

Capítulo 11 Termodinámica.

En esta lección se revisan los conceptos y principios básicos de la termodinámica química. Con el primer principio se analizan los tipos de energía que se intercambian normalmente en las reacciones químicas y en los procesos químico-físicos en general, así como sus interconversiones. Con el segundo principio se introducen las magnitudes que rigen la espontaneidad y el estado de equilibrio de los sistemas químicos.

11.1 Primer principio de la termodinámica.

Ejercicio 11.1. Responde si es cierto o falso: Un sistema cerrado no presenta transferencia de materia con el entorno.

Ejercicio 11.2. Responde si es cierto o falso: Un sistema con paredes adiabáticas (es decir, que no permiten la transferencia de calor con los alrededores) no puede realizar trabajo.

Ejercicio 11.3. ¿Cuál de las siguientes magnitudes no es función de estado termodinámica?

- a. U b. W c. P d. T

Ejercicio 11.4. Calcular el trabajo de expansión realizado por un gas a presión constante de 1 atm cuando su volumen varía de 10 a 20 L.

Ejercicio 11.5. Responde si es cierto o falso: El trabajo de expansión de un gas es siempre negativo.

Ejercicio 11.6. Para un sistema cerrado, relaciona cada tipo de proceso con la condición que cumple:

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1. P constante | a. $\Delta U=0$ |
| 2. V constante | b. $Q=\Delta H$ |
| 3. $W=0$ | c. $Q=\Delta U$ |
| 4. $Q=0$ | d. $W=\Delta U$ |

Ejercicio 11.7. Cuando un sistema formado por un gas ideal sufre un proceso isotérmico, ¿cuál de las siguientes condiciones se cumple?

- a. $\Delta H>0$ b. $\Delta U>0$ c. $\Delta U=0$ d. $\Delta H<0$

Ejercicio 11.8. Calcula el calor intercambiado por 10 moles de oxígeno a presión constante de 1 atm, cuando su temperatura varía de 0°C a 100°C. Dato: Capacidad calorífica molar del oxígeno, $c_p= 8.60$ cal/mol grado.

Ejercicio 11.9. Para un proceso cíclico, ¿cuál de las siguientes condiciones es correcta?

- a. $Q=0$ b. $Q=W$ c. $W=0$ d. $\Delta U=0$

11.2 Termoquímica.

Ejercicio 11.10. ¿Cuál de las siguientes condiciones debe cumplirse para que una reacción química sea exotérmica?

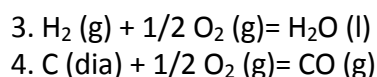
- a. $\Delta H=0$ b. $\Delta H>0$ c. $\Delta U<0$ d. $\Delta H<0$

Ejercicio 11.11. Para la reacción, C (grafito) + H_2O (g) = H_2 (g) + CO_2 (g), la variación de entalpía es de 31.39 Kcal a 300 K. ¿Cuál será el valor de ΔU ? Nota: tomar como $2\text{cal}(\text{mol K})^{-1}$ el valor de la constante R de los gases.

- | | |
|---------------|----------------|
| a. 30.79 Kcal | b. 31.39 Kcal |
| c. 31.99 Kcal | d. 31.365 Kcal |

Ejercicio 11.12. Relaciona cada ecuación química con el tipo de proceso que representa:

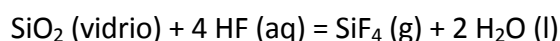
- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. H_2O (l) = H_2O (g) | a. Formación de agua. |
| 2. C (graf) + O_2 = CO_2 (g) | b. Combustión del carbono diamante. |



c. Formación de dióxido de carbono.
d. Vaporización del agua líquida.

Ejercicio 11.13. A partir del etileno, y siguiendo un proceso de polimerización, se obtiene el polietileno, que es un plástico. Calcular el calor estándar de formación del etileno (C_2H_4) gas a partir de los siguientes datos: Calores de formación, $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -94.1 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -68.3 \text{ Kcal/mol}$; calor de combustión del etileno, $\Delta H_{\text{comb}}^\circ = -337.3 \text{ Kcal/mol}$.

Ejercicio 11.14. El ácido fluorhídrico ataca al vidrio de sílice y puede llegar a disolverlo. El ataque se produce según la reacción:



Calcula la variación de entalpía de esta reacción e indica si es una reacción exotérmica. Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) = -847.3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(\text{HF}(\text{aq})) = -332.63 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(\text{SiF}_4(\text{g})) = -1614.94 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.83 \text{ kJ/mol}$.

Ejercicio 11.15. Calcula la variación de entalpía del proceso de conversión del carbono grafito a carbono diamante. Datos: $\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{C}(\text{graf})) = -393.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{C}(\text{dia})) = -395.4 \text{ kJ/mol}$.

11.3 Segundo principio de la termodinámica. Espontaneidad y equilibrio químico.

Ejercicio 11.16. Responde si es verdadero o falso: Todo proceso exotérmico es espontáneo.

Ejercicio 11.17. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- La entropía del universo no varía.
- La energía interna de un sistema siempre aumenta.
- La entropía de un sistema siempre aumenta.
- Un cambio de estado físico comporta una variación de entropía.

Ejercicio 11.18. El proceso de vaporización comporta un cambio de entropía:

- positivo
- negativo
- nulo
- el signo depende de cada sustancia

Ejercicio 11.19. Indica si es verdadero o falso: En el cero absoluto de temperatura (0

K) la entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros es cero.

Ejercicio 11.20. A la temperatura de ebullición normal del agua su entalpia de vaporización, ΔH_{vap} , vale 9.72 kcal/mol. Calcula la variación de entropía del proceso de vaporización del agua.

Ejercicio 11.21. ¿Cuál de las siguientes condiciones debe cumplirse para que una determinada reacción química se produzca de forma espontánea?

- a. $\Delta G=0$ b. $\Delta G>0$ c. $\Delta H<0$ d. $\Delta G<0$

Ejercicio 11.22. Dada la reacción, $2 \text{HCl (aq)} + \text{Sn (s)} = \text{SnCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{calor}$, que se produce a presión y temperatura constantes, indica: a) El signo de la variación de entalpía, b) El signo de la variación de entropía y c) El signo de la variación de energía interna.

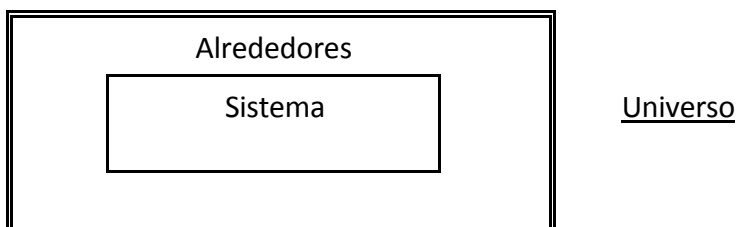
Ejercicio 11.23. Teniendo en cuenta los datos del ejercicio 11.14 determina si es espontánea la reacción de ataque del vidrio por ácido fluorhídrico, sabiendo además que

$S_f^\circ(\text{SiO}_2(\text{vidrio}))=46.9 \text{ J/mol K}$, $S_f^\circ(\text{HF}(\text{aq}))=88.70 \text{ J/mol K}$, $S_f^\circ(\text{SiF}_4(\text{g}))=282.14 \text{ J/molK}$, $S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))=69.91 \text{ J/mol K}$.

11.4 Respuestas a los ejercicios

11.1. Cierto.

La termodinámica estudia los sistemas, considerándolos como porciones del universo y, por tanto, distingue entre el sistema propiamente dicho y los alrededores:



Un sistema cerrado puede intercambiar energía, en forma de calor o trabajo, con los alrededores, pero no puede intercambiar materia. Por ejemplo, un recipiente de vidrio tapado herméticamente. Un sistema aislado es aquel que no puede intercambiar ni materia ni energía con los alrededores y un sistema abierto es aquel que puede intercambiar materia y energía con los alrededores.

11.2. Falso.

Un sistema cerrado con paredes adiabáticas puede realizar trabajo a expensas de su energía interna. De acuerdo con el primer principio de la termodinámica: $dU=q+w$, si $q=0$, entonces $w= dU$.

11.3. b. W.

La termodinámica describe el estado de los sistemas a través de magnitudes que pueden medirse experimentalmente y que se denominan funciones de estado, como son la energía interna, U , la entalpía H , la entropía S , la energía libre de Gibbs, la temperatura, la presión y el volumen. Estas funciones de estado no son todas independientes entre sí y la ecuación matemática que las relaciona se denomina ecuación de estado del sistema. Un ejemplo es la ecuación de estado de los gases ideales. La característica de las funciones de estado es que su valor sólo depende del estado del sistema y no del camino seguido por éste para alcanzarlo. Por ejemplo, la variación de energía interna entre un estado inicial 1 y un estado final 2 se expresa como ΔU y vale $\Delta U= U_2-U_1$. Para un proceso infinitesimal, la variación de cualquier función de estado es una diferencial exacta. Calor y trabajo, que son 2 tipos de energía equivalentes (1 Joule= 0.24 calorías o 1 caloría= 4.18 Joules), no son funciones

de estado. Esto implica que no tienen diferencial exacta y su variación en un proceso infinitesimal se expresa en minúscula: q y w . Para cualquier otro proceso su variación se expresa en mayúsculas: Q y W .

11.4. $W = -10 \text{ atm} \times \text{L}$.

El trabajo de expansión de un gas se expresa como, $w = -P_{\text{ext}} dV$, por tanto:

$$W = \int_1^2 -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

Sustituyendo valores: $W = -1 \text{ atm} \times (20 - 10) \text{ L} = -10 \text{ atm} \times \text{L}$. Recuerda que $\text{atm} \times \text{L}$ es una unidad de energía. Para convertirla en Joules puede utilizarse el valor de la constante R de los gases: $-10 \text{ atm} \times \text{L} \times (8.31 \text{ J} (\text{K mol})^{-1} / 0.082 \text{ atm} \times \text{L} (\text{K mol})^{-1}) = -1013.4 \text{ J}$.

11.5 Verdadero.

Cuando un gas se expande su volumen aumenta, $V_2 > V_1$, y por tanto se cumple:

$$W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) < 0.$$

Se recuerda que según el criterio de signos termodinámico, el trabajo es negativo cuando lo realiza el sistema y positivo cuando los alrededores lo realizan sobre el sistema. En cuanto al calor, es negativo si lo cede el sistema y positivo si lo recibe de los alrededores.

11.6. 1->b, 2->c, 3->c, 4->d.

En un proceso a presión constante o isobárico, se define una nueva magnitud de estado, la entalpía como: $H = U + PV$. Por tanto, teniendo en cuenta el primer principio de la termodinámica y la definición de trabajo:

$$dH = dU + PdV = q + w + PdV = q + (-PdV) + PdV = q$$

La interpretación física de la entalpía es la del calor intercambiado por un sistema cuando realiza un proceso a presión constante.

En un proceso a volumen constante o isocórico, $w = -PdV = 0$, y por tanto:

$$dU = q + w = q$$

La variación de energía interna coincide con el calor intercambiado por un sistema a volumen constante.

Si $w=0$, se cumple: $dU = q + w = q$.

Si $q=0$, $dU = q + w = w$.

11.7. c.

La energía interna de un sistema gas ideal puede también calcularse a través de la capacidad calorífica molar de un sistema a volumen constante, c_v :

$$dU = n c_v dT$$

Si $T = \text{cte.}$, $dU = n c_v dT = 0$.

11.8. 8600 cal.

La variación de entalpía para un sistema gas ideal puede calcularse en función de la capacidad calorífica del sistema a presión constante, c_p : $dU = n c_p dT$. Para un sistema gas ideal la capacidad calorífica es constante, por tanto:

$$\Delta H = n c_p \int_1^2 dT = n c_p (T_2 - T_1)$$

Sustituyendo: $\Delta H = 10 \times 8.60 \times (373 - 273) = 8600 \text{ cal.}$

11.9. d.

En un proceso cíclico, el estado inicial y final del sistema son el mismo y, por tanto, la variación de cualquier función de estado en un proceso cíclico es nula. En este caso: $\Delta U = U_1 - U_2 = 0$. El calor o el trabajo no son funciones de estado y, por consiguiente, en un proceso cíclico su variación puede ser diferente de cero.

11.10. d.

Por definición, una reacción química es exotérmica, se produce sin liberación de calor, cuando la variación de entalpía es negativa, $\Delta H < 0$. Una reacción química es endotérmica, se produce absorbiendo calor, cuando la variación de entalpía de la

reacción es positiva, $\Delta H > 0$.

11.11. a. 30.79 Kcal.

Por definición, $H = U + PV$, y por tanto $dH = dU + d(PV)$. Para calcular el término $d(PV)$ sólo hace falta considerar a los gases que intervienen en la reacción, ya que los sólidos y líquidos no experimentan variaciones apreciables de volumen. Por lo tanto, considerando comportamiento gas ideal, $d(PV) = d(nRT)$ y como $T = \text{cte.}$ podemos escribir que $d(PV) = RTdn$. Escribiendo las ecuaciones con incrementos tenemos $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$.

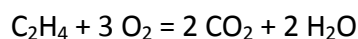
La variación del número de moles debe interpretarse como el incremento de coeficientes estequiométricos de los componentes gaseosos de la reacción. En la reacción indicada $\Delta n = (1+1-1) = 1$, por lo que $\Delta U = 31390 - 2 \times 300 \times 1 = 30790 \text{ cal}$.

11.12. 1->d, 2->c, 3->a, 4->b.

Por definición, la reacción de formación de un compuesto es la reacción de formación de éste a partir de *los elementos* que lo constituyen en *su estado más estable*. Como el estado estándar termodinámico se define a temperatura de 25°C y presión de 1 atm, se considera que el estado más estable de un elemento es aquel que presenta en condiciones estándar. En el caso de la formación del agua, los elementos que lo constituyen, H_2 y O_2 , son gases a 25°C y 1 atm. En el caso del dióxido de carbono, el estado estable del carbono en condiciones estándar es la de grafito. Por tanto, la ecuación 2 representa tanto la formación del CO_2 como la combustión del carbono grafito, mientras que la ecuación 4 representa únicamente la combustión del carbono diamante.

11.13. $12.5 \text{ Kcal mol}^{-1}$.

La reacción de combustión del etileno es:



El calor de esta reacción puede expresarse como:

$$\Delta H_{\text{comb}} = 2 \times \Delta H_f(\text{CO}_2) + 2 \times \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4)$$

Por tanto, el calor de formación del etileno será $\Delta H_f = 2 \times (-94.1) + 2 \times (-68.3) - (-337.3) = 12.5$.

11.14. -8.78 kJ/mol.

La variación de entalpía de esta reacción puede calcularse como:

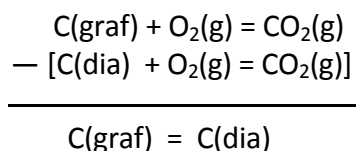
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{SiF}_4(\text{g})) + 2 \times \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4 \times \Delta H_f^\circ(\text{HF}(\text{aq})) - \Delta H_f^\circ(\text{SiO}_2(\text{vidrio}))$$

Sustituyendo los datos:

$$\Delta H_r^\circ = -1614.94 + 2 \times (-285.83) - 4 \times (-332.63) - (-847.3) = -8.78 \text{ kJ/mol.}$$

11.15. 1.9 kJ/mol.

La resolución de este ejercicio debe hacerse aplicando la ley de Hess. Para obtener la reacción de conversión del carbono grafito a carbono diamante podemos combinar las reacciones de combustión de la siguiente manera:



La variación de entalpía de esta reacción será por tanto:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{C(graf)}) - \Delta_{\text{comb}}^\circ(\text{C(dia)}) = -393.5 - (-395.4) = 1.9 \text{ kJ/mol}$$

11.16. Falso.

Un proceso espontáneo se caracteriza porque puede ocurrir por sí mismo y además ocurre en una dirección, es por ello que también se denomina proceso irreversible. Los procesos espontáneos son los que se producen en la naturaleza, por ejemplo, la vaporización del agua líquida, la disolución de una sal, la combustión de la glucosa etc. La mayoría de los procesos espontáneos son exotérmicos, se producen liberando energía, pero no ocurre siempre así. Las entalpías de cambio de estado son positivas y también lo son algunas entalpías de disolución. El primer principio de la termodinámica no nos proporciona un criterio suficiente para predecir cuando un sistema se produce de forma espontánea o bien cuando ha alcanzado el estado de equilibrio.

11.17. d.

La entropía es una función de estado que se define como: $dS = q_{rev}/T$. Su significado a nivel macroscópico es el del calor intercambiado por un sistema en un proceso reversible por unidad de temperatura. La interpretación de la entropía a nivel microscópico es la de una función que mide el grado de desorden de un sistema. Todo proceso de cambio de estado es un proceso de equilibrio o reversible y se produce a temperatura y presión constantes. La variación de entropía en un proceso de cambio de estado puede, por tanto, calcularse:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dH = \frac{\Delta H}{T}$$

Donde ΔH es la variación de entalpía que comporta el proceso de cambio de estado. Desde un punto de vista microscópico también puede indicarse que todo cambio de estado implica una reordenación a nivel molecular y por tanto implicará un cambio de entropía.

Las afirmaciones a. y c. son ciertas sólo en determinadas condiciones. El enunciado del segundo principio de la termodinámica nos dice que la entropía del universo no varía en un proceso reversible, y que aumenta si el proceso se produce de forma espontánea. Si el sistema es aislado, $\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema}$, por tanto la entropía de un sistema aislado aumenta si el sistema sufre un proceso espontáneo.

11.18. a.

Un aumento del desorden molecular implica un aumento de entropía y viceversa. El paso de una sustancia del estado líquido al estado gas (cambio de estado físico) siempre va acompañado de un aumento de entropía de la sustancia, ya que el estado gas es más desordenado que el estado líquido.

11.19. Verdadero.

El enunciado de este ejercicio corresponde al enunciado del tercer principio de la termodinámica. El tercer principio permite que la entropía de una sustancia a cualquier otra temperatura pueda determinarse de forma absoluta a diferencia del resto de las funciones termodinámicas de las que no conocemos valores absolutos, sino únicamente variaciones de sus valores entre un estado inicial y uno final.

11.20. 0.026 kcal/(mol K).

La temperatura de ebullición normal expresada en grados kelvin es igual a 373 K. La

variación de entropía del proceso de vaporización lo calcularemos como:

$$\Delta S = \Delta H_{\text{vap}}/T = 9.72/373 = 0.026 \text{ kcal}/(\text{mol K})$$

11.21. d. $\Delta G < 0$.

La energía libre de Gibbs, también denominada función de Gibbs y entalpía libre de Gibbs, es una nueva función de estado que se define como: $G = H + TS$. Con esta nueva función la termodinámica puede establecer la condición para que un sistema pueda sufrir un proceso espontáneo o bien se encuentre en el equilibrio. Así, para un sistema que sufre un proceso a temperatura y presión constantes se cumple:

- Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo.
- Si $\Delta G = 0$, el sistema ha alcanzado el equilibrio.

Una variación positiva de la energía libre de Gibbs implica que el proceso no se produce espontáneamente en ese sentido y el que es espontáneo es el proceso en sentido contrario.

11.22. a) $\Delta H < 0$; b) $\Delta S > 0$; c) $\Delta G < 0$.

En esta reacción se libera calor, por tanto se trata de una reacción exotérmica y $Q_p = \Delta H < 0$. Es una reacción en la que se producen productos gaseosos a partir de unos reactivos que son líquidos o sólidos, por tanto aumenta el desorden molecular y $\Delta S > 0$. Para un proceso a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y teniendo en cuenta los signos de la variación de entalpía y de entropía $\Delta G < 0$.

11.23. La reacción es espontánea, $\Delta G^\circ = -14.74 \text{ kJ/mol}$.

La variación de entropía de la reacción de ataque del vidrio de sílice por ácido fluorhídrico puede calcularse a partir de las entropías de formación de reactivos y productos como:

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= \Delta S_f^\circ(\text{SiF}_4(\text{g})) + 2\Delta S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta S_f^\circ(\text{SiO}_2(\text{vidrio})) - 4\Delta S_f^\circ(\text{HF}(\text{aq})) = \\ &= 282.14 + 2 \times 69.91 - 46.9 - 4 \times 88.70 = 20.26 \text{ J}/(\text{mol K}) = 0.020 \text{ kJ}/(\text{mol K}). \end{aligned}$$

La variación de entalpía de la reacción calculada en el ejercicio 11.14 vale $\Delta H_f^\circ = -8.78 \text{ kJ/mol}$. Como la reacción está considerada en condiciones estándar, $T = 298 \text{ K}$. Por tanto la variación de la energía libre de Gibbs será:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T\Delta S_r^{\circ} = -8.78 - 298 \times 0.020 = -14.74 \text{ kJ/mol}$$