

6

TERMOQUÍMICA

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿De dónde sale la energía que se desprende en una reacción química?

De la energía que tienen almacenada los reactivos en sus uniones químicas.

2. El calor y el trabajo se pueden expresar en julios; es decir, en unidades de energía. ¿Significa esto que ambas magnitudes físicas son distintos tipos de energía?

No. Son energías en tránsito.

3. ¿Es lo mismo calor y temperatura?; es decir, ¿podemos afirmar que un cuerpo a temperatura elevada podrá transmitir gran cantidad de calor?

No. El calor es una energía en tránsito entre dos sistemas. La temperatura es la magnitud que nos indica qué sistema transfiere calor a otro. Si ambos sistemas están a igual temperatura (equilibrio térmico), no hay transferencia de calor entre ellos.

4. Razona si el siguiente enunciado es verdadero o falso: “Una reacción química endotérmica; esto es, que necesita absorber calor, nunca tendrá lugar por sí misma; es decir, no será espontánea”.

Falso. La espontaneidad también depende de la variación de entropía que experimente el sistema. Según esto, reacciones que impliquen un aumento del desorden (y a temperaturas elevadas) pueden ser espontáneas.

6

TERMOQUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Explica por qué en un proceso cíclico se cumple siempre que:

$$W = -q$$

Si el proceso es cíclico, $\Delta U = 0$; por tanto, $0 = q + W$ y $W = -q$

2. Para cierto proceso termodinámico, $q = 40$ J y $W = 25$ J. Se repite el proceso en otras condiciones, pero empezando y acabando en los mismos estados. Calcula W , sabiendo que $q = -8$ J.

$\Delta U = q + W = 40 + 25 = 65$ J. Como U es función de estado, ΔU no varía. Por tanto, $W = \Delta U - q = 65 - (-8) = 73$ J

3. Razona cuáles son las unidades de la entalpía.

Por definición, $H = U + p \cdot V$; así que las unidades de entalpía son las mismas que las de la energía, es decir, julios, J en el Sistema Internacional.

4. Explica el significado de los términos exotérmico y endotérmico.

Exotérmico significa calor hacia fuera, y endotérmico, calor hacia dentro. En procesos a presión constante, exotérmico implica $\Delta H < 0$, y endotérmico, $\Delta H > 0$.

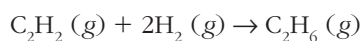
5. Nombra todas las partes que componen un calorímetro a presión constante. Explica cuál es su misión.

Un calorímetro a presión constante, como los de uso común en laboratorios docentes, consiste en una vasija o recipiente de paredes aislantes del calor, normalmente un vaso Dewar revestido por fuera. Una tapa, también de paredes aislantes, perforada por varios puntos. Por la tapa penetran el termómetro y la varilla del agitador. En muchos calorímetros, atraviesa la tapa una resistencia eléctrica que permite efectuar calibrados de precisión.

6. En un calorímetro se mezclan 50 g de agua a 20 °C con 20 g de agua a 70 °C. Despreciando la contribución de la masa del propio calorímetro, ¿cuál será la temperatura final o de equilibrio?

Llamamos t a la temperatura final del agua y aplicamos dos veces la ecuación [3] del texto: $50 \cdot c_{\text{agua}} \cdot (t - 20) = 20 \cdot c_{\text{agua}} \cdot (70 - t)$; de aquí, $t = 34,3$ °C

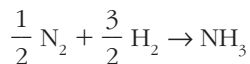
7. Calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del eteno a partir de las entalpías de formación correspondientes.



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, g) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, g) = -84,7 - 226,7 = -311,4 \text{ kJ}$$

8. Utilizando energías de enlace, calcula la entalpía de la reacción de formación del amoníaco a partir de sus elementos.

El proceso es:



$$\begin{aligned} \text{Por tanto, } \Delta H_r &= \frac{1}{2} E_e (\text{N} \equiv \text{N}) + \frac{3}{2} E_e (\text{H}-\text{H}) - 3 E_e (\text{H}-\text{N}) = \\ &= \frac{1}{2} \times 946 + \frac{3}{2} \times 436 - 3 \times 389 = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

9. Define la energía reticular y explica por qué no puede medirse directamente.

La energía reticular es la energía de cohesión de los cristales iónicos que forman este tipo de compuestos.

No puede medirse, porque se refiere a un proceso hipotético o imaginario: la formación de un cristal iónico a partir de los iones aislados. No es posible mantener a los iones aislados y separados en fase gaseosa.

10. Calcula la energía reticular del LiF con los siguientes datos (en kJ/mol):

Sublimación de litio: +155,2

Disociación de F₂: +150,6

Ionización de litio: +520

Afinidad electrónica del flúor: -328

Entalpía de formación del fluoruro de litio: -594,1

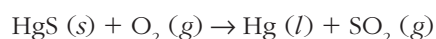
$$\begin{aligned} E_r &= \Delta H_f^\circ (\text{LiF}, s) - E_{af} (\text{F}) - E_i (\text{Li}) - \Delta H_{sub} (\text{Li}) - \frac{1}{2} \Delta H_{dis} (\text{F}_2) = \\ &= -594,1 - (-328) - 520 - 155,2 - \frac{1}{2} \times 150,6 = -1017 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

11. En comparación con el ejercicio anterior, razona si será estable el compuesto LiF₂. ¿Qué términos se ven afectados favorablemente? ¿Y cuáles desfavorablemente?

No será estable, porque los términos que se ven afectados favorablemente (mayor atracción iónica y afinidad electrónica de dos átomos de flúor) no compensan los desfavorables (disociación de un mol completo de F₂ y, sobre todo, la segunda energía de ionización del litio).

12. Cuando el sulfuro de mercurio (II) se calienta con oxígeno, se forma mercurio líquido y dióxido de azufre. A partir de datos termodinámicos tabulados de ΔH y S, determina el intervalo de temperatura en el cual es espontáneo el proceso directo.

El proceso es:



Por tanto, a 25 °C es:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{SO}_2, g) - \Delta H_f^\circ (\text{HgS}, s) = -296,8 - (-58,2) = -238,6 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= S^\circ (\text{Hg}, l) + S^\circ (\text{SO}_2, g) - S^\circ (\text{HgS}, s) - S^\circ (\text{O}_2, g) = \\ &= 76 + 248 - 82 - 205 = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Como $\Delta H_r^\circ < 0$ y $\Delta S_r^\circ > 0$, el proceso es espontáneo a cualquier temperatura, ya que $\Delta G_r^\circ < 0$, sea cual sea el valor de T.

13. Busca valores, para el bromo líquido y gaseoso, de las entalpías de formación y de las entropías absolutas. Suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura, calcula el punto normal de ebullición del Br_2 .

En el punto normal de ebullición, el líquido y el vapor están en equilibrio a la presión de 1 atm. Por tanto, $\Delta G = 0$. El proceso que nos interesa es: $\text{Br}_2 (l) \rightleftharpoons \text{Br}_2 (g)$. De aquí, tendremos:

$$\Delta H_{vap}^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Br}_2, g) - \Delta H_f^\circ (\text{Br}_2, l) = 30,91 - 0 = 30,91 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{vap}^\circ = S^\circ (\text{Br}_2, g) - S^\circ (\text{Br}_2, l) = 245,5 - 152,2 = 93,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La temperatura buscada es la de equilibrio:

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{\Delta S_{vap}^\circ} = \frac{30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,0933 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 331,3 \text{ K}, \text{ es decir, } 58 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (el punto de ebullición experimental del bromo es } 58,8 \text{ }^\circ\text{C}).$$

6

TERMOQUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Energía, trabajo y calor

1. Calcula el trabajo que desarrolla el gas encerrado en un cilindro cuando sufre una expansión de 50 cm^3 sometido a la presión constante de 5 atm. Expresa el resultado en julios.

$$W = -p\Delta V = -\left(5 \text{ atm} \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}\right) \times \left(50 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}\right) = -25,3 \text{ J}$$

2. Razona si son termodinámicamente correctas las expresiones “acumulador de calor” y “fuente de calor”.

No son correctas. El calor no es un fluido que está guardado dentro de los cuerpos. En termodinámica, el calor es un mecanismo de transferencia de energía.

3. Un sistema recibe 200 cal del ambiente y realiza un trabajo de 500 J sobre sus alrededores. Calcula la variación de energía interna del sistema.

$$\Delta U = q + W ; \Delta U = 200 \text{ cal} \times \frac{4,184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} - 500 \text{ J} = +336,8 \text{ J}$$

4. Explica el significado de los siguientes conceptos termodinámicos:

a) Paredes adiabáticas.

b) Sistema cerrado.

c) Proceso isócoro.

d) Trabajo pV .

a) Que no permiten el paso de calor. b) No intercambia materia con el ambiente. c) A volumen constante. d) Trabajo de expansión-compresión.

5. Se mezclan rápidamente 100 g de agua a 10°C con 200 g de agua a 80°C . ¿Cuál será la temperatura final del agua?

Llamamos t a la temperatura final:

$$m_1 \cdot c \cdot \Delta t = m_2 \cdot c \cdot \Delta t ; 100 (t - 10) = 200 (80 - t) ; t = 56,7^\circ\text{C}$$

6. ¿Cuánto hielo a 0°C puede fundirse utilizando 50 g de agua caliente a 65°C ?

Datos: $c_p(\text{agua}) = 4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$q_{\text{fusión}}(\text{hielo}) = 80 \text{ cal/g}$

Cuando el agua se enfría desde 65 °C hasta 0 °C, se desprende:

$$q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T = 50 \text{ g} \times 4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 65 \text{ K} = 13\,598 \text{ J. Con este calor, se pueden fundir: } 13\,598 \text{ J} \times \frac{1 \text{ cal}}{4,184 \text{ J}} : 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} = 40,6 \text{ g de hielo a } 0 \text{ °C}$$

7. Explica la diferencia entre las funciones de estado y las que no lo son. Pon ejemplos.

Las funciones de estado, como la energía, “no tienen memoria”, es decir, su valor solo depende del estado del sistema y no de cómo se ha llegado a él. El trabajo y el calor no son funciones de estado, en general, porque su valor sí depende del camino concreto por el que se ha alcanzado un determinado estado.

8. Un sistema realiza un proceso cíclico en el cual recibe un trabajo de 2,3 kJ. Obtén ΔU y q para ese proceso.

Proceso cíclico: $\Delta U = 0$. Como $W = +2,3 \text{ kJ}$, $q = -W = -2,3 \text{ kJ}$

9. Calcula la capacidad calorífica de un calorímetro sabiendo que cuando contiene 100,0 g de agua y recibe 1 255 J de calor la temperatura del conjunto sube 2,4 °C.

$$q = C_{cal} \cdot \Delta T + m_{agua} \cdot C_{agua} \cdot \Delta T ; 1\,255 = C_{cal} \times 2,4 + 100,0 \times 4,184 \times 2,4$$

De donde,

$$C_{cal} = 104,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

10 Demuestra que si solo existe trabajo pV , se cumple que $\Delta U = q_v$ y $\Delta H = q_p$.

$$\Delta U = q + W. \text{ Si solo hay trabajo } pV, \Delta U = q - p \cdot \Delta V$$

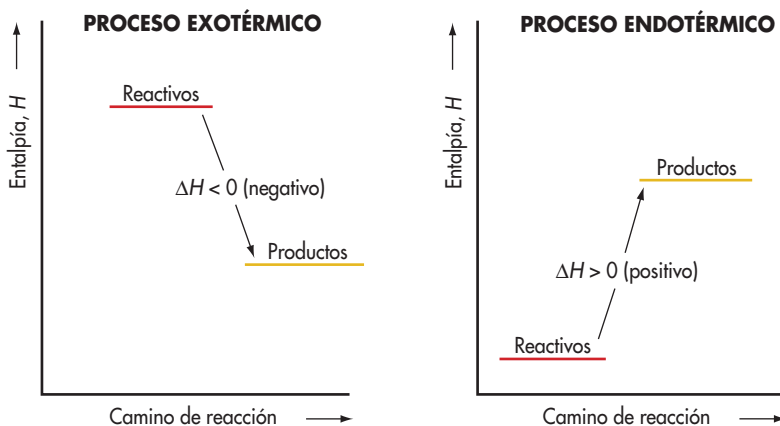
Por tanto, a volumen constante, $\Delta V = 0$, $\Delta U = q_v$

Por otra parte, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$.

A presión constante, $\Delta p = 0$ $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = q_p - p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V$; $\Delta H = q_p$

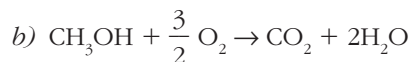
Aplicaciones químicas del primer principio

11. Explica la diferencia entre reacciones endotérmicas y exotérmicas utilizando diagramas entálpicos.



12. El metanol es un posible sustituto de las gasolinas como combustible en los motores de explosión. Si la entalpía de combustión del metanol vale $\Delta H_c = -762 \text{ kJ/mol}$: a) halla el calor liberado cuando se queman 200 g de metanol en exceso de oxígeno; b) ¿qué masa de O_2 se consume cuando se liberan 1 225 kJ de calor?

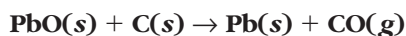
$$a) 200 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol metanol}}{32 \text{ g}} \times \frac{762 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 4762,5 \text{ kJ se liberan;}$$



$$1225 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol}}{762 \text{ kJ}} = 1,61 \text{ mol de CH}_3\text{OH. Por tanto:}$$

$$1,61 \text{ mol CH}_3\text{OH} \times \frac{3/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 77,3 \text{ g O}_2$$

13. Calcula ΔH_r para el proceso:



sabiendo que debemos aportar 23,8 kJ para transformar en Pb 49,7 gramos de PbO.

$$\frac{23,8 \text{ kJ}}{49,7 \text{ g}} \times \frac{223,2 \text{ g}}{1 \text{ mol PbO}} = 106,9 \text{ kJ} ; \Delta H_r = +106,9 \text{ kJ}$$

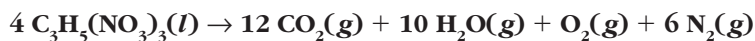
14. ¿Cuánto calor, en kJ, se desarrolla en la producción de 283 kg de cal apagada, Ca(OH)_2 ?

Dato: $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}; \Delta H_r = -65,2 \text{ kJ}$

$$q = \frac{-65,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \times \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{74 \text{ g}} \times 283 \cdot 10^3 \text{ g Ca(OH)}_2 = -2,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Se desarrollan $2,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$ de calor.

15. La nitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$, es un explosivo que se descompone según la reacción:



para la cual, $\Delta H_r^\circ = -5700 \text{ kJ}$, a 25°C

a) A partir de valores tabulados, calcula ΔH_f° de la nitroglicerina.

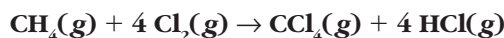
b) Obtén el calor desprendido cuando se descomponen 30 g de nitroglicerina.

$$a) 4 \Delta H_f^\circ (\text{nitroglicerina}) = 12 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 10 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_r^\circ = 12 \times (-394,4) + 10 \times (-241,8) - (-5700)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{nitroglicerina}) = -362,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

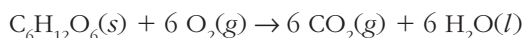
$$b) \frac{-5700 \text{ kJ}}{4 \text{ mol}} \times \frac{4 \text{ mol}}{227 \text{ g}} \times 30 \text{ g} = 188 \text{ kJ. Por tanto, se desprenden 188 kJ de calor.}$$

16. A partir de tablas termodinámicas, obtén ΔH_r° para el siguiente proceso, a 25 °C:



$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{g}) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \\ &= -102,9 + 4 \times (-92,3) - (-74,8) = -397,3 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

17. El calor de combustión de la glucosa, de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, para dar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, vale $\Delta H_c = 2820 \text{ kJ/mol}$, a 25 °C y 1 atm. Calcula ΔH_f° para este compuesto.



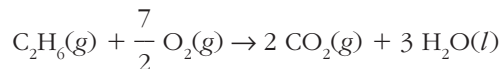
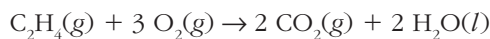
$$\begin{aligned} \Delta H_c &= 6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) \\ \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) &= 6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,8) - (-2820) = -1255,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

18. Las entalpías de combustión del eteno y del etano son, respectivamente, -1410 kJ/mol y -1560 kJ/mol . Determina:

a) ΔH_f° para el etano y para el eteno.

b) Razona si el proceso de hidrogenación del eteno es endotérmico o exotérmico.

c) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 g de cada gas.



$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta H_f^\circ(\text{eteno}) &= 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c(\text{eteno}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 2 \times (-285,8) - (-1410) = +51,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{etano}) &= 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c(\text{etano}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 3 \times (-285,8) - (-1560) = -84,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$. Como $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$, el proceso es exotérmico, ya que $\Delta H_r^\circ = 0$

$$\text{c) Eteno} = \frac{-1410 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{28 \text{ g}} \times 50 \text{ g} = -2518 \text{ kJ de calor}$$

$$\text{Etano} = \frac{-1560 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{30 \text{ g}} \times 50 \text{ g} = -2600 \text{ kJ de calor}$$

19. Explica por qué los cálculos que se realizan con energías de enlace son solo aproximados. Pon ejemplos.

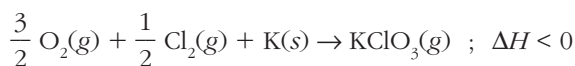
Las energías de enlace son, en general, valores medios. Por eso, los cálculos solo pueden ser aproximados. Así, por ejemplo, el valor de la energía del enlace O—H que se tabula procede de tener en cuenta muchas moléculas: agua, alcoholes, etc.

20. La reacción de descomposición del $\text{KClO}_3(\text{s})$ para dar $\text{KCl}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ tiene una entalpía estándar de $-22,3 \text{ kJ}$. Si $\Delta H_f^\circ(\text{KCl}, \text{s}) = -436,7 \text{ kJ/mol}$, calcula $\Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3, \text{s})$. Explica qué indica el signo de la entalpía calculada.

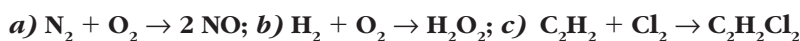


$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{KCl}, \text{s}) - \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3, \text{s}); \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3, \text{s}) = -436,7 - (-22,3) = -414,4 \text{ kJ/mol}$$

El signo de la entalpía indica que la reacción de formación de KClO_3 a partir de sus elementos es exotérmica:



21. A partir de valores tabulados de energía de enlace (tabla 2, unidad 3), calcula los valores aproximados de ΔH_r° para los procesos:



a) $\Delta H_r^\circ \approx E_e (\text{N}\equiv\text{N}) + E_e (\text{O}=\text{O}) + 2 E_e (\text{N}=\text{O}) = 946 + 498 - 2 \times 590 = +264 \text{ kJ}$

b) $\Delta H_r^\circ \approx E_e (\text{H}-\text{H}) + E_e (\text{O}=\text{O}) - 2 E_e (\text{H}-\text{O}) - E_e (\text{O}-\text{O}) = 436 + 498 - 2 \times 464 - 142 = -136 \text{ kJ}$

c) $\Delta H_r^\circ \approx E_e (\text{C}\equiv\text{C}) + E_e (\text{Cl}-\text{Cl}) - E_e (\text{C}=\text{C}) - 2 E_e (\text{C}-\text{Cl}) = 837 + 243 - 611 - 2 \times 339 = -209 \text{ kJ}$

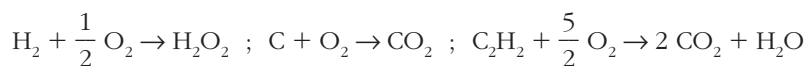
22. Para los siguientes combustibles, se facilita entre paréntesis la entalpía de combustión en kJ/mol: H_2 (-242), C (-394), C_2H_2 (-1256), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (-1235) y CH_4 (-802). ¿Cuál de ellos tiene un mayor poder calorífico por gramo de combustible? ¿Cuál consume más oxígeno por gramo de combustible?

$$\text{H}_2: -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g}} = -121 \text{ kJ/g}; \text{C}: -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = -32,8 \text{ kJ/g}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2: -1256 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{26 \text{ g}} = -48,3 \text{ kJ/g}; \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}: -1235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = -26,8 \text{ kJ/g}$$

$$\text{CH}_4: -802 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{16 \text{ g}} = -50,1 \text{ kJ/g}$$

El hidrógeno, H_2 , tiene el mayor poder calorífico por gramo de combustible. Las correspondientes reacciones de combustión son:



Por tanto, el hidrógeno es igualmente el combustible que consume más oxígeno por gramo.

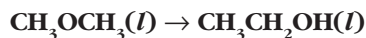
23. Por medio de las energías de enlace tabuladas (tabla 2, unidad 3), obtén un valor aproximado de la entalpía de la reacción: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$.

¿Se trata de un proceso endotérmico o exotérmico?

$$\Delta H_r^\circ = E_e (\text{O}-\text{O}) - \frac{1}{2} E_e (\text{O}=\text{O}) = 142 - \frac{1}{2} \times 498 = -107 \text{ kJ}$$

El proceso es exotérmico (véase figura 15 de la unidad 7).

- 24. Las entalpías estándar de combustión del etanol y del éter metílico, dos disolventes orgánicos muy utilizados en el laboratorio, son, a 25 °C, $-1\,235\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-1\,247\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Calcula ΔH_r , a 25 °C, para el proceso:**



La reacción propuesta puede obtenerse como la combustión del éter metílico menos la combustión del etanol:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{éter}) - \Delta H_c^\circ(\text{alcohol}) = -1\,247 - (-1\,235) = -12\text{ kJ}$$

- 25. Suponer que la entalpía estándar de formación de todos los elementos puros es nula “a cualquier temperatura”, ¿no viola algún principio básico? ¿Significa eso que la entalpía no varía con la temperatura?**

No, ya que se trata de un nivel “relativo” para el cálculo de las entalpías de reacción a una determinada temperatura. Es como suponer que la altura del suelo del laboratorio vale $h = 0$ en experimentos de caída de objetos. Por supuesto, la entalpía de cualquier sustancia, cuyo valor absoluto no se puede conocer, aumenta con la temperatura.

Espontaneidad de los procesos químicos

- 26. Enuncia el segundo principio de la termodinámica usando el concepto de entropía.**

La entropía de un sistema aislado nunca disminuye en un proceso espontáneo.

- 27. ¿Puede disminuir la entropía de un sistema? ¿No es una violación del segundo principio? Pon ejemplos.**

Sí puede disminuir; para ello, basta que ceda calor a temperatura constante. Esto no viola el segundo principio; solo la entropía de un sistema aislado no puede disminuir espontáneamente. El agua líquida, cuando se congela a 0 °C, disminuye su entropía.

- 28. Calcula el aumento de entropía que experimenta un cuerpo que, en contacto con un foco térmico a 250 °C, recibe 43,2 kJ de calor.**

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} ; \Delta S \geq \frac{43,2\text{ kJ}}{(250 + 273)\text{ K}} ; \Delta S \geq 82,6\text{ J/K}$$

- 29. A diferencia de lo que sucede con U , H y G , se pueden obtener entropías absolutas de cualquier sustancia. ¿Serán nulas las entropías de los elementos puros? ¿Puede ser negativa la entalpía absoluta de alguna sustancia a 25 °C?**

El tercer principio de la termodinámica (no estudiado en el texto) permite calcular entropías absolutas. Estas entropías absolutas son siempre positivas, tanto para elementos puros como para compuestos.

Como la entropía absoluta siempre crece al aumentar la temperatura desde el cero absoluto, no existen entropías absolutas negativas, ni a 25 °C ni a ninguna otra temperatura.

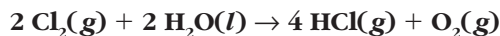
30. Justifica la importancia de la energía libre de Gibbs a la hora de predecir la espontaneidad de un proceso químico.

La energía libre de Gibbs permite predecir la espontaneidad de cualquier proceso a p y T constantes. Para ello, basta calcular ΔG del sistema, mientras que el criterio de espontaneidad basado en la entropía exige el cálculo de ΔS ¡del universo!

31. Para cierto proceso, tenemos los siguientes valores: $\Delta H = -240$ kJ y $\Delta S = -110$ J/K. Suponiendo que, aproximadamente, los valores de ΔH y ΔS no varían con la temperatura, ¿a qué temperatura alcanzará el equilibrio el sistema?

$$\text{En el equilibrio, } \Delta G = 0 ; T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-240 \cdot 10^3 \text{ J}}{-110 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 2182 \text{ K}$$

32. Determina si el proceso:



es espontáneo en condiciones estándar. Usa, para ello, los valores tabulados de ΔG_f° (véase apéndice del libro).

$$\Delta G_r^\circ = 4 \Delta G_f^\circ (\text{HCl}, \text{g}) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4 \times (-95,3) - 2 \times (-237,1) = +93 \text{ kJ}$$

El proceso no es espontáneo en condiciones estándar.

33. Indica qué parejas de valores de ΔH y ΔS no conducen nunca a un estado de equilibrio en el sistema.

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$ a cualquier T . Por otra parte, si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ a cualquier T . En estos dos casos no hay estado de equilibrio posible.

34. A 25 °C, tenemos:



Para esa misma reacción, $\Delta G_r^\circ = -257,19$ kJ. ¿A qué temperatura ya no será espontánea la reacción, en condiciones estándar?

$$\text{Como } \Delta G_r^\circ = 4 \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ, \Delta S_r^\circ = \frac{-282,98 \text{ kJ} + 257,19 \text{ kJ}}{(25 + 273) \text{ K}} = -86,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Suponiendo que ΔH_r° y ΔS_r° son constantes con la temperatura, será:

$$T_{eq} = \frac{-282,98 \text{ kJ}}{-86,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 3271 \text{ K. Si } T > T_{eq}, \text{ el proceso deja de ser espontáneo.}$$

35. Para cierta reacción química $\Delta H_r^\circ = +8$ kJ y $\Delta S_r^\circ = +90$ J · K⁻¹. Delimita los márgenes de temperatura en los que la reacción es o no espontánea. Suponer que ΔH_r° y ΔS_r° no varían con la temperatura.

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{8 \text{ kJ}}{0,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 89 \text{ K. Entre 0 y 89 K, el proceso no es espontáneo } (\Delta G > 0).$$

Por encima de 89 K, el proceso es espontáneo ($\Delta G < 0$).

36. ¿Será espontánea, a 25 °C, la reacción: $C(s, \text{grafito}) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$? Calcula, primero, ΔH_f° y ΔS_r° . Después, aplica la ecuación de Gibbs. Datos a 25 °C:

Sustancia	ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
C(s, grafito)	0	+5,70
H ₂ O(g)	-241,80	+188,80
CO(g)	-110,50	+197,70
H ₂ (g)	0	+130,60

En la tabla se recogen los datos de ΔH_f° y S° para las sustancias implicadas, tomados del apéndice del libro. Se observa que S° , la entropía absoluta, es positiva y no nula para elementos puros.

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (CO, g) - \Delta H_f^\circ (H_2O, g) = -110,5 - (-241,8) = +131,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ (CO, g) + S^\circ (H_2, g) - S^\circ (C, \text{grafito}) - S^\circ (H_2O, g) = 197,7 + 130,7 - 5,7 - 188,8 = +133,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 131,3 - 298 \times 0,1339 = +91,4 \text{ kJ}$. El proceso no es espontáneo en esas condiciones.

37. Para el proceso: $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$. Calcula:

a) ΔS_r° ; b) ¿Por qué las entropías de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ no son nulas?; c) Si $\Delta S_r^\circ < 0$, ¿será espontáneo el proceso?

a) Para la reacción propuesta, será:

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ (H_2O, l) - S^\circ (H_2, g) - \frac{1}{2} S^\circ (O_2, g) = 69,9 - 130,7 - \frac{1}{2} \times 205,1 = -163,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

b) Las entropías tabuladas no son entropías de formación, sino entropías absolutas, cuyo valor se calcula suponiendo que $S^\circ = 0$ cuando $T = 0 \text{ K}$. Estas entropías absolutas son siempre positivas y su valor a 25 °C no es nulo para ninguna sustancia.

c) Aunque $\Delta S_r^\circ < 0$, el proceso es espontáneo, ya que $\Delta G_r^\circ < 0$. La disminución de entropía solo afecta a la espontaneidad si se trata de un sistema aislado, que no es el caso. Para aplicar el criterio de la entropía a un sistema cualquiera, hay que obtener $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$.