

Introducción a termodinámica:

La termodinámica es la parte de la física que estudia, a nivel macroscópico, las transformaciones de la energía y como esta puede convertirse en trabajo (energía útil que se podría utilizar para mover un cuerpo).

Recuerda que *“todo sistema que tenga la capacidad de transformarse o de transformar a otros tiene energía de alguna clase”*, es decir, la energía es una propiedad de los sistemas materiales que les permite producir cambios en ellos mismos o en otros cuerpos.

En termodinámica se estudian sistemas que tienen cierta energía, denominada energía interna (U). Los sistemas pueden ser:

- Abiertos, si existe intercambio de materia y energía con el exterior.
- Cerrados, si se intercambia energía pero no materia con el exterior.
- Aislados, si no existe intercambio de materia ni energía con el exterior.

Un sistema es cualquier espacio o material en el que se desea enfocar la atención, o sea, una porción del universo que se somete a investigación. El entorno (alrededores o medio ambiente) es el resto del universo externo al sistema.

Un sistema no aislado puede variar su energía interna intercambiando energía con el exterior, bien mediante un intercambio de calor (Q) o bien mediante la realización de un trabajo (W):

$$\Delta U = Q + W$$

Primer principio de la termodinámica

El calor:

- Es energía en tránsito de un cuerpo a otro.
- Es la peor forma de energía porque no se puede utilizar para realizar trabajo.
- Sus unidades son las de la energía; Julios (unidad de referencia en el Sistema Internacional) o calorías.

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

$$4,18 \text{ J} = 1 \text{ cal}$$

- Se puede medir midiendo la variación de temperatura que experimenta un cuerpo:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

- Convenio de signos del calor:

- o $Q > 0$ si es absorbido por el sistema (su energía interna aumenta).
- o $Q < 0$ si es cedido por el sistema (su energía interna disminuye).

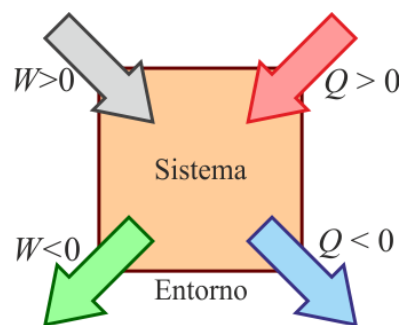
El trabajo:

- Es energía transferida a un sistema cuando sobre él actúa una fuerza.

$$W = F \cdot d \cdot \cos \alpha$$

- Es una forma útil de energía, ya que se podría utilizar para mover un cuerpo.
- Su unidad de medida en el S.I. es el Julio (J).
- Convenido de signos del trabajo:

- o $W > 0$ si se realiza sobre el sistema (por ejemplo comprimir un gas).
- o $W < 0$ si es realizado por el sistema (por ejemplo cuando un gas se expande).



Ejercicios:

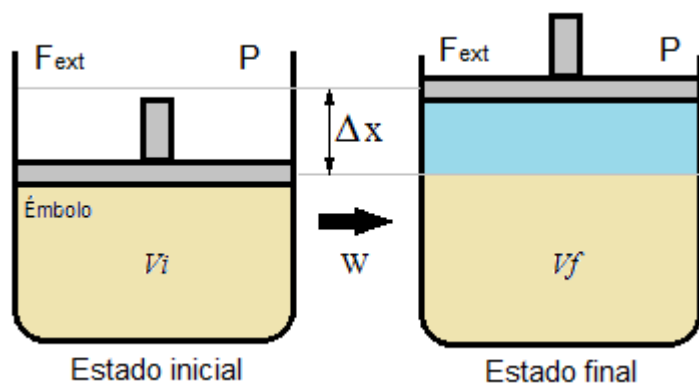
- En un proceso, un sistema recibe 300 J de calor y realiza un trabajo de expansión de 200 J. ¿Qué cambio experimenta su energía interna? Sol. $\Delta U = 100 \text{ J}$.
- En un proceso, un sistema realiza un trabajo de expansión de 200 J y su energía interna disminuye en 500 J. ¿Ha recibido o ha cedido calor? ¿En qué cantidad? Sol. cede 300 J de calor.
- Se introducen 3,38 g de un metal a $73,1 \text{ }^\circ\text{C}$ en un calorímetro que contiene 38,22 g de agua a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez se alcanza el equilibrio térmico, la temperatura del agua es de $26,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabiendo que el calor específico del agua es $4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, calcula el calor específico del metal. Sol. $C_{p,\text{metal}} = 1,11 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Calcula la variación de energía interna que experimenta 1 mol de agua en fase gas, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, cuando se convierte en agua líquida a la misma temperatura. Durante todo el proceso la presión ha sido de 1 atmósfera. Supón que el vapor de agua se comporta como un gas ideal. Sol. $-37,4 \text{ kJ}$.

Datos: $L_{\text{vap,agua}} = 2248,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$; $\rho_{\text{agua líquida}} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$.

Pista: Si se condensa pierde calor, por lo que $Q = -m \cdot L$, y además si se condensa se comprime, por lo que realiza un $W = +p \cdot \Delta V = n_T \cdot R \cdot T$.

- Una olla contiene 3,0 L de agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcula:
 - El calor necesario para aumentar la temperatura del agua hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Sol. $1,0 \cdot 10^6 \text{ J}$.
 - El calor necesario para evaporar la mitad del agua a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($L_{\text{vap,agua}} = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$). Sol. $3,4 \cdot 10^6 \text{ J}$.

Trabajo de expansión de un gas a presión constante:



$$P_{\text{gas}} = \frac{F_{\text{gas}}}{S} \rightarrow F_{\text{gas}} = P \cdot S$$

$$W_{\text{gas}} = F_{\text{gas}} \cdot \Delta x = P \cdot S \cdot \Delta x = P \cdot \Delta V$$

Como el trabajo lo realiza el gas, es decir, el sistema material, entonces es negativo ya que el sistema pierde energía:

$$W_{\text{gas}} = -P \cdot \Delta V$$

Ejercicios:

- Un gas que está encerrado en un cilindro de 5 L sufre una compresión hasta 2 L cuando la presión exterior es de 150 kPa. ¿Cuál es el valor del trabajo de compresión? Sol. $+450 \text{ J}$.
- Un gas que está encerrado en un cilindro de 5 L sufre una expansión hasta 8 L cuando la presión exterior es de 150 kPa. ¿Cuál es el valor del trabajo de expansión? Sol. -450 J .

La entalpía:

Para procesos isobáricos (proceso termodinámico que ocurre a presión constante) podemos escribir:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q_p - p(V_f - V_i)$$

Agrupando magnitudes:

$$(U_f + p \cdot V_f) - (U_i + p \cdot V_i) = Q_p$$

Tanto la energía interna (U) como la presión y el volumen son funciones de estado.

“Una función de estado es una magnitud física que solo depende del estado inicial y final del sistema, y no del camino seguido”.

La suma de varias funciones de estado da lugar a una nueva función de estado, a la que llamaremos en este caso entalpía y representaremos con la letra H:

$$H = U + p \cdot V$$

Cuando un sistema sufre un proceso a presión constante, la variación de entalpía coincide con el calor que intercambia con el entorno:

$$Q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

La entalpía es por tanto el calor intercambiado a presión constante.

TERMOQUÍMICA:

Es la parte de la termodinámica que estudia las variaciones de energía que se producen en las reacciones químicas.

Como la mayor parte de las reacciones se realizan a presión constante, el calor se expresa como variación de entalpía.

Para que una reacción química se produzca se han de romper enlaces (proceso que cuesta energía) y formar otros nuevos (proceso que desprende energía). En base a esto las reacciones se clasifican en:

- Exotérmicas, en las que la reacción ocurre con un desprendimiento de energía en forma de calor.
- Endotérmicas, en las que se requiere de un aporte de calor para que la reacción tenga lugar.

Según esta clasificación, lo lógico sería pensar que para que una reacción sea *“espontánea”* ha de ser exotérmica, pero la realidad es que hay reacciones fuertemente endotérmicas que son espontáneas y reacciones exotérmicas que no son espontáneas, así que debe haber algún otro factor que determine la espontaneidad de las reacciones químicas.

Que un proceso sea espontáneo significa que, una vez iniciado, puede transcurrir sin aporte alguno de energía externa, pero la espontaneidad nada dice acerca de la velocidad del proceso, de hecho, un proceso espontáneo puede ocurrir tan lentamente que para nuestra percepción es como si ese proceso no tuviera lugar. La *“cinética química”* es la ciencia que estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas.

Tras la realización de varios experimentos y sus observaciones, se descubrió que cualquier sistema compuesto por un gran número de átomos y moléculas tendía a mezclarse y desordenarse en el transcurso del tiempo.

Esta tendencia al *“desorden”* es el otro factor que determina la espontaneidad de las reacciones químicas, y se le llamó entropía.

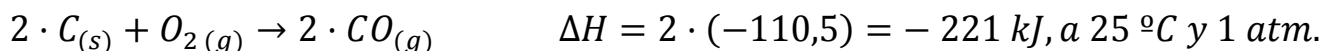
Estudio del calor absorbido o cedido en las reacciones químicas:

Para ello representaremos las reacciones químicas en forma de ecuaciones termoquímicas, que son ecuaciones químicas que indican, además, el calor que interviene en el proceso. Veamos un ejemplo:



La variación de entalpía depende del estado de agregación en el que se encuentran las sustancias, por lo que es imprescindible especificar dicho estado, tanto para los reactivos como para los productos.

La entalpía es una magnitud extensiva, es decir, su valor depende de la cantidad de materia, por lo tanto, si la ecuación termoquímica se ajusta a otros valores de los coeficientes estequiométricos, el valor de la entalpía debe modificarse en la misma proporción. Veamos un ejemplo:



Al ser la entalpía una función de estado si se escribe la ecuación termoquímica del proceso inverso, la entalpía tendrá el signo opuesto:



Para determinar la variación de entalpía de una reacción química se utilizará la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{reacción}^0 = \sum n_p \cdot H_{productos}^0 - \sum n_r \cdot H_{reactivos}^0$$

Donde:

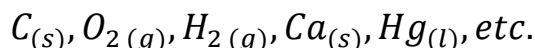
- n_r y n_p son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, respectivamente.
- H_r^0 y H_p^0 son las entalpías de formación estándar de los reactivos y productos, respectivamente.

Se denomina entalpía de formación estándar de un compuesto, H_f^0 , a la variación de entalpía del proceso en el que se forma un mol de ese compuesto a partir de las sustancias simples que lo componen, en su estado termodinámico más estable, y en condiciones estándar.

Las condiciones estándar son:

- Presión de 10^5 Pa ($\approx 0,987 \text{ atm}$).
- Temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (si no se dice otra cosa).
- Concentración 1 Molar.

Como ejemplo de sustancias simples en su estado termodinámico más estable tenemos:



Por convenio, la entalpía de las sustancias simples en condiciones estándar y en su estado termodinámico más estable es cero.

$$H_f^0(\text{C}(s)) = 0; H_f^0(\text{O}_2(g)) = 0, \dots, \text{etc.}$$

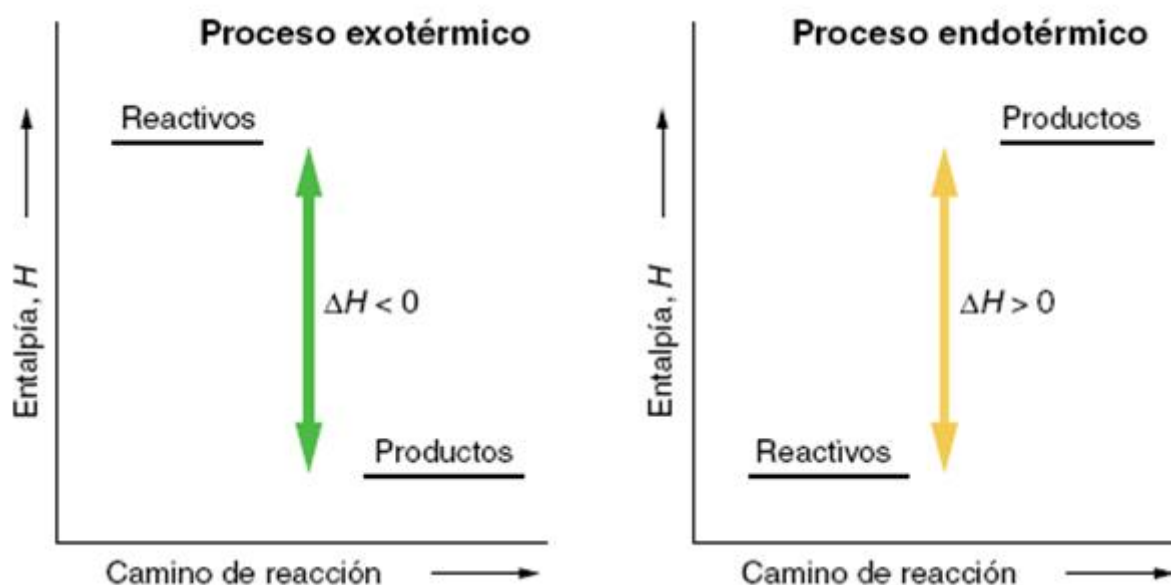
Recuerda que sustancia simple es aquella formada por átomos o moléculas de un solo elemento químico. No confundir con sustancia pura, que es aquella que está formada por un solo tipo de elemento o compuesto (el agua, que es un compuesto, sería una sustancia pura, pero no una sustancia simple).

Ejercicios:

1. Escribe la ecuación termoquímica correspondiente al proceso en el que 3 moles de $CaO_{(s)}$ se combinan con la cantidad necesaria de $CO_{2(g)}$ para dar $CaCO_{3(s)}$, en condiciones estándar. Sol. $\Delta H_r^0 = -538,2 \text{ kJ}$.
 Datos: $H_f^0(CO_{2(g)}) = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $H_f^0(CaO_{(s)}) = -634,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $H_f^0(CaCO_{3(s)}) = -1207,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
2. El gas amoníaco se descompone en gas hidrógeno y gas nitrógeno cuando se calienta. En determinadas condiciones de presión y temperatura hacen falta 270 kJ para descomponer 100 g de amoníaco.
 - a. Escribe la ecuación termoquímica del proceso. Sol. $\Delta H_r^0 = +91,98 \text{ kJ}$
 - b. Determina qué volumen de gas hidrógeno, medido a 50 °C y 15 atm, se obtendrá con 500 kJ y gas amoníaco en exceso. Sol. $V = 28,8 \text{ L}$.
3. El butano, C_4H_{10} , se utiliza en las cocinas de gas de algunas casas antiguas. Se quema en presencia del oxígeno del aire formando dióxido de carbono y agua. Cada vez que se quema 1 mol de butano se desprenden 2878 kJ. Calcula:
 - a. La cantidad de energía que se obtiene cuando se queman los 12,5 kg de butano de una bombona. Sol. $-6,2 \cdot 10^5 \text{ kJ}$
 - b. Los moles de dióxido de carbono que se vierten a la atmósfera cada vez que se quema una bombona de butano. Sol. 861 mol de CO_2
4. Para cocer unos huevos necesitamos 1700 kJ. Calcula la masa de butano, C_4H_{10} , necesaria para esta operación si cada mol de butano quemado desprende 2878 kJ y el rendimiento de la cocina es del 60 %. Sol. $m = 57,2 \text{ g}$.
5. Se puede obtener agua oxigenada calentando agua con oxígeno gaseoso. El proceso requiere un aporte de calor de 196 kJ por cada mol de oxígeno gas. ¿Qué cantidad de energía precisaremos para que reaccionen 40 g de agua con 15 L de oxígeno gas en condiciones de presión 10^5 Pa y temperatura 0 °C? Sol. $+129,6 \text{ kJ}$.

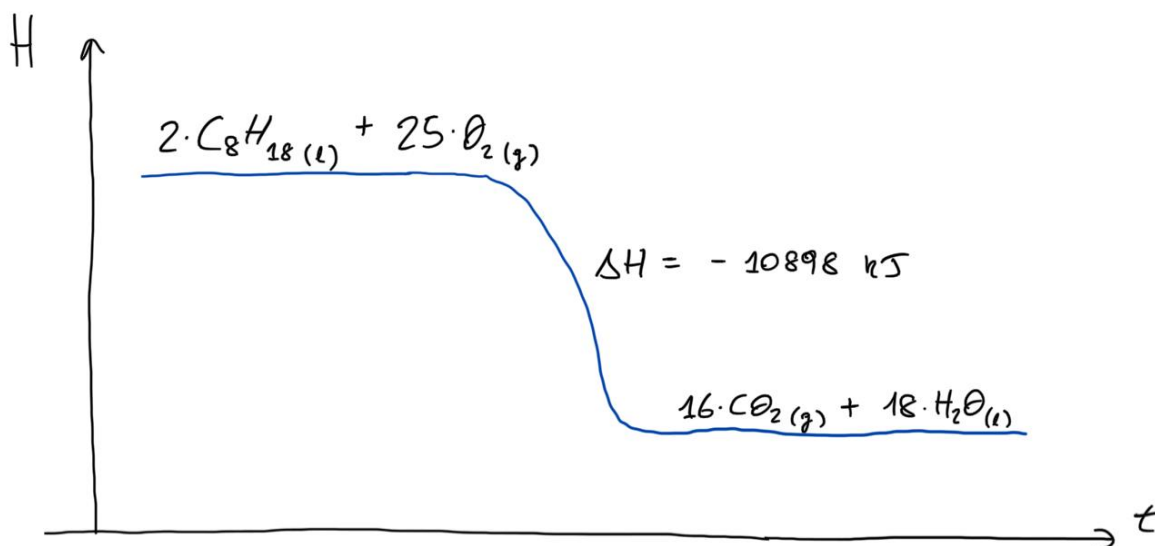
Diagramas entálpicos:

Un diagrama entálpico representa la variación de entalpía, ΔH , de un proceso:



Ejercicios:

1. Dibuja el diagrama entálpico del proceso en el que se descomponen 3 moles de monóxido de carbono gaseoso en las sustancias simples que lo forman. Se sabe que a 25 °C y 1 atm se desprenden 110,5 kJ por cada mol de CO que se forma.
2. El metano, CH_4 , es el componente más abundante en el gas natural. Cuando se quema con suficiente cantidad de oxígeno se convierte en $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, liberando 55,7 MJ por cada kilogramo. Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso.
3. El dióxido de nitrógeno, NO_2 , es un gas que se obtiene cuando se calienta una mezcla de gases N_2 y O_2 a elevada temperatura. Para que se produzca la reacción hay que aportar 33,2 kJ por cada mol de NO_2 que se quiera obtener. Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso.
4. El isooctano, C_8H_{18} , es el componente fundamental de la gasolina. Arde, por acción del oxígeno del aire, en un proceso que se puede representar por el siguiente diagrama entálpico:



- a) ¿Es un proceso exotérmico o endotérmico?
 - b) Escribe su ecuación termoquímica.
 - c) ¿Qué cantidad de energía se obtiene cada vez que se quema 1 kg de gasolina? Sol. 47700 kJ.
 - d) ¿Cuántos litros de $CO_2(g)$, medidos a la presión de 1 atm y a 25 °C, se vierten a la atmósfera cada vez que se quema 1 kg de gasolina? Sol. 1710 L
5. La entalpía de combustión de una sustancia es la cantidad de energía que desprende cuando se quema 1 mol de la misma para obtener $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. La entalpía de combustión del gas propano, C_3H_8 , es $-2219,2 \text{ kJ/mol}$. Calcula la cantidad de calor que se puede obtener cuando se quema una bombona con 11 kg de este gas. Sol. 554 MJ.

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTALPÍA

Utilizando el calorímetro (determinación experimental):

Para ello hay que llevar a cabo la reacción química a presión constante y medir el calor que se intercambia con el entorno. Para asegurarse que se contabiliza el calor del proceso sin pérdidas se trabaja con un calorímetro.

Un calorímetro es un recipiente que contiene el líquido en el que se va a estudiar la variación de calor en su interior. Las paredes del recipiente deben aislarlo al máximo del exterior y además se utilizará un termómetro para medir la variación de temperatura, y un agitador para homogeneizar el líquido objeto de estudio.



Combinando ecuaciones químicas cuyas variaciones de entalpía son conocidas:

Teóricamente se puede determinar la variación de entalpía de una reacción química relacionando su ecuación termoquímica con la de otras reacciones cuya variación de entalpía ya conocemos.

Ley de Hess:

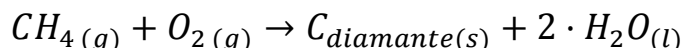
“La variación de entalpía en una reacción química, ΔH , es la misma independientemente de que la reacción se efectúe en una o varias etapas”.

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$$

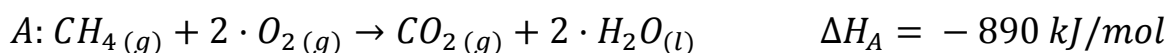
“Las ecuaciones termoquímicas se pueden sumar y restar como si fuesen ecuaciones algebraicas”.

Ejercicios:

- Alguien ha propuesto fabricar diamantes a partir de la oxidación del metano, según la reacción:



Calcula la variación de entalpía del proceso conocidas las variaciones de entalpía de las siguientes reacciones:



Sol. $\Delta H_{reac.} = -495 \text{ kJ}$

- El fósforo sólido se puede combinar con gas cloro para dar dos compuestos diferentes. Conociendo la variación de entalpía de los procesos que se indican, calcula la variación de entalpía del proceso en que el $PCl_3(l)$ se combina con $Cl_2(g)$ para dar $PCl_5(s)$:



Sol. $\Delta H_{reac.} = +180,5 \text{ kJ/mol}$

- Uno de los métodos que permiten obtener etanol líquido en el laboratorio consiste en hacer reaccionar el gas eteno con agua. Calcula la variación de entalpía de esta reacción sabiendo que la entalpía de combustión del eteno es $-1411,2 \text{ kJ/mol}$ y la del etanol es $-1366,8 \text{ kJ/mol}$. Sol. $-44,4 \text{ kJ/mol}$.

4. Dependiendo de las condiciones, los gases hidrógeno y oxígeno se pueden combinar dando agua o agua oxigenada. Conociendo la variación de entalpía de estos procesos, determina la del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno:



$$\text{Sol. } \Delta H_{\text{reac.}} = -98 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando entalpías de formación:

Tal y como hemos visto anteriormente "La entalpía de formación estándar de un compuesto es la variación de entalpía del proceso en el que se forma un mol de ese compuesto a partir de las sustancias simples que lo componen, en su forma más estable en condiciones estándar".

Las entalpías de formación estándar se recogen en tablas que se pueden consultar en libros de termodinámica. Veamos un ejemplo de tabla de entalpías de formación estándar:

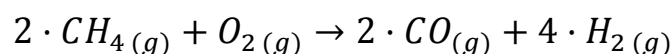
Entalpías estándar de formación (25 °C, 1 atmósfera)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
Al _(s)	0	C ₂ H _{6(g)}	-83,85	I _{2(g)}	+62,2
Ca _(s)	0	CH ₃ OH _(g)	-201,2	NO _{2(g)}	+33,85
CaCO _{3(s)}	-1206,9	CH ₃ OH _(l)	-238,4	NO _(g)	+90,4
CaO _(s)	-635,6	Cl _{2(g)}	0	NH _{3(g)}	-46,3
C _(grafito)	0	CH ₃ COOH _(l)	-487	NaHCO _{3(s)}	-947,68
C _(diamante)	+1,9	H _{2(g)}	0	NaCl _(s)	-411,0
C _(g)	+716,67	H ₂ O _(g)	-241,8	O _{2(g)}	0
CO _(g)	-110,5	Ca ²⁺	-542,96	SO _{2(g)}	-296,4
CO _{2(g)}	-393,5	H ₂ O _(l)	-285,8	SO _{3(g)}	-395,2
CH _{4(g)}	-74,87	HI _(g)	+25,9	PCl _{3(g)}	-306,3
C ₂ H _{2(g)}	226,73	H ₂ S _(g)	-20,1	PCl _{5(g)}	-339,2

Las entalpías de formación estándar se pueden determinar experimentalmente, llevando a cabo en un calorímetro la reacción en que se forma ese compuesto a partir de las sustancias simples correspondientes. Las tablas de entalpías de formación estándar que se pueden encontrar en la bibliografía han sido elaboradas con los datos obtenidos experimentalmente.

Ejercicios:

1. Controlando las condiciones de reacción se puede obtener gas hidrógeno combinando metano con oxígeno. La ecuación química del proceso es:



Utilizando los datos de las entalpías de formación de las sustancias, calcula la variación de entalpía del proceso.

$$\text{Datos: } H_f^\circ(CH_4(g)) = -74,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; H_f^\circ(CO(g)) = -110,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Sol. } -71,4 \text{ kJ}$$

2. El gas etano arde dando dióxido de carbono gas y agua líquida. Determina la variación de entalpía de esta reacción de combustión a partir de la entalpía de formación de las sustancias. Consulta los datos en la tabla.

Utilizando entalpías de enlace:

Como en una reacción química se rompen enlaces (proceso que cuesta energía, + Q) y se forman nuevos enlaces (proceso que libera energía, - Q), podemos calcular el calor intercambiado en una reacción química con entalpías de enlace.

La entalpía de enlace es la energía requerida para romper 1 mol de enlaces:

$$\Delta H_{reacción}^0 = \sum H_{enlaces\ rotos}^0 - \sum H_{enlaces\ formados}^0$$

El valor exacto de la entalpía de enlace depende de la molécula a la que pertenecen. Como no es lo mismo romper un enlace O - H de una molécula de agua que de una de agua oxigenada, se trabaja con valores promedio de entalpías de enlace.

Ejercicios:

1. A temperatura ambiente, el trifluoruro de nitrógeno es un gas muy tóxico. Se utiliza para trabajos en microelectrónica. Calcula la entalpía de formación del trifluoruro de nitrógeno a partir de las entalpías de enlace que se citan. Datos de entalpías medias de enlace:

$$H_e^0(F - F) = 158 \frac{kJ}{mol}; H_e^0(N \equiv N) = 944 \frac{kJ}{mol}; H_e^0(N - F) = 283 \frac{kJ}{mol}$$

Sol. - 140 kJ/mol.

2. Utilizando los valores de las entalpías de enlace que se recogen en la tabla adjunta, determina la variación de entalpía del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno. ¿Coincide con el resultado que has obtenido en el ejercicio 4 de la página 8 de estos apuntes? ¿Por qué?

Energías de enlace

Enlace	E_e (kJ/mol)	Enlace	E_e (kJ/mol)	Enlace	E_e (kJ/mol)
H - Cl	432	C - N	305	Cl - Cl	242
H - O	463	C - C	346	O = O en O ₂	498
H - N	391	N - O	201	C = O en CO ₂	803
H - C	413	O - Cl	218	C ≡ O	1046
H - H	436	O - O	138	C = C	610
C - Cl	339	F - Cl	253	N ≡ N	945
C - O	358	F - F	155	C = N	615
				C ≡ N	887

3. Utilizando los valores de las entalpías de enlace que se recogen en la tabla anterior, determina la entalpía de formación estándar del amoníaco.
4. Calcular la variación de entalpía correspondiente al proceso de hidrogenación del etileno para formar etano a partir de las entalpías de enlace estándar tabuladas en la tabla anterior.