

# XI TERMOQUÍMICA

## 11 - 1. Termoquímica

La Termoquímica se ocupa en estudiar los efectos térmicos que acompañan a las reacciones químicas. Las leyes de la Termoquímica, se basan sobre el Primer Principio de la Termodinámica que es el Principio de la Conservación de la Energía aplicado a procesos en los que un sistema intercambia calor y trabajo con su medio exterior.

Cada sustancia tiene, a una presión y temperatura dadas, una energía interna que depende de su masa, naturaleza y modo de agregación o estructura cristalina. Debido a ello, la energía interna de los productos de una reacción suele ser, generalmente, distinta a la energía interna de las sustancias reaccionantes y en consecuencia, las transformaciones químicas estarán acompañadas por liberación o absorción de energía, la que puede manifestarse como calor.

Como muchas reacciones químicas se efectúan a presión constante, es común registrar los efectos térmicos tomando el valor de  $Q_p$ . Este efecto en el medio exterior está asociado con la variación de entalpía en el sistema.

## 11 - 2. Calor de reacción

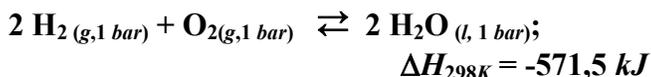
Para una reacción química determinada, a una presión y temperatura definidas, se denomina *calor de reacción* de la misma a la diferencia entre la entalpía de los productos y la de las sustancias reaccionantes.

Toda transformación que va acompañada por una disminución de la entalpía del sistema ( $\Delta H < 0$ ) se di-

ce *exotérmica*. En cambio, las transformaciones que van acompañadas por un aumento de la entalpía del sistema ( $\Delta H > 0$ ) se llaman *endotérmicas*.

Siendo las reacciones químicas un caso particular de transformaciones, habrá reacciones exotérmicas y endotérmicas según vayan acompañadas por liberación o absorción de calor (a presión constante).

El efecto térmico que acompaña a una reacción química se suele indicar utilizando las llamadas ecuaciones termoquímicas. Una ecuación termoquímica es una ecuación química en la que, además, se indican los modos de agregación de los reactivos y productos, el estado cristalino de los sólidos, la presión y la variación de entalpía a la temperatura considerada. Así, por ejemplo, la ecuación termoquímica correspondiente a la síntesis del agua a 1 bar y 25 °C se escribe:



Esta ecuación termoquímica nos dice que por cada 2 moles de  $\text{H}_2$  que reaccionan con 1 mol de  $\text{O}_2$ , a 25 °C y 1 bar de presión, se obtienen dos moles de agua y se liberan 571,5 kJ.

Debemos recordar que la energía es una propiedad extensiva y, por lo tanto, la entalpía también lo es. Los 571,5 kJ corresponden a la variación de entalpía que acompaña a la síntesis de 2 moles de agua (36,0 g). Si se hubiera escrito la ecuación correspondiente a la síntesis de 1 mol de agua (18,0 g) la variación de entalpía asociada sería de -287,8 kJ.

Dado que para intervalos de presiones moderados, la dependencia de la entalpía de sólidos y líquidos con la presión es despreciable, en la ecuación termoquímica se suele omitir la indicación de su modo de agregación.

## 11 - 3. Calor de formación

El calor de formación de una sustancia compuesta se define como la variación de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de la misma a partir de las respectivas sustancias simples. Generalmente, las variaciones de entalpía se miden en las llamadas *condiciones estándar*, que son las formas más estables de las sustancias actuantes a 25 °C y 1

bar. El calor de formación medido en condiciones estándar se llama *calor estándar de formación* ( $\Delta H_f^\circ$ ). Del ejemplo dado en el párrafo anterior deducimos que el calor estándar de formación del agua es 287,8 kJ/mol.

En la práctica se suele adoptar la siguiente convención:

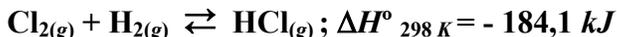
*La entalpía de toda sustancia simple en su estado estándar se considera, arbitrariamente, igual a cero.*

Nosotros extenderemos la convención, haciendo igual a cero la entalpía de todas las sustancias simples en sus formas más estables a temperatura ambiente, a 1 bar de presión y a cualquier temperatura.

Sobre la base de esta convención encontramos que la entalpía de una sustancia compuesta es igual a su calor de formación.

### Ejemplo 11.1.

Dada la siguiente reacción



Calcular el calor estándar de formación del  $\text{HCl}_{(g)}$

#### Solución:

La ecuación termoquímica para la formación de un mol de  $\text{HCl}_{(g)}$  a 1 bar y 25 °C, es



como por convención

$$H^\circ_{\text{Cl}_2} = 0 \quad \text{y} \quad H^\circ_{\text{H}_2} = 0$$

resulta

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= H^\circ_{\text{HCl}} - (H^\circ_{\text{Cl}_2} + H^\circ_{\text{H}_2}) = \\ &= H^\circ_{\text{HCl}} = -92,05 \text{ kJ} \end{aligned}$$

En la Tabla de la Figura 11 - 1 se dan los calores de formación estándar en kJ/mol a 25° C para varias sustancias.

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$	Sustancia	$\Delta H_f^\circ$	Sustancia	$\Delta H_f^\circ$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,8	$\text{NO}_{(g)}$	+90,4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}$	-277,8
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-238,5	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	-20,01	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	-487,0
$\text{H}_2\text{O}_2_{(l)}$	-186,3	$\text{SO}_2_{(g)}$	-296,6	$\text{C}_6\text{H}_6_{(l)}$	+48,95
$\text{HCl}_{(g)}$	-92,05	$\text{SO}_3_{(g)}$	-395,2	$\text{H}_2\text{SO}_4_{(l)}$	-810,7
$\text{HI}_{(g)}$	+25,9	$\text{NH}_3_{(g)}$	-46,15	$\text{KCl}_{(s)}$	-436,6
$\text{HBr}_{(g)}$	-36,4	$\text{HNO}_3_{(l)}$	-173,2	$\text{NaCl}_{(s)}$	-410,9
$\text{CO}_{(g)}$	-110,5	$\text{CH}_4_{(g)}$	-74,89	$\text{NaOH}_{(s)}$	-426,6
$\text{CO}_2_{(g)}$	-393,3	$\text{C}_2\text{H}_4_{(g)}$	+52,3	$\text{CaO}_{(s)}$	-635,5
$\text{NO}_2_{(g)}$	+33,64	$\text{C}_2\text{H}_6_{(g)}$	-84,47	$\text{AgCl}_{(s)}$	-127,2
$\text{N}_2\text{O}_4_{(g)}$	+9,67	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	-250,1	$\text{CuO}_{(s)}$	-161,1

Figura 11 - 1 Calores de formación estándar de algunas sustancias compuestas

La importancia de esta convención radica en que teniendo tabulados los calores estándar de formación de todas las sustancias, puede calcularse el calor de reacción para cualquier transformación química en esas condiciones estándar.

## 11 - 4. Calor de combustión

Los hidrocarburos y compuestos orgánicos oxigenados se pueden quemar en atmósfera de oxígeno dando como productos dióxido de carbono y agua. La variación de entalpía que acompaña a la combustión completa de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de una sustancia compuesta, a una temperatura dada y 1 bar de presión, se llama *calor de combustión* de la misma.

Los calores de combustión de sólidos y líquidos se miden generalmente a volumen constante en una *bomba calorimétrica*; los resultados se pueden utilizar para calcular  $\Delta H$ , como explicamos anteriormente.

En la tabla de la Figura 11 - 2 se dan los calores de combustión estándar de una serie de compuestos orgánicos muy comunes. Los datos se pueden utilizar para calcular calores de formación y de reacción en aquellos casos en que no es posible determinarlos directamente. Los calores de combustión de los hidrocarburos líquidos y gaseosos son importantes desde el punto de vista industrial. Los correspondientes a lípidos,

glúcidos y proteínas son importantes desde el punto de vista biológico.

Sustancia	$\Delta H$
Metano (g) CH <sub>4</sub>	- 890,35
Etano (g) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-1584,9
Propano (g) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	- 2220,0
n-butano (g) C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-2878,6
n-pentano (l) C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	- 3507,6
n-hexano (l) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	- 4163,2
Etileno (g) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	- 1411,5
Acetileno (g) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	- 845,96
Propileno (g) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	- 2017,3
Butadieno-1,3 (g) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	- 2543,5
Ciclohexano (l) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	- 3636,0
Benceno (l) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	- 3267,9
Tolueno (l) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	-3909,9
p - Xileno (l) C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	- 4552,2
Naftaleno (s) C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	- 5138,8
Metanol (l) CH <sub>3</sub> OH	- 726,55
Etanol (l) CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 1367,1
Formol (g) HCO.H	- 560,73
Ácido acético (l) CH <sub>3</sub> CO.OH	- 871,95
Fenol (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	- 3062,8
Ac. benzoico (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO.OH	- 3227,6
Acetato de etilo (l) CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- 2252,0
Glucosa (s) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	- 2779,6
Sacarosa (s) C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	- 5643,4

Figura 11 - 2. Calores molares de combustión (en kJ/mol) a 298 K y 1 bar.

## 11 - 5. Calor de atomización

En los últimos años se ha propuesto el uso de los calores de atomización en lugar de los de formación para el cálculo de ciertos calores de reacción.

*El calor de atomización,  $\Delta H_a^0$ , de una sustancia es la variación de entalpía asociada al proceso de separar todas las uniones químicas en esa sustancia transformando a los elementos que la constituyen en átomos gaseosos a 1 bar y 298 K.*

Cuando la naturaleza de la sustancia lo permite, el calor de atomización de una sustancia puede determinarse experimentalmente o calcularse a partir de los datos de calores de formación.

Para una sustancia gaseosa, el calor de atomización nos da directamente la suma de las entalpías de los enlaces. Para las sustancias en el modo de agregación líquido o sólido se le añaden las variaciones de entalpía debido a las interacciones intermoleculares o interiónicas. Obviamente, este método no es muy práctico si la sustancia se descompone antes de fundir.

	$\Delta H_a^0$		$\Delta H_a^0$		$\Delta H_a^0$		$\Delta H_a^0$
H	218,0	P	316,3	Ni	430,1	Nb	721,3
Li	161,5	S	277,0	Cu	337,6	Mo	658,1
Be	324,3	Cl	121,3	Zn	130,4	Ru	648,5
B	559,9	K	89,6	Ga	273,6	Rh	557
C	716,7	Ca	178,2	Ge	374,5	Pd	376,6
N	472,7	Sc	377,8	As	302,5	Ag	284,9
O	249,2	Ti	469,9	Se	227,2	Cd	111,8
F	79,1	V	514,2	Br	111,9	In	243
Na	108,1	Cr	398	Rb	82,0	Sn	302,1
Mg	658,1	Mn	147,3	Sr	163,6	Sb	284,4
Al	329,7	Fe	415,5	Y	424,7	Te	196,7
Si	450,2	Co	428,4	Zr	608,8	I	106,8
Nb	721,3	Cs	78,2	Cd	111,8	Pt	565,7
Mo	658,1	Ta	782,0	In	243	Au	368,2
Ru	648,5	W	849,8	Sn	302,1	Hg	61,5
Rh	557	Re	774	Sb	284,4	Tl	469,9
Pd	376,6	Os	787	Te	196,7	Pb	195,1
Ag	284,9	Ir	669	I	106,8	Bi	209,6

Figura 11 - 3. Energías estándar de atomización de algunos elementos en kJ/mol. Tomados de Sander-son, R.T. *Polar Covalence*, Academic Press. New York 1983. p. 31

La atomización de una sustancia implica la ruptura de todas las uniones para transformar a sus elementos constituyentes en sustancias simples gaseosas monoatómicas. Así, para una sustancia A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>C<sub>z</sub> el proceso de atomización se representa



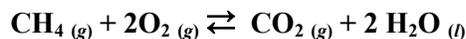
En la Tabla de la Figura 11 - 3 se dan los valores de las entalpías de atomización de algunos elementos y en la Tabla de la Figura 11 - 4 los valores de entalpía de atomización de algunos compuestos.

Sustancia	$\Delta H^\circ_\alpha$	Sustancia	$\Delta H^\circ_\alpha$	Sustancia	$\Delta H^\circ_\alpha$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	3083	CO (g)	1076	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H(l)	3288
AlCl <sub>3</sub> (s)	1398	CO <sub>2</sub> (g)	1628	CCl <sub>4</sub> (l)	1337
Al(OH) <sub>3</sub> (s)	3008	CH <sub>4</sub> (g)	1684	HCl (g)	431,8
BaCO <sub>3</sub> (s)	2061	CH <sub>3</sub> OH (l)	2077	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	2672
BaSO <sub>4</sub> (s)	2917	H <sub>2</sub> CO (g)	1518	CuO (s)	742,8
Be(OH) <sub>2</sub> (s)	2163	HCOOH(g)	2014	HF (g)	568,6
HBr (g)	365,7	HCN (g)	1272	H <sub>2</sub> O (l)	971,2
Cd(OH) <sub>2</sub> (s)	1607	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	1642	H <sub>2</sub> O (g)	927,2
CdSO <sub>4</sub> (s)	2321	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	2253	FeSO <sub>4</sub> (s)	2618
CaCO <sub>3</sub> (s)	2850	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	2826	Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	2007
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	1607	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	3269	MnO <sub>2</sub> (s)	1303
CaSO <sub>4</sub> (s)	2885	CH <sub>3</sub> CHO(g)	2721	HgCl <sub>2</sub> (s)	534,1
NH <sub>3</sub> (g)	1173	NaOH (s)	1002	AgCl (s)	533,2
NO <sub>2</sub> (g)	937,1	SO <sub>2</sub> (g)	1072	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	2811
HNO <sub>3</sub> (l)	1645	SO <sub>3</sub> (g)	1421	NaCl (s)	640,4
NH <sub>4</sub> Cl (s)	1780	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	2524	ZnO (s)	727,6
O <sub>3</sub> (g)	604,6	PbO <sub>2</sub> (s)	970,5	ZnSO <sub>4</sub> (s)	2387,2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3234	PbSO <sub>4</sub> (s)	2389	NiS (s)	800,1
KCl (s)	646,8	SnO <sub>2</sub> (s)	1302	SiO <sub>2</sub> (s)	1860
KOH (S)	981,8	UO <sub>2</sub> (s)	2109	XeF <sub>6</sub> (g)	768,6

Figura 11 – 4. Energías estándar de atomización de algunos compuestos en  $kJ/mol$ . Tomados de Zumdahl, S. *Chemistry* 3th edition. D.C. Heath. Lexington MA. 1983

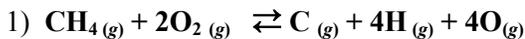
### Ejemplo 11.2.

A partir de los valores de calores de atomización dados en las Tablas de la Figura 11 – 3 y 11 - 4, calcular el calor estándar de combustión del metano



#### Solución:

Como la entalpía es función de estado, podemos suponer que la combustión ocurre según las siguientes etapas



En la etapa 1

$$\Delta H_1 = (716,7 + 4 \times 218,0 + 4 \times 249,2) - (1684 + 2 \times 498,4) = -95,3 \text{ kJ}$$

En la etapa 2

$$\Delta H_2 = (1628 + 2 \times 971,2) - (716,7 + 4 \times 218,0 + 4 \times 249,2)$$

$$= 984,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -95,3 + 984,9 = 889,6 \text{ kJ}$$

## 11 - 6. Cambios térmicos a presión constante y volumen constante

En cualquier transformación isométrica  $Q_v$ , el calor intercambiado con el medio exterior a volumen constante, viene medido por  $\Delta E_v$ , la variación de la energía interna del sistema a volumen constante. Si la transformación isotérmica la sufren gases ideales,  $\Delta E$  será independiente del volumen. Por lo tanto, en una transformación isotérmica en la que intervienen gases que se comportan como ideales - o aproximadamente como tales - es posible identificar  $Q_v$ , con  $\Delta E$  a la temperatura dada, sin especificar la condición de volumen constante para la última. En el caso de que las transformaciones sean *reacciones químicas* en las que intervienen gases reales, la variación de la energía interna debida exclusivamente a una variación de volumen - aparte del trabajo de expansión - es muy pequeña comparada con los valores de  $\Delta E$  debidas a las reacciones en sí y, por lo tanto, se puede prescindir de ella. De acuerdo con esto, es común considerar que el valor de  $\Delta E$ , es igual a  $Q_p$ , y que depende únicamente de la temperatura, y no del volumen o de la presión real. Sobre la base de estas consideraciones, la ecuación

$$Q_p = \Delta E_p + p\Delta V$$

se puede escribir en la forma:

$$Q_p \approx \Delta E + p\Delta V$$

o

$$Q_p \approx Q_v + p\Delta V, \quad (11 - 1)$$

que da la relación entre los cambios térmicos de una reacción a presión constante y a volumen constante. La diferencia entre estas cantidades resulta así igual a  $p\Delta V$ , que es el trabajo de expansión cuando el proceso se verifica a presión constante.

En una reacción química que involucre reactantes o productos gaseosos, la variación de volumen  $\Delta V$

puede ser apreciable, y se puede determinar su valor con bastante precisión si se conoce la ecuación de estado que se adapta a ese caso.

Cuando las condiciones de la reacción química son tales que se puede suponer comportamiento ideal para los gases actuantes la relación entre  $Q_p$  y  $Q_v$  se puede presentar de la siguiente manera: Sea  $n_1$  el número de moles de reactantes gaseosos, y  $n_2$  el número de moles de productos gaseosos. El proceso químico irá acompañado por una variación  $n_2 - n_1 = \Delta n$  moles de gas. si  $V^M$  es el volumen de un mol de un gas (ideal) a la temperatura y presión experimentales, entonces el aumento de volumen  $\Delta V^M$  en la reacción será igual a  $V^M \Delta n$ .

Para gases ideales,  $pV^M$  es igual a  $RT$ , de modo que

$$p \Delta V^M = pV^M \Delta n = R T \Delta n$$

y sustituyendo en la ecuación (11 - 1), se tiene:

$$Q_p \approx Q_v + R T \Delta n \quad (11 - 2)$$

A partir de esta expresión, se podrá calcular el valor del calor de reacción a presión constante si se conoce el correspondiente a volumen constante, o viceversa.

La importancia práctica de la ecuación (11 - 2) radica en la determinación de los valores de  $\Delta H$  para un gran número de reacciones, en particular las reacciones de combustión, se efectúan en las llamadas *bombas calorimétricas* en las que las reacciones ocurren a volumen constante.

Si en la reacción sólo intervienen sólidos y líquidos, la variación de volumen  $\Delta V$  es generalmente tan pequeña que en la ecuación (11 - 1) el término  $p\Delta V$  se puede despreciar. En estos casos se pueden considerar a los calores de reacción a presión constante y a volumen constante como idénticos, ya que el error que se comete al suponerlos así cae dentro de los límites del error experimental.

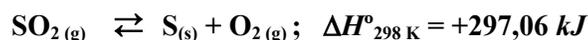
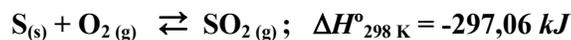
Dado que las variaciones de volumen debidas a sólidos y líquidos son despreciables, en aquellas reacciones químicas en las cuales además de sólidos y líquidos intervengan gases, el valor de  $\Delta V$  depende únicamente de las sustancias gaseosas actuantes. El factor  $\Delta n$  en la ecuación (11 - 2) se refiere, entonces, únicamente a las sustancias gaseosas. Para cualquier reacción, en la cual exista el mismo número total de

moles de sustancias gaseosas actuantes a ambos lados de la ecuación química,  $\Delta n$  será cero y, por tanto,  $Q_p$  y  $Q_v$ , se consideran iguales.

## 11 - 7. Leyes de la Termoquímica

Los cálculos de los calores de reacción y de los calores de formación se basan tácitamente en el Principio de Conservación de la Energía y, por lo tanto, en el Primer Principio de la Termodinámica.

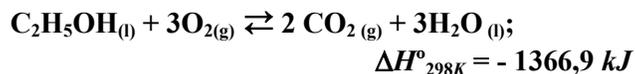
En 1780, Lavoisier y Laplace encontraron experimentalmente que el calor que se debe suministrar a una sustancia compuesta para su descomposición completa es igual al que se libera en su síntesis total. Este enunciado es equivalente al siguiente: el calor de descomposición de una sustancia compuesta es numéricamente igual a su calor de formación pero de signo opuesto. Por ejemplo, si



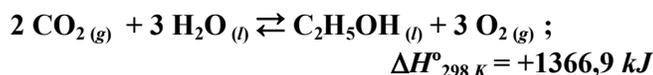
Siendo la entalpía función de estado, la Ley de Lavoisier y Laplace, puede extenderse para cualquier transformación:

*La variación de entalpía que acompaña a una transformación, tiene el mismo valor absoluto pero signo contrario al de la transformación recíproca*

Si para la reacción de combustión del alcohol etílico



entonces



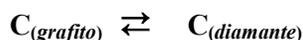
La segunda ley importante de la Termoquímica, fue encontrada experimentalmente por Germain Henry Hess en 1840 y se conoce como ley de Hess:

El calor intercambiado en una reacción química es independiente de que la misma ocurra en una o varias etapas

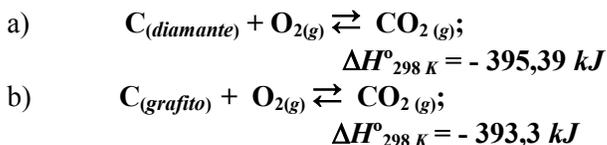
Siendo la entalpía una función de estado, la ley de Hess puede extenderse a cualquier transformación:

La variación de entalpía que acompaña a una modificación es independiente de la transformación empleada para lograrla.

El valor práctico de las leyes de la Termoquímica radica en que, sobre su base, las ecuaciones termoquímicas pueden ser sumadas o restadas como si fueran ecuaciones algebraicas. Gracias a ello, calores de reacción como los de la transformación



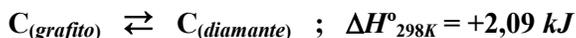
que no puede determinarse experimentalmente, se calculan con facilidad de la siguiente manera. Sabiendo que



La Ley de Lavoisier y Laplace nos autoriza a escribir



sumando miembro a miembro las ecuaciones b) y c)

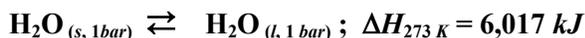


### 11 - 8. Variaciones de entalpía en los cambios en el modo de agregación

Los cambios en el modo de agregación o de la estructura cristalina de una sustancia van acompañados por una variación de su entalpía. Tales cambios, generalmente referidos a la unidad de masa se suelen denominar *calores latentes* de las respectivas transiciones. El término no es adecuado, ya que induce a pen-

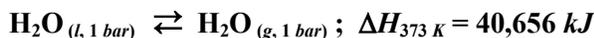
sar que el calor se almacena en la sustancia. Por ello debe utilizarse la expresión *calores de transición*.

Siendo la entalpía una propiedad extensiva que, para una transformación dada, depende de la presión y la temperatura, en Termodinámica se emplean los *calores molares de transición* que son las variaciones de entalpía asociadas a la transición de un mol (o una masa fórmula gramo) a una temperatura y presión dadas. Las transiciones se suelen expresar mediante ecuaciones análogas a las ecuaciones termoquímicas que se desarrollaron en la sección 11 - 2. La ecuación



expresa que la fusión de 1 mol de agua a 273 K y 1 bar requiere de la absorción de 6,017 kJ. La expresión  $\Delta H_{273 K}$  se llama *calor molar de fusión* del agua a 273 K y 1 bar.

La ecuación



expresa que la vaporización de 1 mol de agua a 373 K y 1 bar requiere de la absorción de 40,656 kJ. La expresión  $\Delta H_{373 K}$  se llama *calor molar de vaporización* del agua a 373 K y 1 bar.

Siendo la entalpía una función de estado, los calores molares de solidificación y de condensación tendrán los mismos valores absolutos pero signo contrario a los respectivos calores molares de fusión y vaporización en las mismas condiciones de presión y temperatura.

### 11 - 9. Dependencia del calor de reacción con la temperatura: Ecuación de Kirchhoff

La variación del calor de reacción, para una reacción dada, con la temperatura fue encontrada por C.C. Person en 1851, aunque se le suele adjudicar a Gustav Robert Kirchhoff quien la publicó en 1858.

Siendo

$$\Delta H = H_{\text{Prod.}} - H_{\text{Reac.}}$$

Derivando ambos miembros respecto de la temperatura a presión constante:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \left( \frac{\partial H_{Prod}}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial H_{Reac.}}{\partial T} \right)_P \quad (11 - 3)$$

Siendo

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (10 - 12)$$

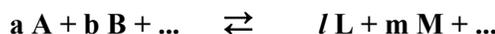
la (11 - 3) se puede escribir

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = (C_p)_{Prod.} - (C_p)_{Reac.} \quad (11 - 4)$$

donde  $(C_p)_{Prod.}$  y  $(C_p)_{Reac.}$  son las capacidades caloríficas totales de los productos y los reactantes a la presión (constante) considerada. Su diferencia en la (11 - 4) es la variación de la capacidad calorífica del sistema que acompaña a la reacción química y se la suele representar por  $\Delta C_p$  de modo que la (11 - 4) se suele escribir

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \Delta C_p \quad (11 - 5)$$

Para una reacción general del tipo



la variación de la capacidad calorífica del sistema viene dada por

$$\Delta C_p = [l(C_p^M)_L + m(C_p^M)_M + \dots] - [a(C_p^M)_A + b(C_p^M)_B + \dots] \quad (11 - 6)$$

donde los términos  $C_p^M$  son las capacidades caloríficas molares de las especies actuantes.

Otra manera de presentar la anterior es:

$$\Delta C_p = \sum (n_{prod} C_p^M) - \sum (n_{Reac.} C_p^M) \quad (11 - 7)$$

donde  $n$  es el número de moles (o masas fórmula gramo) de cada sustancia actuante que figura en la ecuación estequiométrica.

Si bien la ecuación de Kirchhoff es aplicable tanto a reacciones químicas como a transiciones físicas, existe una limitación para estas últimas. Consideremos el caso de la transición líquido - vapor. Para que la variación de entalpía durante la transición venga medida por el calor intercambiado a presión constante, el sistema debe estar en equilibrio, es decir, deben coexistir las fases líquida y vapor. Si se modifica la temperatura, la presión debe variar hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Por lo tanto, si se modifica la temperatura a la cual se produce la transición manteniendo constante la presión, el sistema no está en equilibrio de fases y el calor que intercambia el sistema a esa presión *no mide* la variación de la entalpía. En el Capítulo XIII se desarrollará la dependencia del calor de transición con la temperatura para cambios en el modo de agregación o estructuras cristalinas.

La integración de la (11 - 5) nos da

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (11 - 8)$$

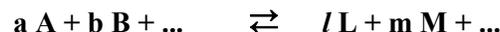
El caso más sencillo es aquel en que  $\Delta C_p$  se puede considerar constante en el intervalo de temperaturas, o en el caso en que se dispone del valor medio de  $\Delta C_p$  en el intervalo considerado, entonces

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (11 - 9)$$

En la mayoría de los casos, la capacidad calorífica molar de las sustancias tiene una dependencia como la (10 - 30) con la temperatura. En estos casos  $\Delta C_p$  adopta la forma

$$\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2 + \dots \quad (11 - 10)$$

Esto es, para la reacción general del tipo



es

$$\begin{aligned}\Delta\alpha &= (l\alpha_L + m\alpha_M + \dots) - (a\alpha_A + b\alpha_B + \dots) \\ \Delta\beta &= (l\beta_L + m\beta_M + \dots) - (a\beta_A + b\beta_B + \dots) \\ \Delta\gamma &= (l\gamma_L + m\gamma_M + \dots) - (a\gamma_A + b\gamma_B + \dots)\end{aligned}\quad (11 - 11)$$

Sustituyendo la (11 - 11) en la (11 - 8) e integrando

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta\alpha(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta\beta(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta\gamma(T_2^3 - T_1^3) + \dots \quad (11 - 12)$$

De este modo, si se conoce la dependencia de la capacidad calorífica molar de cada sustancia actuante con la temperatura y el valor del calor de reacción a una temperatura dada, podrá calcularse el valor del calor de reacción a otra temperatura y a la misma presión.

### 11 - 10. Temperatura máxima de reacción. Temperatura de llama

Hasta ahora hemos supuesto que las reacciones químicas ocurren a temperatura constante y que el calor intercambiado con el medio exterior es suministrado o absorbido por este. El calor intercambiado de esta manera, a presión constante, es el que mide la variación de entalpía del sistema, es decir, el calor de reacción. Supongamos ahora que la reacción ocurre de modo adiabático. Si el proceso es, además, isobárico,  $\Delta H = 0$ . Si la reacción es exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) para que transcurra a temperatura constante el sistema debe liberar calor al entorno. Pero cuando una reacción exotérmica se realiza en forma adiabática, la energía producida no se entrega al exterior sino que provoca un incremento de la temperatura del sistema. Recíprocamente, cuando la reacción es endotérmica, ( $\Delta H > 0$ ), si se la efectúa en forma adiabática, el sistema se enfría.

Si se conoce el calor de reacción y la dependencia de  $\Delta C_p$  con la temperatura, se puede calcular la temperatura que alcanzará el sistema al cabo del proceso.

El cálculo teórico de la temperatura final de una reacción en un proceso adiabático isobárico tiene gran importancia en el estudio de las propiedades de los

combustibles. Los procesos de combustión son exotérmicos y la temperatura que se alcanzaría teóricamente en condiciones adiabáticas e isobáricas se llama *temperatura máxima de combustión* o *de llama*. La temperatura real, es siempre algo inferior a la máxima teórica debido a distintos factores, entre ellos, a que la reacción no ocurre en forma reversible.

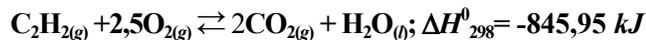
Siendo la entalpía una función de estado, la temperatura de llama se puede calcular suponiendo que la reacción transcurre a 25 °C - para lo cual están tabulados los valores de las sustancias actuantes - e imaginar que con el calor que se desprende en esas condiciones se eleva la temperatura de los productos de la reacción hasta alcanzar la temperatura final.

### Ejemplo 11.3

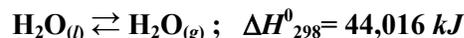
A 25°C y 1 bar, el calor de combustión del acetileno es  $-845,96 \text{ kJ/mol}$ . El calor molar estándar de vaporización del agua es  $44,016 \text{ kJ/mol}$ . Empleando los datos de la tabla de las Figuras 10 - 1, 11 - 1 y 11 - 2, calcular la temperatura máxima de la llama cuando se quema completamente 1 mol de acetileno con una mezcla de 80% de  $N_2$  y 20% de  $O_2$  a presión constante

### Solución

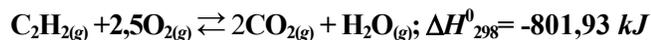
La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del acetileno con todas las sustancias en sus estados estándar es



Pero al producirse la combustión el agua se vaporizará, por lo que debemos considerar la transformación



Por lo que



Ahora, podemos suponer que este calor se emplea para aumentar la temperatura de los productos — 2 moles de  $CO_2$ , 1 mol de  $H_2O$  y los 10 moles de  $N_2$  asociados al  $O_2$  que reaccionó. El calor que se absorbe para elevar la temperatura de los productos tendrá el

mismo valor absoluto pero signo contrario al calor de esta reacción a 25 °C y vendrá dado por

$$Q_{298K \rightarrow T_f} = -\Delta H_{298K}^0 = \int_{298K}^{T_f} \sum (nC_p^M) dT$$

donde

$$\sum (nC_p^M) = 2 \times C_{pCO_2}^M + C_{pH_2O}^M + 10 \times C_{pN_2}^M$$

A partir de los datos de la tabla de la Figura 10 – 1

$$2 \times C_{pCO_2}^M = 2 \times 4,184 \times [6,85 + 8,533 \times 10^{-3} T - 2,475 \times 10^{-6} T^2]$$

$$C_{pH_2O}^M = 4,184 \times [6,89 + 3,283 \times 10^{-3} T - 0,343 \times 10^{-6} T^2]$$

$$10 \times C_{pN_2}^M = 10 \times 4,184 \times [6,30 + 1,819 \times 10^{-3} T - 0,345 \times 10^{-6} T^2]$$

De modo que

$$\sum (nC_p^M) = 349,74 + 0,1613 T - 3,598 \times 10^{-5} T^2$$

$$Q_{298K \rightarrow T_f} = \int_{298K}^{T_f} (349,74 + 0,1613 T - 3,598 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$801930 = 349 \times (T_f - 298) + \frac{0,1613}{2} (T_f^2 - 298^2) - \frac{3,598 \times 10^5}{3} (T_f^3 - 298^3)$$

Resolviendo la ecuación cúbica se encuentra

$$T_f = 1835 K$$

otra a presión constante y a una determinada temperatura se llaman *calor de disolución* y *calor de dilución*, respectivamente. La magnitud de estas variaciones, a una presión y temperatura dadas, no es constante sino que depende de la concentración del solvente. Por lo tanto, al disolver gradualmente un soluto en un solvente, la concentración de la solución se va modificando, pasado de ser la del solvente puro hasta la concentración final. El calor por mol de soluto varía durante todo el proceso. Para una variación infinitesimal de la concentración de soluto en la solución, el cambio térmico asociado a presión y temperatura constante se denomina *calor diferencial de dilución*. Si nos referimos a la variación de entalpía asociada a la *disolución completa* de un mol de soluto a presión y temperatura constante, esa variación se llama *calor integral de dilución*. En la práctica se estandarizan los calores molares de dilución refiriéndolos a la disolución completa de 1 mol de soluto en 1000 g de disolvente (concentración 1 molal) a 1 bar y 298 K y se miden los calores de dilución a molalidades decrecientes hasta que no se verifiquen variaciones en el calor intercambiado por una pequeña disminución de la molalidad. Se vuelcan los resultados en un diagrama  $\Delta H$  - molalidad y se extrapola el calor de dilución a dilución infinita.

En las reacciones termoquímicas que ocurren en solución, por ejemplo en solución acuosa, se debe indicar las concentraciones de las sustancias actuantes. La ecuación termoquímica



$$\Delta H_{298K} = - 8,37 Kcal$$

indica que cuando se diluye una solución que contiene 1 mol de ácido sulfúrico en y mol de agua (18,0 g), es decir, ácido sulfúrico 55,5 molal, a una concentración de 1 mol de ácido sulfúrico por cada 9 moles de agua (6,17 molal) el calor integral de dilución es - 8,37 Kcal.

## 11 - 11. Calores de disolución y de dilución

Los procesos de disolución de una sustancia en otra o de dilución, es decir el pasaje de una solución de una concentración determinada a otra de concentración menor, van acompañados generalmente por absorción o liberación de calor. Las variaciones de entalpía asociadas a la disolución o a la dilución de un mol (o una masa fórmula gramo) de una sustancia en

### **Referencias bibliográficas**

**Glasstone, S.**, Tratado de Química Física. 5a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. 1969.

**Laidler, K.J. - Meiser, J. H.** Físicoquímica. 2a. edición. C.E.C.S.A. México. 1997.

**Castellan, G.W.** Físicoquímica. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México 1987.

**Atkins P.W.**, Physical Chemistry. 6th. edition. W.H. Freeman Company. San Francisco. 1997.

**Boyko, E.R. – Bellivieu, J.F.;** Simplification of some thermochemical equations. *J. Chem. Educ.* **67**, 743 (1990).

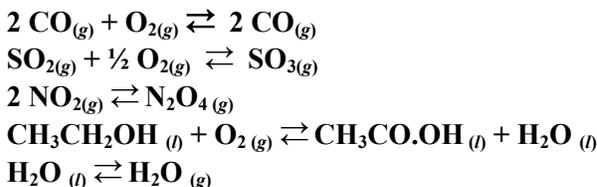
## AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

- 11 - 1. ¿Qué entiende por calor de reacción?  
 11 - 2. ¿En qué caso se dice que una reacción es exotérmica?  
 11 - 3. ¿Qué es una ecuación termoquímica?  
 11 - 4. ¿Cómo se define “calor estándar de formación” de una sustancia?  
 11 - 5. ¿Qué valor numérico tiene la entalpía de una sustancia simple en su estado estándar?  
 11 - 6. ¿Qué entiende por calor de atomización?  
 11 - 7. ¿Qué enuncia la ley de Lavoisier - Laplace?  
 11 - 8. ¿Qué establece la ley de Hess?  
 11 - 9. ¿Qué establece la ley de Kirchhoff?  
 11 - 10. ¿A qué se llama temperatura máxima de combustión?

*Si Ud. cree que un determinado tema no le va a tocar en un examen, está completamente equivocado.*

## AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

- 11 - 1. Utilizando los valores de la Tabla de la Figura 11 - 1, calcular los calores estándar de reacción a 298 K de los siguientes procesos:

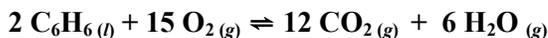


- 11 - 2. Las capacidades caloríficas molares medias entre 25 °C y 100 °C del H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, todos al estado gaseoso son 6,92; 7,04 y 8,03 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Utilizando el calor de formación del vapor de agua dado en la Figura 11 - 1, calcular el calor estándar de formación del vapor de agua a 100 °C

- 11 - 3. Los calores molares de combustión (a 25°C) del *n*-butano y del isobutano son - 688,0 y - 686,0 kcal respectivamente. Calcular el calor de formación

de cada uno de estos isómeros, sabiendo que los calores molares del CO<sub>2(g)</sub> y del H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> son - 94,05 y - 68,3 kcal respectivamente.

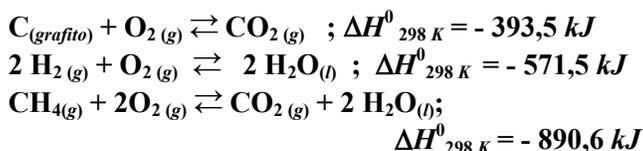
- 11 - 4. Utilizando los valores de las tablas de las Figuras 11 - 1 y 11 - 2, calcular ΔE<sub>V</sub> para la reacción



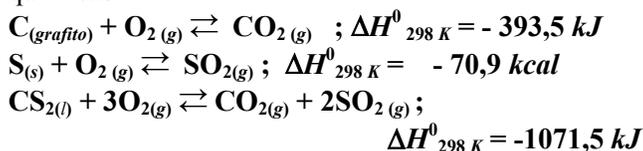
Suponer comportamiento ideal de los gases.

- 11 - 5. El calor molar de combustión del benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) es -3267,9 kcal.mol<sup>-1</sup>. Sabiendo que el calor molar de vaporización del agua es + 10,52 kcal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> y utilizando los datos de la tabla de la Figura 10 - 1 referidos a la variación de las capacidades caloríficas a presión constante con la temperatura, Calcular la temperatura máxima de combustión del proceso suponiendo que la misma transcurre en oxígeno puro.

- 11 - 6. Es prácticamente imposible sintetizar el metano (CH<sub>4</sub>) a partir de carbono e hidrógeno. Por ello se puede utilizar un método indirecto para calcular el calor de formación del metano. Deducir su valor a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas

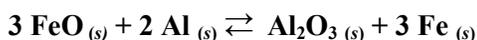


- 11 - 7. A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas



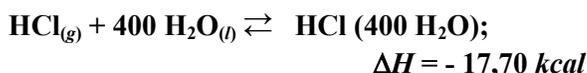
Calcular el calor estándar de formación del sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>)

- 11 - 8. Calcular el calor estándar de reacción a 25 °C (298 K) y 1 bar asociado a la reacción



sabiendo que, en esas condiciones, el calor molar de formación del FeO es -264,84 kJ/mol y el del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es -1673,6 kJ/mol. ¿Cuanto calor se intercambiará en esas condiciones cuando se obtiene 1g de Fe? (A<sub>Fe</sub> = 55,8)

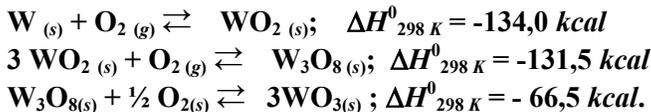
- 11 - 9. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas



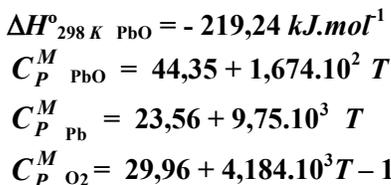


Calcular el calor integral de dilución cuando una solución 0,3703 molal de HCl se diluye a 0,01388 molal.

**11 - 10.** Calcular el calor estándar de formación del  $\text{WO}_3$  sólido a partir de W sólido y  $\text{O}_2$  gaseoso a 25 °C y 1 bar. Sabiendo que



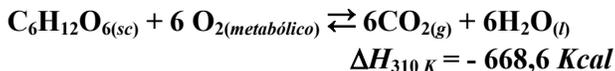
**11 - 11.** Calcular el calor de formación estándar del  $\text{PbO}_{(s)}$  a partir de  $\text{Pb}_{(s)}$  y  $\text{O}_{2(g)}$  a 500 K según los siguientes datos



(Todas las capacidades caloríficas en  $J.K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

**11 - 12.** Al quemar 0,1265 g de azúcar común (sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) se liberan 2082,4 J. Calcular el calor molar de combustión del azúcar.

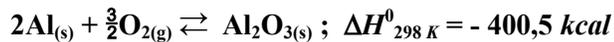
**11 - 13.** El llamado "metabolismo basal" es un indicador de la energía liberada por el cuerpo humano en condiciones de base (en ayunas, despierto, vestido, en reposo, sin sensaciones de calor o frío) se calcula mediante el calor liberado por el cuerpo por unidad de superficie corporal y por unidad de tiempo. En las personas sanas, decrece con la edad y para la misma edad es siempre mayor en los varones que en las mujeres. Se puede considerar que, en las condiciones de base, el calor liberado por el cuerpo proviene de la oxidación completa de la glucosa.



Un hombre de 28 años y  $1,67 \text{ m}^2$  de superficie corporal libera 37,018 kJ en 8 minutos. Calcular: a) su metabolismo basal b) cuál es su velocidad de combustión de glucosa (en moles/minuto) c) cuántos litros por minuto de  $\text{O}_2$  (medidos a 37 °C y 1 atm) consume d) Suponiendo que respira 14 veces por minuto y en cada inspiración incorpora  $600 \text{ cm}^3$  de aire ( $\text{O}_2 + 4\text{N}_2$ ) ¿qué fracción del oxígeno inspirado interviene en la oxidación? e) cuántos moles de  $\text{CO}_2$  expele por minuto.

**11 - 14.** El aluminio tiene un fuerte poder reductor, por lo que, finamente pulverizado, se lo emplea para obte-

ner metales a partir de sus óxidos (proceso *Goldschmidt*). Sabiendo que



y que, con buena aproximación, la dependencia del calor específico del óxido de aluminio con la temperatura está dada por

$$c_p = 22,08 + 8,98 \times 10^{-3} T \text{ (en cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

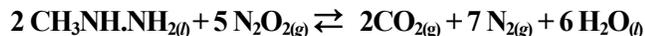
a) Calcule cuánto calor se libera en la oxidación con aire de 100g de aluminio.

b) Estime cual sería la temperatura máxima que podría alcanzar el óxido de aluminio formado.

c) Si la temperatura real que se alcanza es del orden de los 3000 °C, explique a qué se debe su diferencia con la temperatura teórica calculada en b).

**11 - 15.** La monometilhidracina ( $\text{CH}_3\text{NH.NH}_2$ ) es una toxina presente en ciertos hongos venenosos. Su calor estándar de combustión es de 12,178 BTU/lb. Combinada con tetróxido de dinitrógeno, se la emplea como propelente líquido de cohetes siendo los productos de la reacción,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Utilizando los datos de la tabla de Figura 11- 1, calcule el calor estándar de la siguiente reacción:

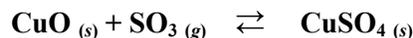


**11 - 16.** Utilizando los calores de atomización de las Tablas de las Figuras 11- 3 y 11 - 4 calcular:

El calor de combustión del metanol

El calor de formación del  $\text{ZnSO}_4$

El calor estándar de la reacción



**11 - 14.** La combustión completa de 3,0539 g de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$ ) libera 90,445 kJ a 298 K. A partir de este dato y utilizando la información de la Tabla de la Figura 11 - 1, calcular el  $\Delta H^0_f$  del etanol.

**11 - 15.** El calor estándar de formación del amoníaco a 298 K es - 47,28 kJ/mol. Calcular el calor de formación a 400 K y 1 bar sabiendo que las capacidades caloríficas molares a presión constante son

$$C_{p \text{ N}_2}^M = 26,983 + 5,912 \times 10^{-3} T - 0,338 \times 10^{-6} T^2 \\ C_{p \text{ H}_2}^M = 29,0662 - 0,837 \times 10^{-3} T + 2,012 \times 10^{-6} T^2 \\ C_{p \text{ NH}_3}^M = 25,8948 + 32,581 \times 10^{-3} T - 3,046 \times 10^{-6} T^2$$

¿A qué temperatura  $\Delta H$  (a 1 bar) cambia de signo?