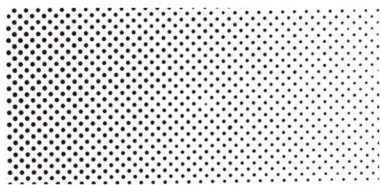


Termodinámica química elemental

Bruce H. Mahan



EDITORIAL REVERTÉ

Bruce H. Mahan
Universidad de California
Berkeley

Termodinámica química elemental



**EDITORIAL
REVERTÉ**

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

Elementary Chemical Thermodynamics

Edición original en lengua inglesa publicada por:

W. A. Benjamin, Inc., New York, USA

Copyright © W. A. Benjamin, Inc.

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 1987

ISBN 978-84-291-7340-6

Edición e-book (PDF):

© Editorial Reverté, S. A., 2021

ISBN 978-84-291-9186-8

Versión española por:

Profesor Dr. Fidel Mato Vázquez

Catedrático de Química Técnica
de la Universidad de Valladolid

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15, Local B

08029 Barcelona

Tel: (34) 93 419 33 36

E-mail: reverte@reverte.com

Internet: <http://www.reverte.com>

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Prólogo del editor

La enseñanza de la química general resulta cada vez una tarea más ardua e importante, a medida que los temas adquieren mayor amplitud y complejidad y aumenta la necesidad de una mejor preparación de los estudiantes. Para obviar esta dificultad se han propuesto diversas soluciones, y esta serie de monografías sobre química general es una de ellas.

La experiencia en la enseñanza de la química ha puesto de manifiesto una serie de problemas que se le presentan a quien tiene que enseñarla y seleccionar libros de texto. En primer lugar, un solo libro no puede abarcar físicamente todos los aspectos de la química que los profesores, colectivamente, consideran importantes. Por otra parte, ningún autor puede escribir con el mismo rigor sobre *todos* los temas que comprende la química general. Finalmente, el profesor debe de poder seleccionar aquellas materias que considera más importantes sin necesidad de tener que omitir grandes partes de un extenso libro de texto.

De acuerdo con lo que acabamos de señalar, este libro es aproximadamente una quinceava parte de la Serie Monográfica de Química General, cada uno de cuyos volúmenes está escrito por una o más personas altamente calificadas que, debido a la investigación que realizan, están muy familiarizadas con el tema que desarrollan, y, por otra parte, poseen experiencia sobre los problemas relacionados con la enseñanza de su especialidad a los estudiantes que inician el estudio de la misma. Cada volumen trata ampliamente una de las subdivisiones de la química general y constituye una entidad completa, que carece de las limitaciones impuestas por la reunión de numerosas materias en un texto de un solo volumen. El conjunto de todos los volúmenes comprende una amplia variedad de temas que permite a cada profesor seleccionar fácilmente aquellos que considere más adecuados para desarrollar en su clase.

Además, se ha proyectado la inclusión de diversas materias que sólo desde hace poco tiempo se consideran pertenecientes a los cursos de química general, tales

como termodinámica, espectroscopía molecular y bioquímica. En todos los casos se ha adoptado un punto de vista estructural moderno, resaltando la utilización de principios generales y teorías unificadas.

Estos volúmenes son también de utilidad para otras aplicaciones: las monografías seleccionadas sirven para enriquecer los cursos de estudios más convencionales, ya que constituyen suplementos, fácilmente asequibles, de los libros de texto normales. También tienen interés para los estudiantes de ciencias físicas o biológicas que precisan una mayor información sobre algún campo de la química especialmente importante para ellos. Así, los estudiantes de biología dispondrán de monografías muy útiles sobre bioquímica, química orgánica y cinética de reacción. Para los que comienzan el estudio de la física y la meteorología será especialmente interesante la monografía sobre termodinámica. Los profesores que explican cursos elementales encontrarán en estos volúmenes una valiosa ayuda para ponerse al día en las distintas ramas de la química.

Las monografías tienen unas características muy convenientes para la enseñanza, como son la inclusión de numerosos ejemplos y problemas resueltos, detalladas ilustraciones y un glosario de términos técnicos.

Los autores de las distintas monografías son dignos de elogio por el entusiasmo que han puesto en su trabajo y que ha hecho posible este experimento. El Profesor Rolfe Herber, de la Rutgers University, ha prestado una colaboración inestimable en la preparación de esta serie y a él se debe el comentario editorial, así como numerosas sugerencias sobre cada volumen. Finalmente, queremos también agradecer al Profesor M. Kasha, de la Florida State University, muchas sugerencias durante el período de planificación y la lectura de algunos manuscritos.

RUSSELL JOHNSEN

Tallahassee, Florida
Octubre de 1962

Prólogo

En este libro he tratado de presentar la termodinámica en una forma directa, resaltando sus aplicaciones químicas y su interpretación física, y simplificando todo lo posible el desarrollo matemático. Lo he escrito porque estimo que la inclusión de la termodinámica en un curso de iniciación constituye un progreso importante y perfectamente posible. Los cursos de iniciación más afortunados intentan presentar y explicar los fenómenos químicos en función de un conjunto creciente de «principios moleculares». Mi experiencia confirma que este método se refuerza considerablemente si los estudiantes han aprendido a analizar los procesos por métodos termodinámicos. La consideración del comportamiento químico en función de la energía y la entropía, seguida de una explicación de cómo las variaciones de energía y entropía están regidas por propiedades atómicas, hacen de la química que se enseña en un curso de iniciación un tema interesante y coherente:

Todo el material de este libro se ha expuesto durante un período de cinco semanas a estudiantes que previamente habían recibido enseñanzas de estequiometría, propiedades coligativas, equilibrio químico y estructura molecular. Se supone que los alumnos han seguido un curso preliminar de cálculo, pero el número de operaciones matemáticas que los estudiantes tienen que utilizar es realmente pequeño. Este tratado de termodinámica no pretende suplantar, sino complementar, el tratamiento más riguroso que se desarrolla en el curso de química física; esta es la razón de que a algunos temas se les dedique poca atención. La energía libre de Helmholtz, que tiene una aplicación muy limitada en los problemas químicos, se considera en uno de los ejercicios. La máquina térmica de Carnot se estudia como una aplicación de la termodinámica en vez de considerarla una parte central (con frecuencia engorrosa y confusa) del desarrollo del segundo principio. Por otra parte, se ha dedicado una especial atención al concepto de entropía y se destaca la interpretación de las variaciones de entropía y del comportamiento químico en función de propiedades moleculares cualitativas. Esta familiarización con el concepto

de entropía constituirá sin duda una gran ayuda para los estudios más avanzados de termodinámica que se sigan en cursos posteriores.

Quiero agradecer el haberme permitido reproducir la Tabla 1, tomada de Zemansky, «Heat and Thermodynamics», McGraw-Hill, New York, 1951; y la Figura 3-6, que está tomada de Daniels y Alberty, «Physical Chemistry», Wiley, New York, 1955. Los datos termodinámicos proceden de «Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties», editado por F. D. Rossini et al., *National Bureau of Standards Circular 500*.

BRUCE H. MAHAN

Berkeley, California
Octubre de 1962

Índice analítico

Prólogo del editor	v
Prólogo	vii
I Introducción	1
1-1 Sistemas termodinámicos	2
1-2 Estados y funciones de estado	3
1-3 Estados de equilibrio	6
1-4 Temperatura	7
II El primer principio de termodinámica	11
2-1 Trabajo y calor	11
2-2 Trabajo presión-volumen	15
2-3 Entalpía	20
2-4 Termoquímica	25
2-5 Entalpías de formación	28
2-6 Energías de enlace	36
2-7 Capacidades caloríficas	38
2-8 Variación de ΔH con la temperatura	40
2-9 Explosiones y llamas	43
2-10 Cálculos para un gas ideal	45
Problemas	53

III	El segundo principio de termodinámica	57
	3-1 Cálculo de la entropía	61
	3-2 Equilibrio en sistemas aislados	68
	3-3 Interpretación molecular de la entropía	69
	3-4 Evaluación de entropías absolutas	74
	3-5 Energía libre	79
	3-6 Energía libre y constante de equilibrio	84
	3-7 Determinación de variaciones de energía libre	91
	3-8 La pila electroquímica	93
	3-9 Variación del equilibrio con la temperatura	98
	Problemas	102
IV	Aplicaciones de la termodinámica	107
	4-1 Equilibrio entre fases	107
	4-2 Propiedades de las soluciones ideales	115
	4-3 Aplicaciones químicas	128
	4-4 Máquinas térmicas	139
	4-5 Conclusión	144
	Lectura complementaria	144
	Problemas	145
	Índice	147

**Constantes físicas
y factores de conversión**

Número de Avogadro, N	$6,0229 \times 10^{23}$ moléculas/mol.
Constante de Faraday, \mathfrak{F}	96 486 culombios
	23 060 cal/voltio equivalente
	273,15°K
Punto de congelación, 0°C	0,08205 litro atm/mol-grado
Constante de los gases, R	1,9872 cal/mol-grado
	4,184 julios
	$4,184 \times 10^7$ ergios
1 cal	0,04129 litro-atm

I

Introducción

La termodinámica permite utilizar los métodos más generales y eficaces para el estudio y comprensión de los fenómenos físicos complejos, y por esta razón es una de las primeras disciplinas que debe estudiar todo aquél que esté seriamente interesado en el conocimiento de la química o de cualquier ciencia física. Los aspectos del mundo físico que nos resultan más evidentes no son, por supuesto, las propiedades atómicas, que solamente se pueden detectar mediante dispositivos complicados, sino una serie de propiedades más simples que podemos percibir a través de los sentidos o medir con aparatos sencillos. Estas propiedades, tales como presión, volumen, temperatura y composición, corresponden a la materia como un todo, en vez de a moléculas individuales aisladas.

Las propiedades de la materia que se nos presentan como evidentes reciben el nombre de **propiedades macroscópicas**, y son, naturalmente, los primeros caracteres distintivos que utilizamos para describir una determinada situación física. La termodinámica trata exclusivamente de estas magnitudes macroscópicas, de forma que nunca es preciso utilizar el concepto de molécula en un razonamiento termodinámico.

Para el estudiante de química elemental, acostumbrado a oír hablar con frecuencia de átomos y moléculas, la ausencia de conceptos atómicos en la termodinámica puede hacerle creer que se trata de una disciplina con poca consistencia. Sin embargo, ocurre todo lo contrario. La gran solidez de la termodinámica consiste en que no utiliza teorías sutiles, y a veces poco realistas, sobre la estructura molecular. Los únicos conceptos y magnitudes que intervienen en termodinámica son las propiedades macroscópicas de la materia, que se pueden medir experimentalmente. La termodinámica proporciona un cuerpo de doctrina que permite sistematizar, estudiar y relacionar estas propiedades. Esta es una de las razones de su importancia para la comprensión del mundo físico y de su utilidad para los alumnos que inician el estudio de la química.

La termodinámica no se limita a proporcionar un interesante lenguaje científico, sino que fija su atención sobre dos propiedades que son fundamentalmente responsables del comportamiento de la materia. La primera de estas magnitudes es la energía, y la segunda, menos familiar, es la entropía. Decimos que estas magnitudes son fundamentalmente responsables del comportamiento de la materia debido a que el camino eventual que siguen todos los acontecimientos físicos pueden resumirse mediante dos postulados, que constituyen el primero y segundo principios de termodinámica:

La energía del universo se conserva
La entropía del universo aumenta

El conocimiento de estos principios, y de cómo la energía y la entropía dependen de otras propiedades físicas de la materia, nos permite establecer criterios para predecir el alcance que puede adquirir una reacción química en unas determinadas condiciones. Es decir, mediante la termodinámica se puede calcular la constante de equilibrio de una reacción sin necesidad de realizarla, utilizando solamente datos obtenidos a partir de medidas experimentales de las propiedades individuales de los reaccionantes y los productos de reacción. Además, nos permite también conocer cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura. Existe una gran variedad de aplicaciones en las que se utiliza el análisis termodinámico para obtener la máxima información a partir de experimentos convenientemente programados; de esta forma se evitan los experimentos que son difíciles, o prácticamente imposibles de realizar.

Es evidente que el examen exclusivo de las propiedades macroscópicas de la materia no satisface completamente a quien está familiarizado con los conceptos y teorías acerca del comportamiento de la materia y la estructura molecular. Un científico intenta siempre explicar sus observaciones de las propiedades macroscópicas en función de sus conocimientos sobre estructura molecular. Si bien la termodinámica no es una teoría molecular, ayuda a interpretar los fenómenos físicos en función de las propiedades moleculares. La termodinámica establece con claridad que la energía y la entropía son las magnitudes que controlan el comportamiento de la materia. Por tanto, las teorías acerca de la estructura molecular han de responder a una pregunta bien concreta: ¿cómo varían la energía y la entropía con la estructura y propiedades de las moléculas individuales? En este libro nos ocuparemos esencialmente de la utilización de conceptos termodinámicos para la resolución de problemas químicos; sin embargo, siempre que haya ocasión, trataremos de explicar las relaciones cualitativas entre termodinámica y estructura molecular.

1-1 SISTEMAS TERMODINÁMICOS

La mejor forma de estudiar el comportamiento de la materia es realizar experimentos controlados. Como es natural, de una vez sólo se pueden hacer medidas

de una pequeña parte del universo físico, cuyos límites es preciso definir cuidadosamente. La parte del universo que se somete a investigación en un experimento se denomina **sistema** y todos los demás objetos que pueden actuar sobre el sistema reciben el nombre de **alrededores**.

En los casos más favorables, los límites que separan el sistema de sus alrededores están experimentalmente bien definidos. Por ejemplo, para la mayor parte de las reacciones que transcurren en solución acuosa se puede asegurar que el matraz de vidrio que contiene la solución no forma parte del sistema reaccionante, sino que constituye una parte inerte de los alrededores. En el caso de la solubilidad de una sal en agua, algunos experimentos realizados en recipientes de vidrio Pyrex, cuarzo y porcelana podrán demostrar que la concentración de una solución saturada es independiente de la naturaleza del vaso que la contiene. Se podría por tanto afirmar en este caso que la solubilidad es una propiedad del sistema sal y agua, y no del sistema sal, agua y recipiente.

Presentamos a continuación otro ejemplo sobre la importancia que tiene el establecimiento de los límites de un sistema. Supóngase que deseamos investigar la relación entre la presión y el volumen de una cierta cantidad de gas. Si realizamos el experimento en un cilindro rígido de acero equipado con un émbolo sin fricción, al aumentar la presión sobre el gas a temperatura constante, la variación de volumen está determinada exclusivamente por las propiedades del gas. En este caso es correcto decir que las propiedades presión-volumen del sistema son las del gas.

Por otra parte, si se coloca el mismo volumen de gas en un balón de caucho y se modifica la presión que actúa sobre el balón, la variación de volumen que se observa estará determinada, no solamente por las propiedades del gas, sino también por las propiedades elásticas del balón. En este caso habría que considerar el sistema formado por el gas y el recipiente que lo contiene. Es evidente que, si lo único que nos interesan son las propiedades del gas, debemos de elegir para la investigación el dispositivo formado por el cilindro y el émbolo.

1-2 ESTADOS Y FUNCIONES DE ESTADO

Una vez que se han definido los límites del sistema elegido para un determinado estudio o investigación, se puede proceder a describir las propiedades del sistema. El objeto de esta descripción es permitir a otro científico reconstruir el sistema en todos sus detalles importantes, de forma que tenga un comportamiento idéntico al modelo original. Por tanto, la descripción del sistema tiene que ser completa, pero también es deseable hacerla tan concisa como sea posible. Es decir, la descripción debe de limitarse a aquella información que realmente afecta al comportamiento del sistema.

Por ejemplo, si tenemos un sistema sencillo formado por una sola partícula

de masa conocida sobre la que actúa una fuerza determinada, como la de gravedad, la experiencia nos indica que se puede describir totalmente dando valores de su velocidad y posición. En otras palabras, se ha observado repetidamente que todas las partículas individuales de masa m colocadas en un determinado punto de coordenadas x , y , z sobre la superficie terrestre, y que poseen unas ciertas componentes de velocidad v_x , v_y , v_z , se comportan de igual forma. Por tanto, concluimos que, para describir completamente la condición de la partícula, basta disponer de información sobre sus coordenadas de posición y sus componentes de velocidad. Todas las demás propiedades del sistema formado por una partícula, tales como sus energías cinética o potencial, están fijadas por estas seis variables.

El acto de describir completamente un sistema se llama especificación de su estado. Según se ha indicado anteriormente, el estado de un sistema formado por una sola partícula se puede especificar utilizando solamente seis variables. Sin embargo, los sistemas que estudiaremos en termodinámica son mucho más complicados. Por ejemplo, un sistema termodinámico típico lo constituye un mol de gas, y como se necesitan seis variables para especificar el estado de una partícula, serían precisas $6 \times 6 \times 10^{23}$ variables para especificar el estado de un mol de gas. Sin embargo, toda esta información no es, afortunadamente, necesaria. De hecho, para los fines de la termodinámica, el estado de un mol de gas se puede especificar completamente mediante valores de sólo dos de las propiedades macroscópicas presión, volumen y temperatura.

La razón de esta enorme simplificación reside en la naturaleza de los experimentos ordinarios de laboratorio que se realizan en termodinámica. En estos experimentos se utilizan aparatos, tales como termómetros y manómetros, para examinar las propiedades del sistema. Ninguno de estos instrumentos es sensible al comportamiento de partículas atómicas aisladas, ni puede suministrar información sobre la posición y velocidad de cada átomo o molécula, sino que estos aparatos detectan una propiedad general producida por el comportamiento medio de todas las partículas del sistema. Estos instrumentos son demasiado grandes para responder al comportamiento de las partículas individuales submicroscópicas. Por el contrario, la respuesta que dan corresponde a propiedades macroscópicas del sistema en su conjunto.

Puesto que se utilizan aparatos de medida que solamente son sensibles a las propiedades macroscópicas de la materia, no se precisa un conocimiento detallado de la posición y la velocidad de los átomos de un sistema para describir las condiciones o los resultados de nuestros experimentos. La termodinámica trata solamente de las propiedades macroscópicas de la materia y, por consiguiente, el estado termodinámico de un sistema se puede describir completamente en función de unas pocas magnitudes macroscópicas.

Las magnitudes macroscópicas que se utilizan para especificar el estado de un sistema termodinámico se denominan **variables de estado** o **funciones de estado**, debido a que sus valores dependen solamente de la condición, o estado, del sistema