ln K_p = - \frac{\Delta H^0}{R} \int d(1/T) \quad 5-30$$

Cuando se conocen los límites de integración el resultado es :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} (1/T_1 - 1/T_2) \quad 5-31$$

6

$$\ln \frac{k_{P_2}}{k_{P_1}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad 5-31a$$

Si la integración se desarrolla sin límites se obtiene :

$$\ln k_p = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} + I \quad 5-23$$

donde I es una constante de integración : 5-27

De acuerdo con esta última ecuación, una gráfica del $\ln k_p$ contra $1/T$ debe ser una línea recta con pendiente igual a $-\Delta H^{\circ}/R$ o intercepto la constante de integración I.

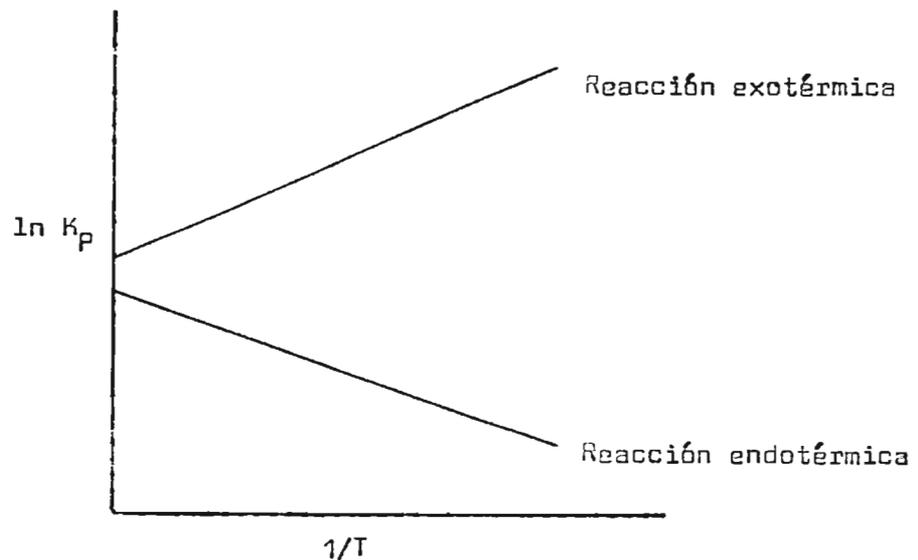


Fig. 5-2 Dependencia de k_p como función de la temperatura para dos tipos de reacción.

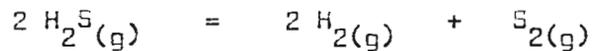
La fig. 5-2 muestra dos gráficos que representan de manera general y cualitativa cual es el efecto de la temperatura sobre K_p .

Cuando una reacción es exotérmica (ΔH° negativo) y para cuando una reacción es endotérmica (ΔH° positivo).

Se observa que, si la reacción es exotérmica, un aumento de temperatura provoca la disminución del valor de K_p ; consecuentemente se deduce que disminuye el rendimiento de los productos, y, que sucede lo contrario en las reacciones endotérmicas. Un aumento de temperatura incrementa el valor de K_p , de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

5-28

En el cuadro 5-1 se presentan los resultados reportados por Preuner y Schupp⁺, para la disociación térmica del sulfato de hidrógeno según la reacción :



t °C	α	K_p
750	0.055	0.000091
830	0.087	0.00038
1065	0.247	0.0118
1132	0.307	0.0260

Cuadro 5-1. Disociación del H_2S a 1 atm.

+ Preuner y Schupp, Z. Physik, Chem, 68, 157 (1909)

En él vemos que a mayor temperatura mayor el K_p y mayor el grado de disociación. Se concluye que la reacción es endotérmica.

Graficando $\ln K_p$ contra $1/T$ se puede encontrar el valor de ΔH° , recordando que :

$$\text{Pendiente} = - \Delta H^\circ / R$$

$$\Delta H^\circ = - 8.314 \frac{\text{Julios}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \cdot (\text{Pendiente})$$

Por tanto es posible medir entalpías de reacción sin realizar ninguna experiencia calorimétrica.

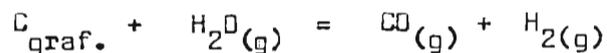
En la discusión la integración de la ecuación (5-29) se consideró - que ΔH° era independiente de la temperatura. Se discutió en la sección (3-2) que esto, no es estrictamente correcto, puesto que -

C_p , en general no es cero, de modo que para cálculos más exactos o para rangos de temperaturas amplias, es necesario expresar ΔH_T° en función de la temperatura, obtenida ésta, se sustituye en :

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT$$

Integrando esta expresión se obtiene una ecuación con la cual se - puede encontrar K_p como función de la temperatura.

Por ejemplo para la reacción; (Caso III de la Tabla 4-2)



Nuestro objetivo será encontrar una expresión de K_p en función de la T.

PRIMERO : Se encuentra el calor de la reacción a 298 OK. para ello, según la Tabla IV del apéndice y aplicando la ecuación (3-11).

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{prod.}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{reac.})$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 131.31 \text{ KJ.}$$

5-30

SEGUNDO : Para encontrar ΔH_T° en función de T se siguen las siguientes tres etapas :

a) Se encuentra el ΔC_p de la reacción.

De acuerdo con las ecuaciones empíricas para las capacidades caloríficas de los gases Tabla III-A del apéndice y con $C_p(\text{graf}) = 16.86 + 7.77 \times 10^{-3}T - 8.54 \times 10^{-5}T^{-2}$

$$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{prod.}) - C_p(\text{react.}) \\ &= C_{p\text{CO}} + C_{p\text{H}_2} - C_{p\text{H}_2\text{O}} - C_{p\text{graf.}} \\ &= 8.39 - 10.7 \times 10^{-3}T + 8.58 \times 10^{-5}T^{-2} \end{aligned}$$

b) Recordando la (3-20)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 + \int \Delta C_p \, dT \quad 3-20$$

Sustituyendo e integrando se obtiene :

$$\Delta H_0 = \Delta H_T^0 - 8.39 T - \frac{1}{2}(10.7 \times 10^{-3})T^2 + 8.54 \times 10^5 T^{-1}$$

La constante de integración (ΔH_0) a 298 °K

$$\begin{aligned} \Delta H_0 = 131310 - 8.39(298.15) - \frac{1}{2}(10.7 \times 10^{-3})(298.15)^2 \\ + \frac{8.54 \times 10^5}{298.15} \end{aligned}$$

$$\Delta H_0 = 126,419.77 \text{ julios}$$

5-31

entonces, ΔH_T^0 en función de T queda :

$$\Delta H_T^0 = 126420 + 8.39T - 5.35 \times 10^{-3} T^2 + 8.54 \times 10^5 T^{-1}$$

TERCERO : Ahora sustituyendo en 5-27

$$\int d(\ln K_p) = \frac{1}{R} \int \left(\frac{126,420}{T^2} + \frac{8.39}{T} - 5.35 \times 10^{-3} + 8.54 \times 10^5 T^{-3} \right) dT$$

Integrando :

$$\ln K_p = - \frac{12.64 \times 10^4}{RT} + \frac{8.39}{R} \ln T - \frac{5.35 \times 10^{-3}}{R} T - \frac{17.08 \times 10^5 T^2}{R} + I$$

donde I = constante de integración.

Para determinar el valor de I , se necesita conocer o calcular K_p a una temperatura cualquiera y sustituir en la ecuación anterior.

b) Empleando la ecuación;

$$-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \ln K_p$$

5-32

Podemos calcular fácilmente $\ln K_p$, puesto que se tienen tablas de energía libres normales de formación a 298 °K. Tabla (IV) del apéndice.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(\text{prod}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{react.}) \quad 4-31$$

Sustituyendo los valores correspondientes de ΔG_f° de los participantes y recordando que se deben tomar en cuenta los coeficientes estequiométricos de la reacción :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 91.32 \text{ KJ.}$$

reacción no espontánea a 298 °K

el resultado es :

$$K_{p,298} = 1.0 \times 10^{-16}$$

6

$$\ln K_{p,298} = -36.84$$

c) Sustituyendo el valor de $\ln K_p$ y evaluando a 298 °K.

$$- 36.8 = - \frac{12.6 \times 10^4}{R (298.15)} + \frac{8.39}{8.314} \ln 298.15 - \frac{5.35 \times 10^{-3}}{8.314} (298.15)^2 - \frac{17.08 \times 10^5}{8.314} (298.15)^{-2} + I$$

De donde $I = 10.9$

5-33

Por fin la expresión buscada queda :

$$\ln K_{p_T} = - \frac{12.64 \times 10^4}{RT} + \frac{8.39}{R} \ln T - \frac{5.35 \times 10^{-3} T}{R} - \frac{17.08 \times 10^5 \times T^{-2}}{R} + 10.9$$

Con esta ecuación se puede calcular la constante de equilibrio de nuestra reacción entre 298 y 2000 °K, pues estos son los límites de validez de las ecuaciones de C_p en función de T , para las cuatro sustancias :

Así, el valor de K_p a 1200 °K es 7.55

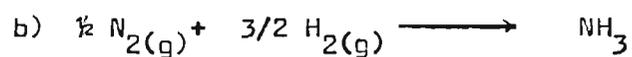
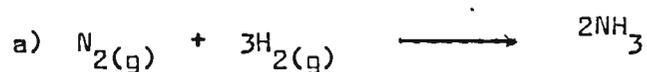
Aún más el cambio de energía libre normal de la reacción a 1200 °K se puede encontrar con la 5-12.

$$\Delta G^\circ = - 20.153 \text{ KJ}$$

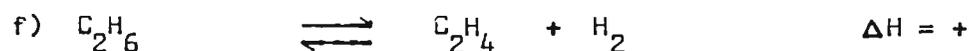
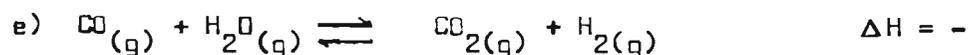
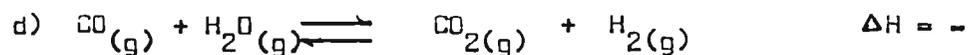
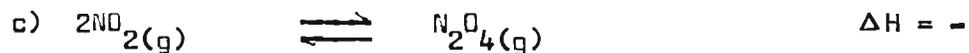
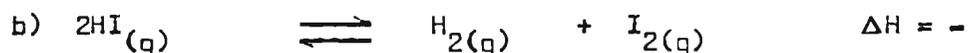
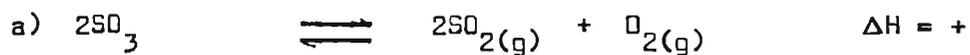
Reacción espontánea a 1200 °K.

PROBLEMAS

1. A partir de los datos de ΔG_f° (apéndice B) encontrar ΔG° y la constante de equilibrio correspondiente para las reacciones :



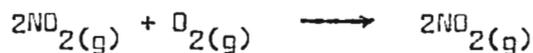
2. En cada una de las reacciones siguientes predecir cualitativamente el efecto del incremento de la presión total en el porcentaje de los productos presentes en el equilibrio :



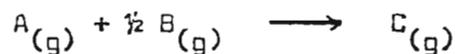
3. Aplicando la ecuación 5-3 calcular G en la compresión isotérmica de un mol de CCl_4 desde la presión de 0.2 atm a 2 atm - con la temperatura igual a 306 OK . Asumir comportamiento - ideal)

Respuesta.: 5.86 KJ

4. En la reacción a 25 OC



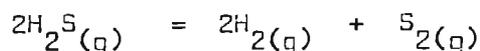
- a) Con los datos apropiados del apéndice B calcular ΔG°
- b) Calcular el grado de disociación a la presión total de - 1 atm.
- c) Cuál es el grado de disociación a 10 atm de presión total.
5. Para la reacción hipotética :



$K_p = 6.55$ a 900 OK y $K_p = 1.86$ a 1000 OK .

Calcular ΔH para este intervalo de temperatura.

6. En la disociación a una atmosfera



$K_p = 0.0118$ a $1338 \text{ }^\circ\text{K}$, mientras la entalpía de reacción,

$$\Delta H^\circ = + 177.4 \text{ KJ.}$$

Encontrar la constante de equilibrio a $1473 \text{ }^\circ\text{K}$

$$\text{Respuesta: } K_p = 0.0507$$

7. A $2155 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm , para :

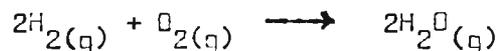
La reacción de descomposición de dos moles de agua gas,

$$K_p = 8.38 \times 10^{-7}.$$

a) Calcular el grado de disociación

b) Cuál es el grado de disociación a la presión total de 0.01 atm .

8. Para la reacción :



Los valores de energía libres a $298.15 \text{ }^\circ\text{K}$ y $1000 \text{ }^\circ\text{K}$ son respectivamente $\Delta G_1^\circ = - 457 \text{ KJ}$ y $\Delta G_2^\circ = - 387$. Encontrar :

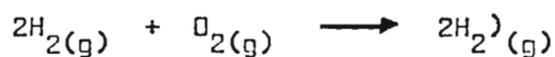
a) K_{p1} y K_{p2}

para ambas temperaturas.

b) Con la ecuación 5-31 a, calcular ΔH° para la reacción de formación de los dos moles de agua.

Respuesta : b) -486 kJ

9. Haciendo uso de la ecuación 3-22 para encontrar una expresión similará la ecuación 3-24 y aplicando luego la ecuación 5-26. Encontrar ΔG° a 1000 K para la reacción :



Tomando en cuenta los datos que a continuación se dan.

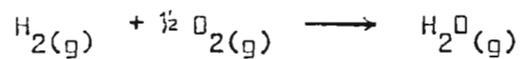
	2H_2	O_2	$2\text{H}_2\text{O}$	UNIDADES
ΔH_f°	0	0	2(-241,830)	Joule
ΔG_f°	0	0	2(-228,500)	Joule
S°	2(130.5)	205	2(189)	$\text{J}^{\circ}\text{K}^{-1}$

$$C_p = a' + b'T + c'T^{-2}$$

SUSTANCIA	a'	b'x10 ³	c'x 10 ⁻⁵
2H ₂	2(27.28)	2(3.26)	2(0.50)
O ₂	29.96	4.18	-1.68
2H ₂ O	2(30.54)	2(10.29)	0

Respuesta : - 385 KJ

10. Para la reacción :



a) Derivar una expresión de K_p como función de T.

b) Evaluar K_{p1}(298.15) y K_{p2} (1000)

Respuesta : K_p = 1.18 x 10¹⁰

A P E N D I C E

I. SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (S.I.)

TABLA I-A UNIDADES FUNDAMENTALES DEL S.I.

MAGNITUD FISICA	NOMBRE DE LA UNIDAD	SIMBOLO
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	Kg
Tiempo	Segundo	s
Intens. de corriente eléctrica.	Amperio	A
Temperatura	Grado Kelvin	K
Cantid.de Sust.	mol	n

TABLA I-B EJEMPLOS DE UNIDADES DERIVADAS DEL S.I.

MAGNITUD FISICA	NOMBRE DE LA UNIDAD	SIMBOLO
Fuerza	Newton	$N = \text{Kgms}^{-2} = \text{J m}^{-1}$
Presión		Nm^{-2}
Energía	Joule	$J = \text{Kgm}^2 \text{s}^{-2} = \text{Nm}$
Carga eléctrica	Coulomb	$C = \text{As}$
Dif.de Potencial	Voltio	$V = \text{NmC}^{-1} = \text{Kgm}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1}$

TABLA I-C FACTORES DE CONVERSION PARA ALGUNAS UNIDADES NO INCLUIDAS EN S.I.

MAGNITUD FISICA	N O M B R E	EQUIVALENCIA EN S.I.
Longitud	Angstrom A ⁰	1A ⁰ = 10 ⁻¹⁰ m
Volumen	Litro	1lit= 10 ⁻³ m ³ = 1dm ³
Presión	Torr(mmHg)	1Torr=133,322 Nm ⁻²
	Atmosfera(atm)	1atm= 101,325 Nm ⁻²
Energía	Ergio	1erg= 10 ⁻⁷ J.
	Caloría (cal)	1cal= 4.1840 J.

TABLA I-D ALGUNAS CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS EN EL S.I. DE UNIDADES.

NOMBRE O DESCRIPCION	V A L O R
NUMERO DE AVOGADRO	= 6.0222x10 ²³ mol ⁻¹
VELOCIDAD DE LA LUZ c	c = 2.997925x10 ⁸ cm s ⁻¹
CONSTANTE DE LOS GASES R	R = 8.3143J mol ⁻¹ K ⁻¹ = 0.082058 $\frac{\text{atm dm}^3}{\text{mol K}}$
VOLUMEN DE UN GAS EN EL ESTADO DE REFERENCIA.	V = 22,415 litros
CERO ABSOLUTO (T)	- 273.15 °C

TABLA II. ENTALPIAS DE COMBUSTION A 1 atm y 298 °K

SUSTANCIA		ΔH comb. (KJ mol ⁻¹)
FORUMULA	N O M B R E	Productos: CO ₂ (g) y H ₂ O(l)
H ₂ (g)	Hidrógeno	-285.84
C gráfico	Carbono	-393.51
CO(g)	Mónoxido de C.	-282.99
CH ₄ (g)	Metano	-890.36
C ₂ H ₆ (g)	Etano	-1559.90
C ₃ H ₈ (g)	Propano	-2220.1
C ₄ H ₁₀ (g)	N-Butano	-2878.5
C ₄ H ₁₀ (g)i	Isobutano	-2871.6
C ₅ H ₁₂ (g)	n-Pentano	-3536.15
C ₆ H ₁₄ (l)	n-Hexano	-4163.12
C ₇ H ₁₆ (l)	n-Heptano	-4811.2
C ₈ H ₁₈ (l)	n-Octano	-5470.71
C ₂ H ₄ (g)	Etileno	-1411.0
C ₃ H ₆ (g)	Propileno	-2058.47
C ₄ H ₈ (g)	1-Buteno	-2718.58
C ₂ H ₂ (g)	Acetileno	-1299.6
C ₅ H ₁₀ (l)	Ciclo pentano	-3290.88
C ₆ H ₁₂ (l)	Ciclohexano	-3919.91
C ₆ H ₆ (l)	Benceno	-3301.5
C ₇ H ₈ (l)	Tolueno	-3909.95
C ₂ H ₅ OH(l)	Etanol	-1367.00
CH ₃ COOH(l)	Ac. Acético	-872.40
C ₂ H ₅ COOCH ₃ (l)	Acetato de etilo	-2254.17

TABLA III-A CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE SUSTANCIAS INORGANICAS AL ESTADO GAS - $C_p^0 = a' + bT + c'T^{-2}$

SUSTANCIAS INORGANICAS	a'	b'x10 ³	c'x10 ⁻⁵ (j mol ⁻¹ K ⁻¹)
He, Ne, Ar, Kr, Xe (g)	20.79	0	0
H ₂ (g)	27.28	3.26	0.5
O ₂ (g)	29.96	4.18	- 1.67
N ₂ (g)	28.58	3.76	- 0.50
S(g)	22.01	- 0.42	1.54
CO(g)	28.41	4.10	- 0.46
Cl ₂ (g)	37.03	0.67	- 1.84
I ₂ (g)	37.40	0.59	- 0.71
CO ₂ (g)	44.22	8.79	- 8.62
H ₂ O(g)	30.54	10.29	0
NH ₃ (g)	29.75	25.10	- 1.55
SO ₂ (g)	38.60	9.25	5.02
H ₂ S(g)	32.68	12.38	- 1.92
Br ₂ (g)	37.32	0.50	- 1.25
S ₂ (g)	36.48	0.67	- 3.76

" para intervalo de temperatura 298 a 2000 K.

TABLA III-B CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE SUSTANCIAS ORGANICAS
AL ESTADO GAS. ${}^{\circ}C_p = a + bT + cT^2$

COMPUESTOS ORGANICOS	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^5$ (j mol ⁻¹ K ⁻¹)
Metano	14.32	74.66	- 1.74
Etano	5.75	175.10	- 5.78
Propano	1.72	270.75	- 9.45
n-Butano	9.40	341.91	-11.97
Isobutano	9.61	344.79	-12.05
n-Pentano	13.14	420.63	-14.88
n-Hexano	17.97	496.48	-17.63
n-Heptano	22.6	572.92	-20.41
n-Octano	26.07	652.46	-23.29
Etileno	11.32	122.01	- 3.79
Formaldehido	18.82	58.38	- 1.56
Etanol	14.97	208.56	- 7.11
Acetona	22.47	205.97	- 6.35
Benceno	- 39.66	501.79	-33.77
Piridina	- 12.62	368.54	-16.18
Tolueno	1.82	394.36	-13.08

" Para intervalo de temperatura 298 a 1500 K.

TABLA IV -A PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE ALGUNAS SUSTANCIAS INORGANICAS A CONDICIONES DE 1 atm y 25 °C.

SUSTANCIA INORGANICA	ΔH°_f	S°	ΔG°_f	C_p°
	KJ mol ⁻¹	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	KJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₂ (g)	0.0	205.03	0.0	29.36
O ₃ (g)	142.2	237.6	163.43	38.16
H ₂ (g)	0.0	130.59	0.0	20.79
H ₂ O(g)	- 241.83	188.72	- 228.59	33.58
H ₂ O(l)	- 285.84	69.94	- 237.19	75.30
Cl ₂ (g)	- 0.0	22.95	0.0	33.93
HCl(g)	- 92.31	186.68	- 95.26	29.12
Br ₂ (l)	0.0	152.3	0.0	
Br ₂ (g)	30.71	245.34	3.14	35.98
HBr(g)	- 36.23	198.48	- 53.22	29.12
I ₂ (g)	62.24	260.58	19.37	36.86
HI(g)	25.90	206.33	1.30	29.16
S(romb)	0.0	31.88	0.0	22.59
S(monocl)	0.30	32.55	0.10	23.64
SO ₂ (g)	-296.06	248.52	- 300.37	39.79
SO ₃ (g)	-395.18	256.22	- 370.37	50.53
H ₂ S(g)	- 20.15	205.64	- 33.02	33.97
N ₂ (g)	0.0	191.49	0.0	29.12
NO(g)	90.37	210.62	88.69	29.86
NO ₂ (g)	33.85	240.45	51.84	37.91
N ₂ O ₄ (g)	9.66	304.30	98.30	38.71
NH ₃ (g)	- 46.19	192.51	- 16.63	35.66
NH ₄ Cl(s)	-315.39	94.6	- 203.89	84.1
HNO ₃ (l)	-173.23	155.60	- 79.91	109.87

SUSTANCIA INORGANICA	ΔH_f°	S°	ΔS_f°	C_p°
	KJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹	KJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
PCl ₃ (g)	- 306.35	311.67	- 286.27	109.87
PCl ₅ (g)	- 398.84	352.71	- 324.64	-
C ₉ grafito)	0.0	5.69	0.0	8.64
C(diamente)	1.90	2.44	2.87	6.06
CO(g)	- 110.52	197.91	- 137.27	29.14
CO ₂ (g)	- 393.51	213.64	- 394.38	37.13
Ca(s)	0.0	41.63	0.0	26.27
CaO(s)	- 635.09	39.7	- 604.2	42.80
CaCO ₃ (s)	-1206.87	92.9	-1128.76	81.88
CuO(s)			- 127.2	44.4
CuO(s)	- 166.69	100.8	- 146.36	69.9
Fe(s)	0.0	27.15	0	25.23
Fe ₂ O ₃ (s)	- 822.2	90.0	- 741.0	104.6
Fe ₃ O ₄	-1120.9	146.4	-1014.2	-.-

TABLA IV -B PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE ALGUNAS SUSTANCIAS ORGÁNICAS A CONDICIONES DE 1 atm y 25 °C

SUSTANCIAS ORGÁNICAS		ΔH_f°	S°	ΔG_f°
N O M B R E	F O R M U L A	KJ mol ⁻¹	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	KJ mol ⁻¹
Metano	CH ₄ (g)	- 74.85	186.19	- 50.79
Etano	C ₂ H ₆ (g)	- 84.67	229.49	- 32.89
Propano	C ₃ H ₈ (g)	103.85	269.91	- 23.49
n-Butano	C ₄ H ₁₀ (g)	124.73	310.03	- 15.71
i-Butano	C ₄ H ₁₀ (g)	131.595	294.64	- 17.97
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	146.44	348.40	- 8.20
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	167.19	386.81	0.21
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	187.82	425.26	8.74
n-Octano	C ₈ H ₁₈	208.45	463.67	17.32
Benceno	C ₆ H ₆ (g)	82.93	269.20	129.66
Benceno	C ₆ H ₆ (l)	49.03	124.50	172.80
Etileno	C ₂ H ₄ (g)	52.28	219.45	68.12
Propileno	C ₃ H ₆ (g)	20.41	266.94	62.72
1-Buteno	C ₄ H ₈ (g)	1.17	307.44	72.04
Acetileno	C ₂ H ₂ (g)	226.75	200.82	209.2
Formaldehido	CH ₂ O(g)	-115.90	218.66	- 110.04
Acetaldehido	C ₂ H ₄ O(g)	-166.35	265.70	- 133.72
Metanol	CH ₃ OH(l)	-238.64	126.64	- 166.31
Etanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.63	160.7	- 174.76
Ac. Fórmico	CH ₂ O ₂ H(l)	-409.2	128.95	- 392.46
Ac. Acético	C ₂ H ₄ O ₂ (l)	-487.02	159.83	- 392.46
Ac. Oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	-826.7	120.1	- 697.9
	CCl ₄ (l)	-139.49	214.43	- 68.74
Glicina	C ₂ H ₅ O ₂ N(s)	-528.56	109.20	- 370.74

Sustancia	T_f °C	$\Delta H_{\text{fusión}}^0$ KJ mol ⁻¹	$\Delta S_{\text{fusión}}$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	T_v °C	ΔH_v^0 KJ mol ⁻¹	ΔS_v J mol ⁻¹ K ⁻¹
HCl	114.22	1.99	12.51	85.05	16.15	85.77
SO ₂	75.48	7.40	37.45	10.05	24.92	94.68
NH ₃	77.76	5.65	28.93	33.43	23.35	97.40
CHCl ₃	63.5	9.20	43.93	61.2	29.37	87.65
PbI ₂	41.2	21.76	31.80	8.72	103.76	90.79
Benceno	5.533	9.84	35.30	80.10	30.76	87.07
Tolueno	94.991	6.62	37.15	110.62	33.472	87.24
Cl ₂	101.00	6.41	37.20	34.06	20.41	85.35
Butano	30.350	4.66	34.57	0.50	22.39	82.13

Tabla V. Entalpías y Entropías de Fusión y de vaporización de algunas sustancias.

B I B L I O G R A F I A

- Adamson, A. W., Problemas de Química Física, Editorial Reverté S.A, (1975).
- Adamson, A. W., Química Física, Ed. Reverté, S.A. España (1979)
- Barrow, G. M., Química Física, Ed. Reverté S.A., España (1975)
- Clyde, R. M., Físico Química, Ed. Mc Graw-Hill, Latinoamericana S.A. (1977)
- Crockford, M.D., Knights, B., Fundamentos de Físico Química C.E.S.A., S.A., México (1981)
- Chumacero, A.R., Termodinámica Fenomenológica en Sistemas cerrados y abiertos., Ed. Trillas, México. (1976).
- Daniel's, F., Alberty, R.A., Curso de Físico Química Experimental, Mc Graw-Hill, México (1972)
- Daniel's, F., Alberty, R.A., Físico Química., Co., Ed. Continental S.A., (1975).

Glasstone, S., Tratado de Química Física, Ed. Aguilar (1972)

Guerasimov, Y., Dreving, E., Curso de Química Física, Tomo I,
Ed. Mir, (1980).

Hammett, L.P., Physical Organic Chemistry, second Edition,
Mc Graw-Hill (1970).

Hougen, O.A., Watson K.M., Principios de los Procesos Químicos.
Parte I, II., Ed. Reverté, S.A. (1954).

Kenneth, D., F.R.S., The Principles of Chemical Equilibrium., Cam
brige. University Press (1968).

Kemp, M. K., Physical Chemistry, Vol. 6, (1979)

Mahan, B. H., Termodinámica Química Elemental, Ed. Reverté, S.A.
España (1973).

Mee, A.J., M.A., B. Sc., Química Física, Ed. Gustavo Gill, S.A.,
Barcelona (1953).

Maron, S.H., Prutton, C.F., Ed. Limusa. México. (1979)

Masterton, W.I., Slowinski, E. J., Química General Superior. Ed.

Interamericana S.A de C.V., (1974)

Obert - Gaggioli., Termodinámica, Mc Graw-Hill., New York (1965).

Preuner., Schupp., Z. Physik Chem, 68, 157 (1909)

Sears F. W., Termodinámica, Ed. Reverté S.A. Barcelona (1959).

Sienko M. J., Plane., R.A., Química Física Inorgánica, Ed. Reverté S.A., España (1963).

Van Wylen, G.J., Sonntag, R.E., Fundamentos de Termodinámica., Ed.

Limusa, México. (1977)

Waser, J., Termodinámica Química Fundamental, Ed. Reverté, S.A.,

España. (1972).