

5

Termodinámica química

Termodinámica química

PARA COMENZAR (página 123)

Investiga dónde y cuándo los seres humanos usaron por primera vez el fuego de manera controlada.

Datos arqueológicos revelan que el fuego fue utilizado por primera vez por los seres humanos en los siguientes lugares y momentos:

- En África oriental se utilizó por primera vez hace 1,5 millones de años, aproximadamente.
- En África austral se han encontrado evidencias de utilización del fuego que datan de unos 700 000 años de antigüedad.
- En Oriente Medio (en el territorio que corresponde actualmente con Israel), hay evidencias de unos 800 000 años de antigüedad.
- En Extremo Oriente (en el territorio que corresponde actualmente con China), las evidencias indican que la utilización del fuego se remonta a 1 millón de años.
- En la península ibérica (en el territorio que actualmente corresponde con España) se han encontrado restos de carbón y madera que indican que el fuego se utilizó hace unos 500 000 años.
- La expansión de la utilización del fuego de manera controlada empezó hace unos 125 000 años.

¿Qué otros procesos químicos conoces donde intervienen intercambios de energía?

- En el cocinado de alimentos.
- En los procesos metabólicos.
- En la obtención de metales.
- En las combustiones en general (cocinas, calefacciones, transporte, centrales térmicas de obtención de energía eléctrica, etc.).

PRACTICA (página 124)

1. ¿Qué cantidad de calor deben perder 100 g de agua a 20 °C para que su temperatura sea de 0 °C?

Dato: $c_e = 4180 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

En esta transformación, el agua solo experimenta un cambio de temperatura. En todo el proceso se mantiene en estado líquido. Para calcular el calor utilizamos la expresión:

$$Q = m \cdot c_e \cdot (t_f - t_i)$$

Y sustituimos los datos proporcionados en el enunciado, expresados en unidades del sistema internacional:

$$t_i = 20 \text{ °C} = (20 + 273) \text{ K} = 293 \text{ K}; \quad t_f = 0 \text{ °C} = (0 + 273) \text{ K} = 273 \text{ K}; \quad m = 100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,100 \text{ kg}$$

$$Q = 0,1 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (273 - 293) \text{ K} = -8,36 \cdot 10^3 \text{ J} = -8,36 \text{ kJ}$$

El signo negativo del calor es coherente con el hecho de que el sistema disminuye su temperatura.

2. ¿Qué cantidad de calor deben perder 100 g de agua a 0 °C para convertirse en hielo a 0 °C?

Dato: $L_f = 334,4 \text{ kJ}/\text{kg}$.

En este caso, el agua experimenta un cambio de estado (de líquido a sólido) sin que varíe su temperatura. Para calcular el calor utilizamos la expresión:

$$Q = m \cdot L$$

Es importante tener en cuenta que cuando el cuerpo pierde energía (como en este caso), el calor latente será negativo. Sustituimos los datos, expresados en unidades del sistema internacional.

$$m = 100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,100 \text{ kg}$$

Tenemos en cuenta este criterio de signos:

$$Q = 0,1 \cancel{\text{ kg}} \cdot \left(-334,4 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{kg}}} \right) = -33,44 \cdot 10^3 \text{ J} = \mathbf{-33,44 \text{ kJ}}$$

3. Para realizar la experiencia de Joule se utilizaron dos pesas de 5 kg cada una, atadas a una cuerda que se puede desenrollar 1,5 m. En el calorímetro hay 100 mL de agua a 20 °C. ¿Qué temperatura llega a alcanzar? Datos: $c_e = 4180 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $g = 9,8 \text{ m/s}^2$.

Suponemos que la experiencia se realiza en un sistema aislado, de manera que el trabajo realizado por las dos pesas que caen coincide con el calor que recibe el agua y hace que aumente su temperatura:

$$Q = W$$

El trabajo que realizan las dos pesas coincide con su pérdida de energía potencial:

$$W = 2 m_{\text{pesa}} \cdot g \cdot h$$

El calor que hace aumentar la temperatura del agua:

$$Q = m_{\text{agua}} \cdot c_e \cdot \Delta t$$

Igualando ambas expresiones:

$$2 m_{\text{pesa}} \cdot h \cdot g = m_{\text{agua}} \cdot c_e \cdot (t_f - t_i)$$

Despejamos la incógnita, t_f :

$$t_f = \frac{2 m_{\text{pesa}} \cdot h \cdot g}{m_{\text{agua}} \cdot c_e} + t_i$$

Convertimos los datos dados a unidades del sistema internacional. Calculamos la masa de agua correspondiente al volumen de 100 mL asumiendo que su densidad es 1 g/mL:

$$m_{\text{agua}} = 100 \cancel{\text{ mL}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ g}}}{1 \cancel{\text{ mL}}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \cancel{\text{ g}}} = 0,1 \text{ kg}$$

Cambiamos la temperatura inicial de grados Celsius a grados Kelvin:

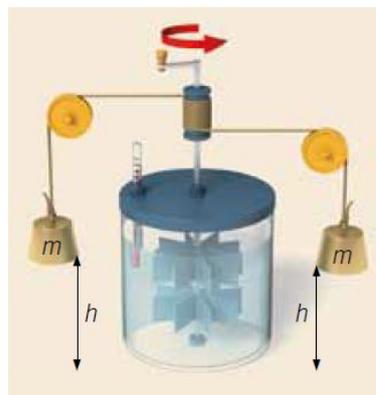
$$t_i = 20 \text{ °C} = (20 + 273) \text{ K} = 293 \text{ K}$$

Sustituimos los datos y operamos:

$$t_f = \frac{2 \cdot 5 \text{ kg} \cdot 1,5 \text{ m} \cdot 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{0,1 \cancel{\text{ kg}} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{ kg}} \cdot \text{K}}} + 293 \text{ K} = \frac{147 \cancel{\text{ J}}}{418 \frac{\cancel{\text{ J}}}{\text{K}}} + 293 \text{ K} = 293,35 \text{ K}$$

$$(t_f + 273) \text{ K} = 293,35 \text{ K} \Rightarrow t_f = 20,35 \text{ °C}$$

El agua del calorímetro llega a estar a **20,35 °C**.



ACTIVIDADES (página 127)

4. ¿Cuál es el valor del trabajo de expansión en un proceso isocórico?

Un proceso isocórico es aquel que se realiza a volumen constante, $V_f = V_i \Rightarrow \Delta V = 0$. Por tanto, no hay trabajo de expansión.

5. Un gas que está encerrado en un cilindro de 5 L sufre una expansión hasta 8 L cuando la presión exterior es de 150 kPa. ¿Cuál es el valor del trabajo de expansión?

La expresión que permite calcular el trabajo de expansión a presión exterior constante es:

$$W = -p \cdot (V_f - V_i)$$

Sustituimos los datos expresándolos en unidades del Sistema Internacional:

$$V_i = 5 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3; \quad V_f = 8 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3; \quad p = 150 \text{ kPa} \cdot \frac{1000 \text{ Pa}}{1 \text{ kPa}} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$W = -1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (8 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -450 \text{ J}$$

El signo del trabajo es negativo, ya que el sistema realiza la expansión perdiendo energía interna.

6. Un gas que está encerrado en un cilindro de 5 L sufre una compresión hasta 2 L cuando la presión exterior es de 150 kPa. ¿Cuál es el valor del trabajo de expansión?

La expresión que permite calcular el trabajo de expansión a presión exterior constante es:

$$W = -p \cdot (V_f - V_i)$$

Sustituimos los datos expresándolos en unidades del Sistema Internacional:

$$W = -1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (2 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = +450 \text{ J}$$

El signo del trabajo es positivo. Hay que realizar un trabajo sobre el sistema para que se comprima. Este trabajo aumenta la energía interna del sistema.

7. Un gas encerrado en un recipiente pasa desde un estado 1 a un estado 2 por dos caminos:

- Camino A: 1 – 3 – 2
- Camino B: 1 – 4 – 2

a) Calcula el trabajo de expansión por cada camino.

En cada caso, analizamos si la transformación que experimenta el sistema es a presión constante o a volumen constante:

- Camino A:
 - 1 → 3: Expansión a presión constante: $W = -p \cdot (V_f - V_i)$.
 - 3 → 2: Se reduce la presión a volumen constante: $W = 0$.

$$W_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 3} + 0 = W_{1 \rightarrow 3}$$

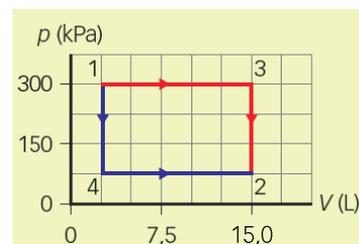
Para calcular $W_{1 \rightarrow 3}$, leemos los datos de cada estado en el gráfico y sustituimos los valores, expresándolos en unidades del sistema internacional:

$$W = -3 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (15,0 - 2,5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -3750 \text{ J} = -3,75 \text{ kJ}$$

- Camino B:
 - 1 → 4: Se reduce la presión a volumen constante: $W = 0$.
 - 4 → 2: Expansión a presión constante: $W = -p \cdot (V_f - V_i)$.

$$W_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 2} = 0 + W_{4 \rightarrow 2} = W_{4 \rightarrow 2}$$

Para calcular $W_{4 \rightarrow 2}$, leemos los datos de cada estado en el gráfico y sustituimos los valores, expresándolos en unidades del sistema internacional:



$$W = -7,5 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot (15,0 - 2,5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -937,5 \text{ J}$$

b) Demuestra que el trabajo no es función de estado.

Una función de estado es aquella magnitud cuyo valor depende solo del estado en el que se encuentre el sistema y no de cómo ha evolucionado para llegar a él. A partir de los resultados del apartado anterior, se deduce que el trabajo no es función de estado, ya que el resultado obtenido al seguir caminos diferentes entre los mismos puntos (estados) ha sido diferente.

ACTIVIDADES (página 128)

8. Razona si es posible que un sistema realice trabajo sin que se le suministre calor. ¿Podrá hacerlo indefinidamente?

El primer principio de la termodinámica dice que, cuando un sistema experimenta una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor y el trabajo que intercambia con el entorno:

$$\Delta U = Q + W$$

Si el sistema realiza trabajo, ese trabajo es negativo, pues supone una disminución de la energía interna del sistema. Si el sistema no recibe calor, podrá realizar trabajo a expensas de su energía interna, hasta que esta se agote. Al agotarse la energía interna, cesa su capacidad de hacer trabajo.

Por eso para seguir trabajando será necesario suministrar calor, variación positiva de la energía interna.

9. Un sistema termodinámico sufre un proceso isotérmico en el que libera 500 kJ de calor. ¿Qué valor tendrá el trabajo de expansión que intercambia con el entorno? Interpreta el signo.

Cuando un sistema realiza un proceso sin que varíe su temperatura, tampoco variará su energía interna.

En un proceso isotérmico, y considerando que el sistema realiza únicamente trabajo de expansión, resulta que:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W$$

El calor que el sistema desprende al entorno se considera negativo. En el enunciado se indica que el calor se libera, luego su signo es negativo.

$$Q = -500 \text{ kJ} \Rightarrow W = -Q = -(-500 \text{ kJ}) = +500 \text{ kJ}$$

El signo del trabajo es positivo, lo cual indica que el entorno realiza un trabajo sobre el sistema y aumenta la energía interna del sistema.

ACTIVIDADES (página 129)

10. Escribe la ecuación termoquímica del proceso en que tres moles de CaCO_3 (s) se descomponen en la cantidad correspondiente de CaO y CO_2 , a 25°C y 1 atm .

En el texto se indica la ecuación termoquímica correspondiente a la descomposición del CaCO_3 (s):

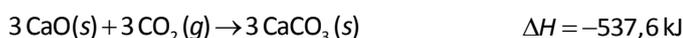


La entalpía es una magnitud extensiva, depende de la cantidad de material. Si debemos escribir el proceso correspondiente a la descomposición de 3 moles de CaCO_3 , se liberará el triple de energía que cuando se descompone 1 mol:



11. Escribe la ecuación termoquímica del proceso en que tres moles de CaO se combinan con la cantidad correspondiente de CO_2 para dar CaCO_3 (s), a 25°C y 1 atm .

Este proceso es el inverso del que se cita en el ejercicio anterior, por tanto, la variación de entalpía debe tener signo opuesto:



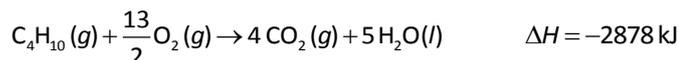
ACTIVIDADES (página 130)

- 12.** El butano, C_4H_{10} , es uno de los combustibles más utilizados en el ámbito doméstico. Se quema por acción del oxígeno del aire formando dióxido de carbono y agua. Cada vez que se quema 1 mol de butano se desprenden 2878 kJ. Calcula:

a) La cantidad de energía que se obtiene cuando se queman los 12,5 kg de butano de una bombona.

b) Los moles de CO_2 que se vierten a la atmósfera cada vez que se quema una bombona de butano.

Planteamos la ecuación termoquímica del proceso. Coincidiendo con el dato de la energía desprendida, la ajustamos para que se queme 1 mol de butano:



- a) Calculamos los moles de butano que contiene una bombona y luego la energía que se obtiene cuando se queman en su totalidad.

Calculamos la masa molar del butano y luego lo utilizamos como factor de conversión:

$$M(C_4H_{10}) = 12,00 \cdot 4 + 1,008 \cdot 10 = 58,08 \text{ g/mol}$$

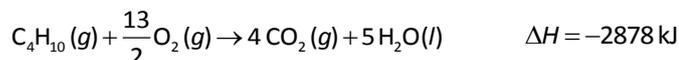
$$12,5 \text{ kg de } C_4H_{10} \cdot \frac{1000 \text{ g de } C_4H_{10}}{1 \text{ kg de } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_4H_{10}}{58,08 \text{ g de } C_4H_{10}} \cdot \left(-2878 \frac{\text{kJ}}{\text{mol de } C_4H_{10}} \right) = -6,19 \cdot 10^5 \text{ kJ} \approx -6,2 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

- b) La estequiometría indica que por cada mol de C_4H_{10} que se quema, se vierten a la atmósfera 4 moles de CO_2 . Utilizamos esta información para construir el factor de conversión adecuado y resolver:

$$12,5 \text{ kg de } C_4H_{10} \cdot \frac{1000 \text{ g de } C_4H_{10}}{1 \text{ kg de } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_4H_{10}}{58,08 \text{ g de } C_4H_{10}} \cdot \frac{4 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } C_4H_{10}} = 860,88 \text{ mol de } CO_2 \approx 861 \text{ mol de } CO_2$$

- 13.** Para cocer unos huevos necesitamos 1700 kJ. Calcula la masa de butano, C_4H_{10} , necesaria para esta operación si cada mol de butano quemado desprende 2878 kJ y el rendimiento de la cocina es el 60%.

Utilizamos la ecuación termoquímica empleada en el ejercicio anterior.



El cálculo se inicia en la cantidad de energía que necesitamos. Hay que tener en cuenta que la cocina solo aprovecha el 60% de la energía obtenida de la combustión:

$$1700 \text{ kJ reales} \cdot \frac{100 \text{ kJ teóricos}}{60 \text{ kJ reales}} = 2833,3 \text{ kJ teóricos}$$

Calculamos los moles de butano que debemos quemar para obtener esta energía:

$$2833,3 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_4H_{10}}{2878 \text{ kJ}} = 0,98448 \text{ mol de } C_4H_{10}$$

La masa molar del butano nos indicará su equivalente en gramos:

$$M(C_4H_{10}) = 12,00 \cdot 4 + 1,008 \cdot 10 = 58,08 \text{ g/mol}$$

$$0,98448 \text{ mol de } C_4H_{10} \cdot \frac{58,08 \text{ g de } C_4H_{10}}{1 \text{ mol de } C_4H_{10}} = 57,18 \text{ g de } C_4H_{10} \approx 57,2 \text{ g de } C_4H_{10}$$

- 14.** Se puede obtener H_2O_2 calentando H_2O con O_2 . El proceso requiere un aporte de calor de 196 kJ por mol de O_2 . ¿Qué cantidad de energía precisaremos para que reaccionen 40 g de H_2O con 15 L de O_2 en condiciones estándar?

Escribimos la ecuación termoquímica ajustada de forma que intervenga 1 mol de O_2 :



Podemos suponer que un gas en condiciones estándar está a 10^5 Pa de presión y 0°C . Pasamos estos datos al sistema internacional:

$$p = 10^5 \text{ Pa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0,987 \text{ atm}; T = (0 + 273) \text{ K} = 273 \text{ K}$$

Calculamos los moles de O_2 utilizando la ecuación de estado de los gases ideales. Sustituimos los datos, expresándolos en unidades coherentes, y resolvemos:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,987 \text{ atm} \cdot 15 \cancel{\text{ L}}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \cancel{\text{ L}}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}} = 0,661 \text{ mol de } \text{O}_2$$

Calculamos la cantidad en mol que corresponde con la masa de 40 g de H_2O . Previamente, necesitamos calcular su masa molar:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1,008 \cdot 2 + 16,00 = 18,016 \text{ g/mol}$$

$$40 \cancel{\text{ g de H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{18,016 \cancel{\text{ g de H}_2\text{O}}} = 2,22 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

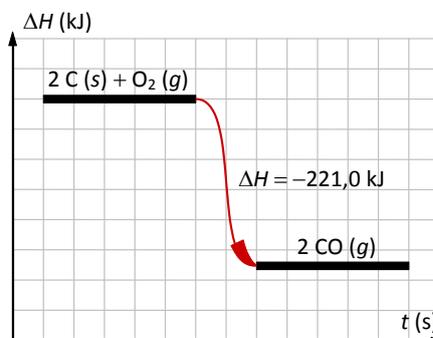
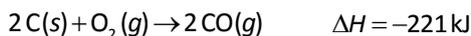
La estequiometría de la reacción indica que intervienen 2 mol de H_2O por cada mol de O_2 . La cantidad en mol de cada una de estas sustancias indica que el O_2 es el reactivo limitante. Por tanto, debemos calcular la cantidad de energía necesaria para que reaccionen 0,661 mol de O_2 . Construimos el factor de conversión con la información de la ecuación termoquímica:

$$0,661 \cancel{\text{ mol de O}_2} \cdot \frac{196 \text{ kJ}}{1 \cancel{\text{ mol de O}_2}} = 129,6 \text{ kJ}$$

ACTIVIDADES (página 131)

- 15.** Haz el diagrama entálpico del proceso en el que se forman 2 mol de $\text{CO} (g)$ a partir de las cantidades adecuadas de las sustancias simples que lo forman. Sabemos que a 25°C y 1 atmósfera se desprenden 110,5 kJ por cada mol de CO formado.

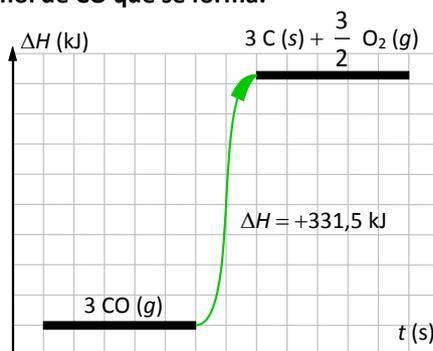
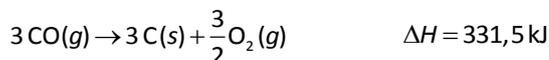
Escribimos la ecuación termoquímica del proceso ajustada para que se formen 2 mol de $\text{CO} (g)$. Como es un proceso exotérmico, la variación de entalpía es negativa. Su valor es el doble del que corresponde a la formación de 1 mol de $\text{CO} (g)$.



- 16.** Haz el diagrama entálpico del proceso en que se descomponen 3 mol de $\text{CO} (g)$ en las sustancias simples que lo forman. Se sabe que a 25°C y 1 atm se desprenden 110,5 kJ por cada mol de CO que se forma.

La descomposición del CO en las sustancias simples que lo forman es el proceso inverso al descrito en la actividad anterior. Será un proceso endotérmico con una variación de entalpía positiva.

Escribimos la ecuación termoquímica del proceso ajustada para que se descompongan 3 mol de $\text{CO} (g)$. Su valor es el triple del que corresponde a la descomposición de 1 mol de $\text{CO} (g)$.



ACTIVIDADES (página 132)

- 17.** Para medir la entalpía de disolución del NaOH se colocan 100 g de agua en un calorímetro y se comprueba que la temperatura es 19 °C. Se añaden 2 g de NaOH (s), se tapa el calorímetro y se comprueba que la temperatura llega a ser de 21 °C. ¿Cuál es el valor de la entalpía?

Datos: $c_{e,agua} = 4180 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, masa equivalente del calorímetro en agua = 20 g.

Para calcular la entalpía de disolución del NaOH (s) debemos obtener el calor que se desprende cuando se disuelve 1 mol de NaOH (s) en agua.

En esta experiencia se calcula el calor que se desprende cuando se disuelven 2 g de NaOH en 100 mL de agua. En el proceso se calienta el sistema, por tanto, podremos calcular la cantidad de calor que se desprende. Luego, debemos relacionarlo con el número de moles de NaOH que se han disuelto.

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}$$

La disolución de NaOH es un proceso exotérmico. El calor desprendido hace que aumente la temperatura del sistema. Por tanto, su signo será negativo.

Calculamos la cantidad de calor liberada en el proceso. Debemos incluir el calor absorbido por el calorímetro:

$$Q = m_{\text{sistema}} \cdot c_e \cdot (t_f - t_i) + m_{\text{eq,calorímetro}} \cdot c_e \cdot (t_f - t_i)$$

Como se trata de una disolución acuosa diluida podemos suponer que su calor específico y su densidad coinciden con los del agua.

$$Q = (100 + 2) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (21 - 19) \text{ K} + 0,02 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (21 - 19) \text{ K} = 1019,9 \text{ J}$$

Calculamos los moles de NaOH que se han disuelto. Necesitamos conocer su masa molar:

$$M(\text{NaOH}) = 23,00 + 16,00 + 1,008 = 40,01 \text{ g/mol}$$

$$2 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40,01 \text{ g de NaOH}} = 0,05 \text{ mol de NaOH}$$

Sustituimos los datos para calcular la entalpía de disolución del NaOH (s).

$$\Delta H = -\frac{1019,9 \text{ J}}{0,05 \text{ mol}} = -20,4 \text{ kJ/mol}$$

- 18.** En un calorímetro se ponen 100 mL de disolución de HCl 0,5 M y se le añaden 2 g de NaOH. Se cierra el calorímetro y se comprueba que la temperatura en su interior ha pasado de 19 °C a 27,5 °C. ¿Para qué proceso medimos la variación de entalpía? ¿Cuál es su valor?

Datos: $c_{e,agua} = 4180 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, masa equivalente del calorímetro en agua = 20 g.

Al añadir NaOH (s) a la disolución de HCl, se produce la neutralización entre ambos, según la ecuación:



Según indica la estequiometría, 1 mol de NaOH se neutraliza con 1 mol de HCl. Verificamos que la cantidad de moles es la misma para ambos compuestos.

$$M(\text{NaOH}) = 23,00 + 16,00 + 1,008 = 40,01 \text{ g/mol}$$

$$2 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40,01 \text{ g de NaOH}} = 0,05 \text{ mol de NaOH}$$

Por definición de molaridad:

$$M = \frac{n}{V(L)} \Rightarrow n(\text{HCl}) = 0,5 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

Calculamos ahora la cantidad de calor liberada en el proceso, incluyendo en el cálculo el calor absorbido por el calorímetro:

$$Q = m_{\text{sistema}} \cdot c_e \cdot (t_f - t_i) + m_{\text{eq,calorímetro}} \cdot c_e \cdot (t_f - t_i)$$

Como se trata de una disolución acuosa diluida podemos suponer que su calor específico y su densidad coinciden con los del agua.

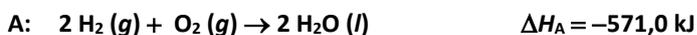
$$Q = (0,002 \text{ kg} + 0,1 \text{ kg}) \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (27,5 - 19) \text{ K} + 0,02 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (27,5 - 19) \text{ K} = 4,33 \text{ kJ}$$

Este resultado representa el calor desprendido cuando se neutralizan 0,05 mol de cada sustancia. Obtendremos a partir de él la entalpía molar de neutralización del proceso. El valor de su signo será negativo, puesto que se trata de un proceso exotérmico (el enunciado indica que la temperatura ha aumentado).

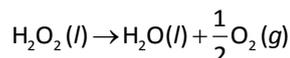
$$\Delta H = -\frac{Q}{n} = -\frac{4,33 \text{ kJ}}{0,05 \text{ mol}} = -86,7 \text{ kJ/mol}$$

ACTIVIDADES (página 133)

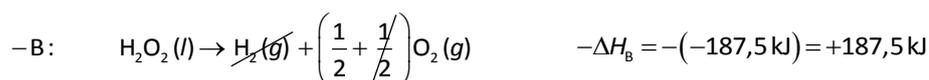
- 19.** Dependiendo de las condiciones, los gases hidrógeno y oxígeno se pueden combinar dando agua o agua oxigenada. Conociendo la variación de entalpía de estos procesos, determina la del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno:



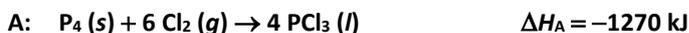
Comenzamos escribiendo la ecuación del proceso cuya entalpía queremos obtener:



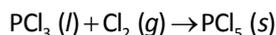
Combinaremos las ecuaciones A y B hasta obtener la que buscamos. En el proceso que buscamos, H_2O_2 aparece como reactivo, por lo que tendremos que invertir la ecuación termoquímica B, incluyendo su ΔH_{B} . Además, buscamos H_2O como producto y tenemos 2 H_2O en la ecuación A. Dividiremos por 2 esta ecuación, incluyendo su ΔH_{A} . Por lo tanto, obtenemos:



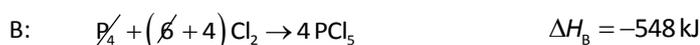
- 20.** El fósforo sólido se puede combinar con gas cloro para dar dos compuestos diferentes. Conociendo la variación de entalpía de los procesos que se indican, calcula la variación de entalpía del proceso en que el $\text{PCl}_3(\text{l})$ se combina con $\text{Cl}_2(\text{g})$ para dar $\text{PCl}_5(\text{s})$:



Comenzamos escribiendo la ecuación ajustada del proceso cuya entalpía queremos obtener:



Combinaremos las ecuaciones A y B hasta obtener la que buscamos. En el proceso que buscamos, PCl_3 aparece como reactivo, por lo que tendremos que invertir la ecuación termoquímica A, incluyendo su ΔH_{A} .



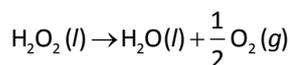
Dividiremos este resultado entre 4 para obtener la variación de entalpía del proceso buscado:

$$\frac{-A+B}{4} : \quad \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5 \qquad \frac{1}{4} \Delta H = \frac{1}{4} \cdot (+722 \text{ kJ}) = +180,5 \text{ kJ}$$

ACTIVIDADES (página 134)

- 21.** A partir de la entalpía de formación del agua y del agua oxigenada (ambos líquidos) determina la variación de entalpía del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno. Datos en la tabla 5.1.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



Para este proceso:

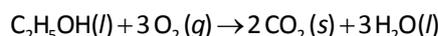
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = \left[H_f(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} \cdot H_f(\text{O}_2) \right] - H_f(\text{H}_2\text{O}_2)$$

Sustituimos los datos disponibles en la tabla 5.1:

$$\Delta H = [-285,8 \text{ kJ/mol} + 0 \text{ kJ/mol}] - (-187,8 \text{ kJ/mol}) = -98 \text{ kJ/mol}$$

- 22.** El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) arde produciendo $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(l)$. Determina la variación de entalpía de combustión del etanol utilizando las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en el proceso. Datos en la tabla 5.1.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



Para este proceso:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = [2 \cdot H_f(\text{CO}_2) + 3 \cdot H_f(\text{H}_2\text{O})] - [H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3 \cdot H_f(\text{O}_2)]$$

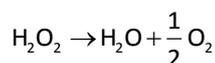
Sustituimos los datos disponibles en la tabla 5.1:

$$\Delta H = \left[2 \cdot \left(-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 3 \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] - \left[-277,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = -1366,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

ACTIVIDADES (página 135)

- 23.** Utilizando los valores de las entalpías de enlace, determina la variación de entalpía del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno. ¿Coincide con el resultado que has obtenido en la actividad 21? ¿Por qué? Datos en la tabla 5.2.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



Desde el punto de vista de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces nuevos}}$$

Analizamos los enlaces que se rompen y los que se forman en el proceso:

H_2O_2	\rightarrow	H_2O	$\frac{1}{2} \text{O}_2$
H-O-O-H		H-O-H	O=O
2 H-O 1 O-O		2 H-O	$\frac{1}{2} \text{O}=\text{O}$

$$\Delta H_{\text{reac}} = [2 \cdot H(\text{H-O}) + H(\text{O-O})] - \left[2 \cdot H(\text{H-O}) + \frac{1}{2} \cdot H(\text{O=O}) \right] = H(\text{O-O}) - \frac{1}{2} \cdot H(\text{O=O})$$

Sustituimos las entalpías de enlace a partir de los datos de la tabla 5.2:

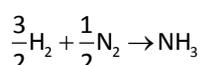
$$\Delta H_{\text{reac}} = 157 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \frac{1}{2} \cdot 496 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -91 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

En la actividad 19 se obtuvo un valor de entalpía de reacción de -98 kJ/mol .

La diferencia se debe a que tanto el H_2O_2 como el H_2O están en fase líquida, lo que indica que existen enlaces intermoleculares que no se tienen en cuenta cuando se hace el balance de las entalpías correspondientes a los enlaces entre átomos que se rompen o se forman.

24. Utilizando los valores de las entalpías de enlace que se recogen en la tabla 5.2, determina la entalpía de formación estándar del NH_3 . ¿Coincide con el resultado que se recoge en la tabla 5.1? ¿Por qué?

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



Desde el punto de vista de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces nuevos}}$$

Analizamos los enlaces que se rompen y los que se forman en el proceso:

$\frac{3}{2} \text{H}_2$	$\frac{1}{2} \text{N}_2$	\rightarrow	NH_3
H-H	$\text{N}\equiv\text{N}$		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$
$\frac{3}{2} \text{H-H}$	$\frac{1}{2} \text{N}\equiv\text{N}$		3 N-H

$$\Delta H_{\text{reac}} = \left(\frac{3}{2} \cdot H(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \cdot H(\text{N}\equiv\text{N}) \right) - 3 \cdot H(\text{N-H})$$

Sustituimos las entalpías de enlace a partir de los datos de la tabla 5.2:

$$\Delta H_{\text{reac}} = \frac{3}{2} \cdot 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \frac{1}{2} \cdot 944 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3 \cdot 388 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

En la tabla 5.1 se especifica que $\Delta H_f^0(\text{NH}_3(g)) = -46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. La diferencia entre ese valor y el que acabamos de calcular se debe a:

- En este ejercicio utilizamos solo entalpías de enlace entre átomos. No estamos teniendo en cuenta las interacciones entre las moléculas.
- Utilizamos valores de entalpías medias de enlace, que no coinciden exactamente con las entalpías de enlace en las moléculas concretas que se manejan en este ejercicio.

ACTIVIDAD (página 136)

25. Observa cada uno de los procesos que se describen en las imágenes de esta página y analiza en cuáles de ellos disminuye la energía del sistema y en cuáles aumenta el desorden.

Figura 5.10. Cuando un cuerpo caliente se enfría, disminuye la energía del sistema.

Figura 5.11. Cuando un cuerpo se calienta, aumenta el desorden de sus partículas.

Figura 5.12. Cuando el gas que está en un recipiente difunde hasta ocupar un segundo recipiente conectado al anterior, aumenta el desorden del sistema.

Figura 5.13. Cuando una sustancia se disuelve en otra, aumenta el desorden del sistema.

Figura 5.14. Cuando una copa se rompe en trozos, aumenta el desorden del sistema.

Figura 5.15. Cuando cae un objeto que estaba sobre la mesa, disminuye la energía del sistema.

ACTIVIDAD (página 137)

26. Analiza cuáles de los siguientes procesos suponen un aumento de la entropía del sistema:

- | | | |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| a) Evaporar el alcohol. | c) Quemarse un bosque. | e) Aromatizar con incienso. |
| b) Cristalizar sal marina. | d) Obtener cubitos de hielo. | f) Ordenar una habitación. |

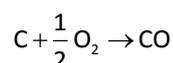
- a) Cuando el alcohol se evapora, sus moléculas dejan de estar unidas, como en el líquido y pasan a moverse con total libertad, como en el gas. **Aumenta su entropía.**
- b) Al cristalizar la sal marina, los iones que estaban disueltos pasan a ocupar posiciones ordenadas en una red cristalina. **La entropía del sistema disminuye.**
- c) Cuando se quema un bosque, la materia sólida se convierte en $\text{CO}_2 (g)$ y $\text{H}_2\text{O} (l)$. **La entropía del sistema aumenta.**
- d) Cuando se obtienen cubitos de hielo, las moléculas de agua, que estaban en fase líquida, reducen su movilidad. **La entropía del sistema disminuye.**
- e) Cuando se aromatiza con incienso, las moléculas que estaban en fase sólida pasan a fase gas y difunden por la habitación. **La entropía del sistema aumenta.**
- f) Cuando se ordena una habitación, disminuye el desorden, lo que hace que **disminuya la entropía.**

ACTIVIDADES (página 138)

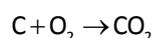
27. Cuando el carbón reacciona con el gas oxígeno se puede obtener monóxido de carbono o dióxido de carbono, según las condiciones.

- a) Escribe ambas reacciones y ajústalas para quemar 1 mol de C.
- b) Calcula la variación de entropía en cada caso. Datos en la tabla 5.3.
- c) Valora el resultado.

- a) Escribimos la ecuación química ajustada del monóxido de carbono:



Escribimos la ecuación química ajustada del dióxido de carbono:



- b) Para el proceso del monóxido de carbono:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S(\text{CO}) - \left[S(\text{C}) + \frac{1}{2} \cdot S(\text{O}_2) \right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = 197,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - \left[5,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + \frac{1}{2} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 89,45 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Y para el proceso del dióxido de carbono:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S(\text{CO}_2) - [S(\text{C}) + S(\text{O}_2)]$$

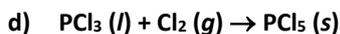
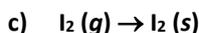
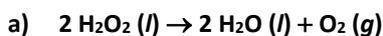
Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = 213,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - \left[5,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 2,9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

- c) En ambos casos se obtiene una variación de entropía positiva, $\Delta S > 0$. La variación es mayor cuando se obtiene CO porque el proceso supone un incremento proporcional de partículas de gas mayor que cuando se obtiene CO_2 .

Según la estequiometría de la reacción de obtención de CO, por cada medio mol de gas O₂ que desaparece, se forma 1 mol de gas CO. Por su parte, en el proceso de obtención de CO₂ por cada mol de gas O₂ que desaparece, se forma 1 mol de gas CO₂.

28. Sin hacer ningún cálculo, predice el signo de la variación de entropía de los siguientes procesos. Finalmente, comprueba tus predicciones con los datos de la tabla 5.3.



a) Cuando los reactivos se transforman en productos, se forman gases. Las sustancias líquidas contribuyen poco a la variación de entropía. En el proceso debe aumentar la entropía:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = [2 \cdot S(\text{H}_2\text{O}) + S(\text{O}_2)] - [2 \cdot S(\text{H}_2\text{O}_2)]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[2 \cdot 188,8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[2 \cdot 109,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 363,5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

b) Cuando los reactivos se transforman en productos, se forman gases. Las sustancias sólidas contribuyen poco a la variación de entropía. En el proceso debe aumentar la entropía:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = [S(\text{CO}_2) + S(\text{CaO})] - S(\text{CaCO}_3)$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[213,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 38,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[91,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 160,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

c) Cuando los reactivos se transforman en productos, un gas se convierte en sólido. La entropía del sistema debe disminuir.

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S(\text{I}_2 (s)) - S(\text{I}_2 (g))$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[116,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[260,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = -144,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

d) Cuando los reactivos se transforman en productos, un gas y un líquido se convierten en sólido. El sistema pasa a una fase más ordenada y su entropía debe disminuir.

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S(\text{PCl}_5 (s)) - [S(\text{PCl}_3 (l)) + S(\text{Cl}_2 (g))]$$

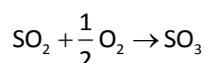
Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[364,2 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[217,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 233,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = -76,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

ACTIVIDADES (página 140)

29. Cuando SO₂ (g) reacciona con O₂ (g) se forma SO₃ (g). Determina la espontaneidad del proceso a 25 °C y 300 °C. Datos en las tablas 5.1 y 5.3.

Comenzamos escribiendo la ecuación ajustada del proceso:



La espontaneidad de un proceso viene determinada por su variación de energía libre de Gibbs. Un proceso es espontáneo si $\Delta G < 0$.

Calcularemos el valor de ΔG del proceso a partir de la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

En primer lugar debemos determinar ΔH y ΔS del proceso.

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = [H_f(\text{SO}_3)] - \left[H_f(\text{SO}_2) + \frac{1}{2} \cdot H_f(\text{O}_2) \right]$$

Sustituimos los datos disponibles en la tabla 5.1:

$$\Delta H^\circ = \left(-395,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-296,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \frac{1}{2} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -98,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Calculamos también la entropía como:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = [S(\text{SO}_3)] - \left[S(\text{SO}_2) + \frac{1}{2} \cdot S(\text{O}_2) \right]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S^\circ = \left(256,8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) - \left(-248,2 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + \frac{1}{2} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) = -98,95 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Determinamos la espontaneidad para cada una de las temperaturas indicadas en el enunciado.

Para $T = 25^\circ\text{C} = (25 + 273) \text{K} = 298 \text{K}$:

$$\Delta G_{298\text{K}}^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -98,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298\text{K} \left(-93,95 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right) = -70,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Para $T = 300^\circ\text{C} = (300 + 273) \text{K} = 573 \text{K}$:

$$\Delta G_{298\text{K}}^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -98,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 573\text{K} \left(-93,95 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right) = -45,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El proceso es espontáneo tanto a 25°C como a 300°C . El valor de ΔG aumenta a medida que sube la temperatura. Si la temperatura es suficientemente alta, puede dejar de ser espontáneo.

Nota: suponemos que $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$ y $\Delta S_{\text{reacción}}^\circ$ no varían con la temperatura, lo cual es bastante aproximado a la realidad.

30. Estima si estos procesos serán espontáneos siempre, nunca o depende de la temperatura.

- a) $2 \text{H}_2\text{O}_2(l) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$ $\Delta H^\circ = -196 \text{kJ}$
 b) $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{CaO}(s)$ $\Delta H^\circ = +178 \text{kJ}$
 c) $2 \text{C}(s) + 2 \text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(g)$ $\Delta H^\circ = +52,2 \text{kJ}$

La espontaneidad de un proceso viene determinada por su variación de energía libre de Gibbs. Un proceso es espontáneo si $\Delta G < 0$. Se puede evaluar ΔG a partir de ΔH y ΔS del proceso. La relación entre ellas es:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Dado que se conoce el valor de ΔH , se puede estimar el valor de ΔS para cada proceso y, basándose en ello, determinar si el proceso será o no espontáneo, dependiendo de la temperatura.

En un segundo paso se confirmarán los resultados calculando ΔS para cada proceso.

- a) Al pasar de reactivos a productos, aumenta el número de partículas en fase gas, por tanto, $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$.

Si $\Delta H_{\text{reacción}} < 0$ y $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$, $\Delta G_{\text{reacción}} < 0$ a cualquier temperatura. Este proceso **será espontáneo siempre**.

Confirmación numérica:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = [2 \cdot S(\text{H}_2\text{O}(l)) + S(\text{O}_2(g))] - [2 \cdot S(\text{H}_2\text{O}_2(l))]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[2 \text{mol} \cdot 69,9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 1 \text{mol} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[2 \text{mol} \cdot 109,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 125,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Analizamos la espontaneidad en función de la temperatura T :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -196 \text{ kJ} - T \cdot \left(125,7 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right)$$

Como T siempre es un valor positivo, $\Delta G_{\text{reacción}} < 0$ a cualquier temperatura. Proceso espontáneo siempre.

- b) Al pasar de reactivos a productos, aumenta el número de partículas en fase gas, por tanto, $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$. Si $\Delta H_{\text{reacción}} > 0$ y $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$, el valor de $\Delta G_{\text{reacción}}$ va a depender de la temperatura. Este proceso será **espontáneo a temperaturas lo suficientemente altas** como para que el término entrópico compense el valor del término entálpico. Confirmación numérica:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = [S(\text{CO}_2(g)) + S(\text{CaO}(s))] - [S(\text{CaCO}_3(s))]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[1 \text{ mol} \cdot 213,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 38,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol} \cdot 91,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 160,1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Analizamos la espontaneidad en función de la temperatura T :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 178 \text{ kJ} - T \cdot \left(160,1 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right)$$

Como T siempre es positiva, si su valor es suficientemente alto, puede hacer que el segundo término de la expresión compense el primero y $\Delta G_{\text{reacción}}$ llegue a ser negativo.

- c) Al pasar de reactivos a productos, disminuye el número de partículas en fase gas, por tanto, $\Delta S_{\text{reacción}} < 0$. Si $\Delta H_{\text{reacción}} > 0$ y $\Delta S_{\text{reacción}} < 0$, el valor de $\Delta G_{\text{reacción}} > 0$. Este proceso siempre será **no espontáneo**. Confirmación numérica:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = [S(\text{C}_2\text{H}_4(g))] - [2 \cdot S(\text{C}(s)) + 2 \cdot S(\text{H}_2(g))]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[1 \text{ mol} \cdot 219,5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[2 \text{ mol} \cdot 5,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 2 \text{ mol} \cdot 130,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = -53,3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Analizamos la espontaneidad en función de la temperatura T :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 52,2 \text{ kJ} - T \cdot \left(-53,3 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right) = 52,2 \text{ kJ} + T \cdot \left(53,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right)$$

Como T siempre es positiva, $\Delta G_{\text{reacción}}$ siempre será positivo y la reacción siempre será no espontánea.

ACTIVIDAD (página 141)

- 31.** Teniendo en cuenta las entalpías de combustión del carbono, el butano y el etanol que se citan en el texto, determina el poder calorífico (PC) de cada uno de ellos. (La energía que se puede obtener a partir de 1 kg de combustible).

Para cada caso, necesitaremos calcular la masa molar (M) de la sustancia. Con este dato y la entalpía molar de combustión, podremos construir el factor de conversión que nos permitirá obtener el poder calorífico, PC, de cada sustancia.

Carbón: $M(\text{C}) = 12,00 \text{ g/mol}$ $\Delta H_{\text{combustión}} = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$$PC(\text{C}) = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{12,00 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -32792 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx -32800 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Butano: $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 12,00 \cdot 4 + 1,008 \cdot 10 = 58,08 \text{ g/mol}$ $\Delta H_{\text{combustión}} = -2877,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$$PC(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2877,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58,08 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -49545 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx -49500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

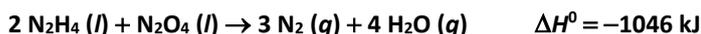
Etanol: $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 12,00 \cdot 2 + 1,008 \cdot 5 + 16,00 + 1,008 = 46,05 \text{ g/mol}$

$$\Delta H_{\text{combustión}} = -1366,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$PC(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1366,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46,07 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -29682 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx -29700 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

ACTIVIDADES (página 142)

- 32.** El poder calorífico de una sustancia representa la cantidad de energía que se puede obtener a partir de 1 kg de esa sustancia. Determina el poder calorífico de la hidracina, N_2H_4 , teniendo en cuenta la reacción:



Necesitaremos calcular la masa molar (M) de la sustancia. Con este dato y la entalpía de la reacción, podremos construir el factor de conversión que nos permitirá obtener su poder calorífico, PC.

$$M(\text{N}_2\text{H}_4) = 14,01 \cdot 2 + 1,008 \cdot 4 = 32,05 \text{ g/mol} \quad \Delta H^\circ = -1046 \text{ kJ}$$

$$PC(\text{N}_2\text{H}_4) = -\frac{1046 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32,05 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -16317 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx -16300 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

- 33.** En un recipiente de 1 L se coloca 1 kg de gas hidrógeno.

- Calcula la presión que ejercerá a 25 °C.
- Repite el cálculo suponiendo que el gas que hay en el recipiente es butano.
- ¿Se deduce de ambos resultados alguna dificultad en el uso de uno de ellos como combustible habitual?

Dato: $R = 0,082 \text{ (atm} \cdot \text{L)/(mol} \cdot \text{K)}$.

- a) El H_2 se comporta como un gas ideal. Calculamos la presión con la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Necesitamos determinar el número de moles n de hidrógeno H_2 presentes:

$$M(\text{H}_2) = 1,008 \cdot 2 = 2,016 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{10^3 \text{ g}}{2,016 \text{ g/mol}} = 4,96 \cdot 10^2 \text{ mol}$$

Sustituimos valores y calculamos la presión. La temperatura debe expresarse en kelvin:

$$p = \frac{4,96 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (25 + 273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,21 \cdot 10^4 \text{ atm}$$

- b) El butano (C_4H_{10}) se comporta como un gas ideal. Calculamos la presión que ejerce con la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Necesitaremos determinar el número de moles n de butano C_4H_{10} presentes:

$$M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 12,00 \cdot 4 + 1,008 \cdot 10 = 58,08 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{10^3 \text{ g}}{58,08 \text{ g/mol}} = 17,22 \text{ mol}$$

Sustituimos valores y calculamos la presión. La temperatura debe expresarse en kelvin:

$$p = \frac{17,22 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (25 + 273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 420,7 \text{ atm} \approx 421 \text{ atm}$$

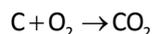
- c) La presión que ejerce 1 kg de H₂ es mucho mayor que la que ejerce 1 kg de butano (aproximadamente 30 veces mayor). Esto dificulta mantener el H₂ en bombonas similares a las del gas butano.

ACTIVIDAD (página 143)

- 34.** Determina la masa de CO₂ que se vierte a la atmósfera cuando se quema 1 kg de carbón, cuando se quema 1 kg de butano, C₄H₁₀, y cuando se quema 1 kg de etanol, C₂H₅OH. Analiza el resultado y razona si hay algún motivo para preferir algún combustible frente a otros.

Planteamos la ecuación de combustión para cada uno de estos combustibles y determinamos la cantidad en mol de CO₂ que obtiene tras la combustión de 1 kg de cada combustible.

- Combustión de 1 kg de carbón (C):



La estequiometría indica que se obtienen tantos moles de CO₂ como moles de C se han quemado.

Utilizamos la masa molar del C para calcular los moles que hay en 1 kg:

$$M(\text{C}) = 12,00 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{C}) = \frac{10^3 \text{ g}}{12,00 \text{ g/mol}} = 83,3 \frac{\text{mol de C}}{\text{kg de C}}$$

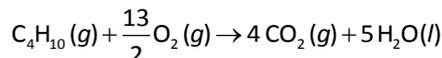
Por la estequiometría se obtienen 83,3 mol de CO₂. Calculamos la masa que corresponde a esta cantidad utilizando su masa molar:

$$M(\text{CO}_2) = 12,00 + 16,00 \cdot 2 = 44,00 \text{ g/mol}$$

$$83,3 \frac{\text{mol de CO}_2}{\text{kg de C}} \cdot \frac{44,00 \text{ g de CO}_2}{\text{mol de CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg de CO}_2}{1000 \text{ g de CO}_2} = 3,6 \frac{\text{kg de CO}_2}{\text{kg de C}} \approx \mathbf{3,67 \frac{\text{kg de CO}_2}{\text{kg de C}}}$$

- Combustión de 1 kg de butano, C₄H₁₀:

Planteamos la ecuación de la combustión del butano, C₄H₁₀.



Utilizamos la masa molar del C₄H₁₀ para calcular la cantidad de materia en mol que hay en 1 kg de butano:

$$M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 12,00 \cdot 4 + 1,008 \cdot 10 = 58,08 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{10^3 \text{ g}}{58,08 \text{ g/mol}} = 17,22 \text{ mol} \frac{\text{mol de C}_4\text{H}_{10}}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}}$$

La estequiometría indica que se obtienen 4 moles de CO₂ por cada mol de C₄H₁₀ que se han quemado.

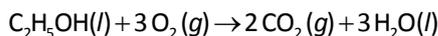
$$17,22 \frac{\text{mol de C}_4\text{H}_{10}}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{4 \text{ mol de CO}_2}{1 \text{ mol de C}_4\text{H}_{10}} = 68,87 \frac{\text{mol de CO}_2}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}}$$

Calculamos la masa en kilogramos que corresponden con tal cantidad, utilizando su masa molar ya conocida:

$$68,87 \frac{\text{mol de CO}_2}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{44,00 \text{ g de CO}_2}{1 \text{ mol de CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg de CO}_2}{1000 \text{ g de CO}_2} = 3,03 \frac{\text{kg de CO}_2}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}} \approx \mathbf{3,03 \frac{\text{kg de CO}_2}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}}}$$

- Combustión de 1 kg de etanol, C₂H₅OH:

Planteamos la ecuación de la combustión del etanol, C₂H₅OH.



Utilizamos la masa molar para calcular la cantidad de C₂H₅OH, en mol, que hay en 1 kg de masa:

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 12,00 \cdot 2 + 1,008 \cdot 5 + 16,00 + 1,008 = 46,05 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{10^3 \text{ g}}{46,05 \text{ g/mol}} = 21,72 \frac{\text{mol de C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\text{kg de C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

La estequiometría indica que se obtienen 2 moles de CO_2 por cada mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ que se han quemado.

$$21,72 \frac{\text{mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\text{kg de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{2 \text{ mol de } \text{CO}_2}{\text{mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 43,43 \frac{\text{mol de } \text{CO}_2}{\text{kg de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

Calculamos su equivalente en masa utilizando su masa molar:

$$43,43 \frac{\text{mol de } \text{CO}_2}{\text{kg de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{44,00 \text{ g de } \text{CO}_2}{1 \text{ mol de } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg de } \text{CO}_2}{1000 \text{ g de } \text{CO}_2} = 1,91 \frac{\text{kg de } \text{CO}_2}{\text{kg de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

En resumen:

En la combustión de 1 kg de...	C	C_4H_{10}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
CO_2 (moles)	83,3	68,82	43,41
CO_2 (kg)	3,67	3,03	1,91

Parece preferible, para no emitir demasiado CO_2 a la atmósfera, utilizar como combustible el etanol.

ACTIVIDADES FINALES (página 148)

Intercambio de energía en un proceso

- 35.** Calcula la cantidad de calor que debe perder 1 mol de agua en fase gas, a 100°C , para convertirse en agua líquida a la misma temperatura. Dato: $L_{\text{vap., agua}} = 2248,8 \text{ kJ/kg}$.

Un cuerpo que pierde energía en forma de calor, a la temperatura del cambio de estado, cambiará de estado físico sin cambiar su temperatura. Se puede obtener la cantidad de calor que se pierde en el proceso a partir de:

$$Q = m \cdot L$$

Donde m es la masa del cuerpo y L es el calor latente. Calculando la masa de 1 mol de agua:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1,008 \cdot 2 + 16,00 = 18,016 \text{ g/mol}$$

$$m = 1 \text{ mol} \cdot 18,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18,016 \text{ g}$$

Calculamos el calor. Como el cambio de estado es regresivo, el calor latente tiene signo negativo:

$$Q = 18,02 \text{ g} \cdot \left(-2248,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = -40,52 \text{ kJ}$$

El calor que resulta es de signo negativo porque es un calor que pierde el sistema, lo que hace disminuir su energía interna.

- 36.** Calcula el trabajo de expansión que realiza 1 mol de agua en fase gas, a 100°C cuando se convierte en agua líquida, a la misma temperatura. Durante todo el proceso, la presión ha sido de 1 atm. Supón que el vapor de agua se comporta como un gas ideal y que la densidad del agua líquida es 1 kg/L . Dato: $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

El valor del trabajo de expansión a presión constante viene dado por:

$$W = -p \cdot (V_f - V_i)$$

Necesitamos conocer los valores del volumen inicial y final.

En el estado final, tenemos un mol de agua líquida. Calculamos su volumen por medio de la densidad dejando el resultado en metros cúbicos que es la unidad de volumen en el sistema internacional:

$$V_f = 1 \text{ mol de agua} \cdot \frac{18,02 \text{ g}}{1 \text{ mol de agua}} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{\text{g}} = 18,02 \text{ mL} = 18,02 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 1,802 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Inicialmente, el agua está en fase gas. El enunciado indica que se comporta como gas ideal. Calculamos el volumen que ocupa utilizando la ecuación de estado de los gases ideales. Para este caso:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_i = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (100 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 30,586 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 3,059 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

Calcular el trabajo de expansión, sustituyendo los valores de las magnitudes:

$$W = -1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (1,802 \cdot 10^{-5} - 3,059 \cdot 10^{-2}) \text{ m}^3 = 3,097 \cdot 10^3 \text{ J} = \mathbf{3,097 \text{ kJ}}$$

El trabajo es positivo, lo cual es coherente con el hecho de que el agua se ha comprimido en este proceso.

37. En un recipiente tenemos 34 g de gas amoníaco a 27 °C y a la presión de 100 kPa. Representa los siguientes procesos en un diagrama p - V y calcula el trabajo de expansión en cada uno de ellos:

- Expansión presión constante hasta duplicar su volumen y, luego, transformación a volumen constante hasta que su presión se reduzca a la mitad.
- Transformación a volumen constante hasta que su presión se reduzca a la mitad y, luego, expansión a presión constante hasta duplicar el volumen.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Para cada proceso, determinamos el trabajo de expansión en cada transformación mediante la expresión:

$$W = -p \cdot (V_f - V_i)$$

Necesitamos conocer el volumen en el estado inicial. Como se trata de un gas ideal, utilizamos la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

Calculamos los moles de amoníaco. Determinamos su masa molar M :

$$M(\text{NH}_3) = 14,01 + 1,008 \cdot 3 = 17,03 \text{ g/mol}; \quad n(\text{NH}_3) = \frac{34 \text{ g}}{17,03 \text{ g/mol}} = 1,996 \text{ mol}$$

Sustituimos los valores en las unidades determinadas por el valor de la constante R :

$$V_1 = \frac{1,996 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (27 + 273) \text{ K}}{\frac{100 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa/atm}}} = 49,74 \text{ L}$$

- a) Expansión a $p = \text{cte}$. Desde el volumen inicial, $V_1 = 49,74 \text{ L}$, hasta el doble de volumen, $V_2 = 2 \cdot V_1 = 2 \cdot 49,74 \text{ L} = 99,48 \text{ L}$:

$$W_{1 \rightarrow 2} = -100 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot (99,48 - 49,74) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -4974 \text{ J}$$

Transformación a $V = \text{cte}$. Desde la presión inicial, $p_2 = 100 \text{ kPa}$, hasta la mitad de presión, $p_3 = 50 \text{ kPa}$. Se trata de un proceso isocórico en los que no hay trabajo, $W_{2 \rightarrow 3} = 0 \text{ J}$.

El trabajo total en el proceso es:

$$W_{1 \rightarrow 3} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} = -4974 \text{ J} + 0 \text{ J} = \mathbf{-4,97 \text{ kJ}}$$

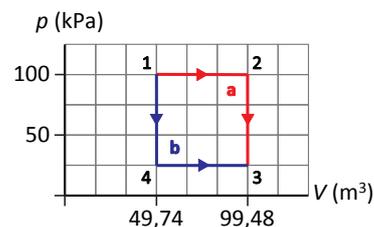
- b) Transformación a $V = \text{cte}$. Desde la presión inicial, $p_1 = 100 \text{ kPa}$, hasta la mitad de presión, $p_4 = 50 \text{ kPa}$. Se trata de un proceso isocórico en los que no hay trabajo, $W_{1 \rightarrow 4} = 0 \text{ J}$.

Expansión a $p = \text{cte}$. Desde el volumen inicial, $V_4 = 49,74 \text{ L}$, hasta el doble de volumen, $V_3 = 2 \cdot V_4 = 2 \cdot 49,74 \text{ L} = 99,48 \text{ L}$:

$$W_{4 \rightarrow 3} = -50 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot (99,48 - 49,74) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -2487 \text{ J}$$

El trabajo total en el proceso es:

$$W_{1 \rightarrow 3} = W_{1 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 3} = 0 \text{ J} + (-2487 \text{ J}) = \mathbf{-2,49 \text{ kJ}}$$



Primer principio de la termodinámica

38. Razona por qué se dice que el primer principio de la termodinámica es una manera de expresar el principio de conservación de la energía.

El principio de conservación de la energía dice que la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma.

El primer principio de la termodinámica establece que, cuando un sistema sufre una transformación, la suma del calor y el trabajo que intercambia con el entorno, coincide con la variación de energía interna del sistema.

Así pues, la energía puede pasar de un sistema a otro e incluso cambiar de forma, pero su valor global permanece constante.

39. Justifica por qué cuando un sistema formado por gases experimenta una transformación isotérmica, no varía su energía interna.

La energía interna de un sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas que forman el sistema, $U = E_c + E_p$.

La energía cinética de las partículas está relacionada con su velocidad, y la velocidad es proporcional a la temperatura. Por eso la energía cinética es proporcional a la temperatura absoluta $E_c \propto T$.

Las partículas de un gas ideal están libres. No existe, por tanto, ninguna energía relacionada con la posición de unas partículas respecto a otras, es decir, no existe energía potencial, $E_p = 0$.

Podemos decir que, para un gas ideal, su energía interna coincide con la energía cinética de sus partículas. Y esta energía interna es proporcional a la temperatura.

$$U = E_c + 0 = E_c; \quad U \propto T$$

Si un gas experimenta una transformación isotérmica (a temperatura constante) y, en consecuencia, su energía interna permanece constante.

40. Demuestra que se puede conocer la variación de energía interna de un proceso midiendo el calor que intercambia con el entorno cuando se realiza a volumen constante.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, cuando un sistema experimenta una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor que intercambia con el sistema, Q_v , y el trabajo de expansión.

En un proceso a volumen constante, el trabajo de expansión es nulo, por tanto:

$$\Delta U = Q_v + 0 = Q_v$$

41. En un proceso, un sistema recibe 300 J de calor y realiza un trabajo de expansión de 200 J. ¿Qué cambio experimenta su energía interna?

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna puede obtenerse como:

$$\Delta U = Q + W$$

- El calor que recibe el sistema del entorno se considera positivo.
- El trabajo que realiza el sistema sobre el entorno se considera negativo.

Podemos calcular esta variación de energía interna como:

$$\Delta U = 300 \text{ J} - 200 \text{ J} = \mathbf{100 \text{ J}}$$

42. En un proceso, un sistema realiza un trabajo de expansión de 200 J y su energía interna disminuye en 500 J. ¿Ha recibido o ha cedido calor? ¿En qué cantidad?

El primer principio de la termodinámica establece:

$$\Delta U = Q + W$$

De acuerdo con el criterio de signos:

- Si la energía interna disminuye, $\Delta U < 0$.
- El trabajo que realiza el sistema sobre el entorno se considera negativo. Pues el sistema pierde esa energía.

Sustituyendo los valores:

$$-500 \text{ J} = Q - 200 \text{ J} \Rightarrow Q = -300 \text{ J}$$

El signo negativo del resultado indica que en el balance global **el sistema ha cedido calor al entorno**.

- 43.** Calcula la variación de energía interna que experimenta 1 mol de agua en fase gas, a 100 °C cuando se convierte en agua líquida a la misma temperatura. Durante todo el proceso, la presión ha sido de 1 atm. Supón que el vapor de agua se comporta como un gas ideal.

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

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna puede obtenerse como:

$$\Delta U = Q + W$$

Dado que el sistema cede calor al entorno (las partículas de agua pierden movilidad, pasan de estado gaseoso a estado líquido), este será de signo negativo.

$$Q = m \cdot (-L_{\text{vap.}})$$

Determinamos la masa de 1 mol de agua como:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1,008 \cdot 2 + 16,00 = 18,02 \text{ g/mol}$$

Sustituimos los valores, en las unidades adecuadas, para calcular el valor del calor desprendido:

$$Q = 18,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \left(-2248,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = -40,514 \text{ kJ}$$

Calculamos el trabajo de expansión a presión constante mediante la expresión:

$$W = -p \cdot (V_f - V_i)$$

Necesitaremos conocer los valores del volumen inicial y final. En el estado final tenemos un mol de agua líquida. Calculamos su volumen con el dato de la densidad:

$$V_f = 1 \text{ mol de agua} \cdot \frac{18,02 \text{ g}}{1 \text{ mol de agua}} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ g}} = 18,02 \text{ mL} = 18,02 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 1,802 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Inicialmente el agua está en fase gas. El enunciado indica que se comporta como gas ideal. Calculamos el volumen que ocupa utilizando la ecuación de estado de los gases ideales. Para este caso:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_i = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (100 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 30,586 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 3,059 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

Calcular el trabajo de expansión, sustituyendo los valores de las magnitudes:

$$W = -1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (1,802 \cdot 10^{-5} - 3,059 \cdot 10^{-2}) \text{ m}^3 = 3,097 \cdot 10^3 \text{ J} = 3,097 \text{ kJ}$$

El trabajo es positivo porque tiene lugar una compresión. Calculamos la variación de energía interna:

$$\Delta U = Q + W = -40,514 \text{ kJ} + 3,097 \text{ kJ} = -37,417 \text{ kJ} \approx -37,4 \text{ kJ}$$

En este proceso disminuye la energía interna del sistema.

Entalpía

- 44.** Razona por qué la entalpía es una función de estado y se mide en unidades de energía.

La función entalpía, H , se define como la suma de otras funciones:

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

La energía interna, U , la presión, p , y el volumen, V , son funciones de estado. Por tanto, H también lo es.

Dimensionalmente, el producto de $p \cdot V$ y U tienen unidades de energía, por tanto, H también se mide en unidades de energía.

Como consecuencia, cuando un sistema experimenta una transformación, su variación de entalpía depende solo del estado inicial y final, y no de cómo se realice la transformación.

45. Demuestra que se puede conocer la variación de entalpía de un proceso midiendo el calor que intercambia con el entorno cuando se realiza a presión constante.

El primer principio de la termodinámica indica que cuando un sistema sufre una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor que intercambia con el entorno y el trabajo que realiza.

$$\Delta U = Q + W$$

Si la expansión se realiza a presión constante, el trabajo viene dado por la expresión:

$$W = -p \cdot (V_f - V_i)$$

Por tanto:

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

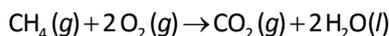
Despejamos Q_p y reordenamos la expresión:

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

Por definición: $H = U + p \cdot V$. Por tanto: $Q_p = H_f - H_i = \Delta H$.

46. El metano, CH₄, es el componente más abundante en el gas natural. Cuando se quema con suficiente cantidad de oxígeno se convierte en CO₂ (g) y H₂O (l), liberando 55,7 MJ por cada kilogramo. Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso.

Escribimos la ecuación química ajustada:



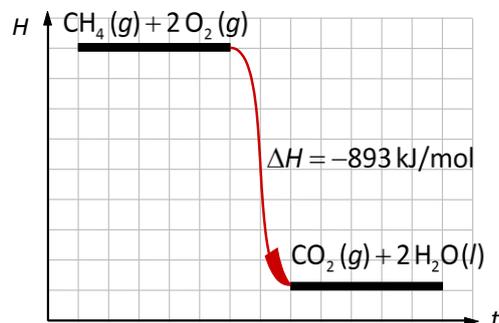
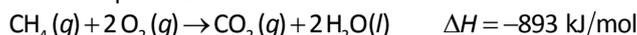
Determinamos la masa molar M del metano para elaborar el factor de conversión que nos permita conocer la variación de entalpía del proceso en kJ/mol. El signo será negativo puesto que en la combustión se *libera* calor.

$$M(\text{CH}_4) = 12,00 + 1,008 \cdot 4 = 16,03 \text{ g/mol}$$

Teniendo en cuenta que $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ y que $1 \text{ MJ} = 10^6 \text{ J}$:

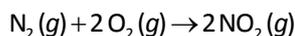
$$\frac{55,7 \cdot 10^6 \text{ J}}{10^3 \text{ g de CH}_4} \cdot \frac{16,03 \text{ g de CH}_4}{1 \text{ mol}} = 892,98 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = 893 \text{ kJ/mol}$$

Ecuación termoquímica:



47. El dióxido de nitrógeno, NO₂, es un gas que se obtiene cuando se calienta una mezcla de gases N₂ y O₂ a elevada temperatura. Para que se produzca la reacción hay que aportar 33,2 kJ por cada mol de NO₂ que se quiera obtener. Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso.

Escribimos la ecuación química ajustada:

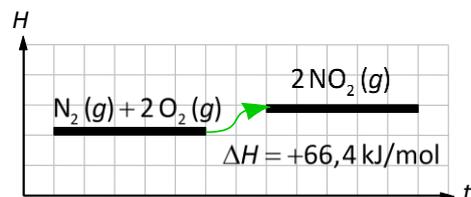


Dado que hay que aportar calor para que se produzca la reacción, la variación de entalpía será positiva.

Los coeficientes estequiométricos que se han utilizado para escribir la ecuación muestran que se forman 2 moles de NO₂. La variación de entalpía es una magnitud extensiva, para el proceso escrito,

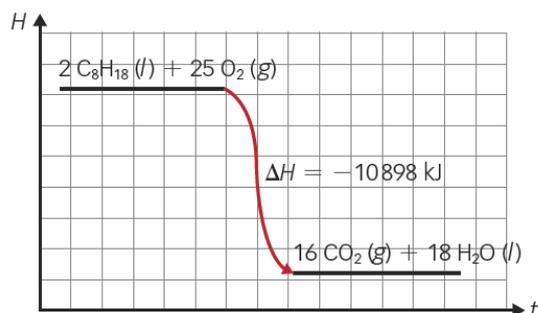
$$\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot 33,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = +66,4 \text{ kJ}$$

La ecuación termoquímica es, pues:



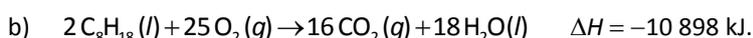
ACTIVIDADES FINALES (página 149)

48. El isoctano, C_8H_{18} , es el componente fundamental de la gasolina. Arde, por acción del oxígeno del aire, en un proceso que se puede representar por el siguiente diagrama entálpico:



- ¿Es un proceso exotérmico o endotérmico?
- Escribe su ecuación termoquímica.
- ¿Qué cantidad de energía se obtiene cada vez que se quema 1 kg de gasolina?
- ¿Cuántos litros de CO_2 , medidos a la presión de 1 atm y a $25\text{ }^\circ\text{C}$, se vierten a la atmósfera cada vez que se quema 1 kg de gasolina?

a) Se trata de un proceso exotérmico, ya que la variación de entalpía es negativa, $\Delta H < 0$.



c) La ecuación termoquímica escrita permite conocer la energía que se desprende cada vez que se queman 2 mol de isoctano. Calculamos la masa molar de esta sustancia para poder establecer el factor de conversión que nos permita conocer la energía que se obtiene cada vez que se quema 1 kg de gasolina (isooctano).

$$M(C_8H_{18}) = 12,00 \cdot 8 + 1,008 \cdot 18 = 114,144 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ kg de } C_8H_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{0,114144 \text{ kg de } C_8H_{18}} \cdot \left(\frac{-10898 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de } C_8H_{18}} \right) = -4,7737 \cdot 10^4 \text{ kJ} \approx -47700 \text{ kJ}$$

d) La ecuación termoquímica indica que se forman 16 moles de CO_2 por cada 2 moles de C_8H_{18} que se queman. La masa molar del C_8H_{18} permite conocer la cantidad, en mol, que hay en una masa de 1 kg de gasolina y la estequiometría, los moles de CO_2 que se obtienen.

$$n(C_8H_{18}) = \frac{1000 \text{ g}}{114,144 \text{ g/mol de } C_8H_{18}} = 8,761 \text{ mol de } C_8H_{18}$$

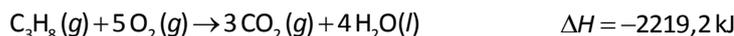
$$8,761 \text{ mol de } C_8H_{18} \cdot \frac{16 \text{ mol de } CO_2}{2 \text{ mol de } C_8H_{18}} = 70,087 \text{ mol de } CO_2$$

La ecuación de estado de los gases ideales permite calcular el volumen que ocupa el CO_2 en las condiciones que se especifican en el enunciado:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{70,087 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (25 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1712,6 \text{ L} \approx 1710 \text{ L}$$

49. La entalpía de combustión de una sustancia es la cantidad de energía que desprende cuando se quema 1 mol de la misma para obtener $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. La entalpía de combustión del gas propano, C_3H_8 , es $-2219,2 \text{ kJ/mol}$. Calcula la cantidad de calor que se puede obtener cuando se quema una bombona con 11 kg de este gas.

Escribimos la ecuación termoquímica que se cita. Ajustamos el proceso para que se queme 1 mol de propano:



La masa molar del propano nos permitirá conocer los moles que hay en los 11 kg de gas de la bombona ($11 \text{ kg} = 11 \cdot 10^3 \text{ g}$). Luego, utilizaremos el factor de conversión que deriva de la estequiometría de la ecuación termoquímica para hacer el cálculo de la energía que se puede obtener:

$$M(C_3H_8) = 12,00 \cdot 3 + 1,008 \cdot 8 = 44,064 \text{ g/mol}$$

$$\left(-2219,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44,064 \text{ g}} \cdot 11 \cdot 10^3 \text{ g} = -553994 \text{ kJ} \approx -554 \text{ MJ}$$

Cómo se calcula la variación de entalpía

50. Tomando como base el ejemplo resuelto 3 y las actividades 17 y 18, diseña una experiencia que te permita comprobar que se cumple la ley de Hess.

Para comprobar la ley de Hess, debemos conseguir un mismo proceso de dos maneras diferentes.

En la actividad 18 se mide el calor desprendido cuando 2 g de NaOH (s) se añaden a 100 mL de HCl (aq) 0,5 M. En este proceso, el hidróxido de sodio primero se disuelve en agua, $\text{NaOH (s)} \rightarrow \text{NaOH (aq)}$, y luego se neutraliza, $\text{NaOH (aq)} + \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$. Intervienen 0,05 mol de NaOH y de HCl.

En la actividad 17 se mide el calor desprendido cuando 2 g de hidróxido de sodio se disuelven en agua, $\text{NaOH (s)} \rightarrow \text{NaOH (aq)}$.

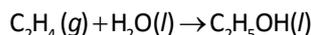
En el ejemplo resuelto 3 se mide el calor que se desprende cuando 100 mL de NaOH 0,5 M se mezclan con 50 mL de HCl 1 M. En el proceso se produce la neutralización de ambas sustancias iniciado cuando las dos sustancias ya estaban disueltas. Intervienen 0,5 mol de NaOH y HCl.

El proceso descrito en la actividad 18 es equivalente a sumar los dos procesos descritos en la actividad 17 y en el ejemplo resuelto 3.

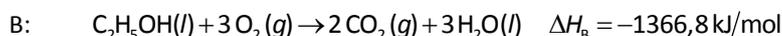
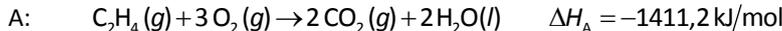
De acuerdo con la ley de Hess, la variación de entalpía del proceso descrito en la actividad 18 debe coincidir con la suma de la variación de entalpía de los otros dos. En este caso, también se puede hacer la comprobación sumando directamente los calores liberados en cada proceso, puesto que en todos los casos interviene la misma cantidad en mol de las sustancias.

51. Uno de los métodos que permiten obtener etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$, en el laboratorio consiste en hacer reaccionar el gas eteno, $\text{C}_2\text{H}_4 (g)$, con agua. Calcula la variación de entalpía de esta reacción sabiendo que la entalpía de combustión del eteno es $-1411,2 \text{ kJ/mol}$ y la del etanol es $-1366,8 \text{ kJ/mol}$.

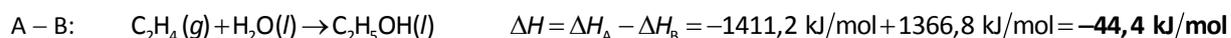
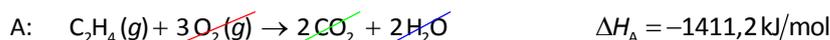
La ecuación de la reacción cuya entalpía queremos determinar es:



Y las ecuaciones de combustión de eteno y etanol son:



Haciendo uso de la ley de Hess, combinaremos las ecuaciones A y B hasta obtener la que buscamos. Los coeficientes estequiométricos de C_2H_4 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en los procesos A y B coinciden con los que aparecen en el proceso final, pero $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aparece como producto, por ello tendremos que invertir la ecuación termoquímica B, incluyendo su ΔH_B .



52. Controlando las condiciones de reacción, se puede obtener gas H_2 combinando metano con oxígeno. La ecuación química del proceso es:



Utilizando los datos de las entalpías de formación de las sustancias, calcula la variación de entalpía del proceso. Datos: $H_f^\circ [\text{CH}_4 (g)] = -74,8 \text{ kJ/mol}$; $H_f^\circ [\text{CO (g)}] = -110,5 \text{ kJ/mol}$.

Se puede obtener la variación de entalpía de una reacción, a partir de las entalpías de formación de las sustancias:

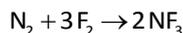
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = \{2 \cdot H_f^\circ [\text{CO (g)}] + 4 \cdot H_f^\circ [\text{H}_2 (g)]\} - \{2 \cdot H_f^\circ [\text{CH}_4 (g)] + H_f^\circ [\text{O}_2 (g)]\}$$

La entalpía estándar de formación de las sustancias elementales es nula. Sustituimos los otros datos indicados en el enunciado:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left[2 \text{ mol} \cdot \left(-110,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 4 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[2 \text{ mol} \cdot \left(-74,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = -71,4 \text{ kJ}$$

- 53.** A temperatura ambiente, el trifluoruro de nitrógeno es un gas muy tóxico. Se utiliza para trabajos de microelectrónica. Calcula la entalpía de formación del trifluoruro de nitrógeno a partir de las entalpías de enlace que se citan. Datos de entalpías medias de enlace: $H^{\circ}[\text{F-F}] = 158 \text{ kJ/mol}$, $H^{\circ}[\text{N=N}] = 944 \text{ kJ/mol}$, $H^{\circ}[\text{N-F}] = 283 \text{ kJ/mol}$.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



Desde el punto de vista de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces nuevos}}$$

Analizamos los enlaces que se rompen y los que se forman en el proceso:

N_2	3F_2	\rightarrow	2NF_3
$\text{N}\equiv\text{N}$	$3 (\text{F-F})$		$2 (3 \text{N-F})$

En el proceso se rompen: un enlace triple ($\text{N}\equiv\text{N}$) en el N_2 , tres enlaces simples (F-F) en el F_2 . Se forman seis enlaces simples (N-F) en el NF_3 .

$$\Delta H_{\text{reac}} = [H^{\circ}(\text{N}\equiv\text{N}) + 3 \cdot H^{\circ}(\text{F-F})] - 6 \cdot H^{\circ}(\text{N-F})$$

Sustituimos las entalpías de enlace a partir de los datos del enunciado:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left[1 \text{ mol} \cdot 944 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3 \text{ mol} \cdot 158 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - 6 \text{ mol} \cdot 283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -280 \text{ kJ}$$

La reacción que hemos usado produce 2 mol de trifluoruro de nitrógeno. Queremos conocer la entalpía de formación del trifluoruro de nitrógeno referida a un solo mol:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}}{n} = \frac{-280 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -140 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El valor teórico es $-131,1 \text{ kJ}$.

Espontaneidad de los procesos

- 54.** Explica por qué las entalpías de formación estándar de algunas sustancias son positivas y otras negativas mientras que las entropías estándar de todas las sustancias son positivas.

La entalpía de formación de una sustancia es la energía que se libera cuando se forma 1 mol de esa sustancia a partir de las sustancias simples formadas por los elementos que la integran, en su estado termodinámico más estable. Dependiendo de que un compuesto sea más estable o no que esas sustancias simples, la entalpía de la sustancia podrá ser positiva o negativa.

La entropía de una sustancia es una medida del desorden de las partículas. La entropía de una sustancia es cero a 0 K, porque a esa temperatura el movimiento de sus partículas es nulo. A cualquier otra temperatura, una sustancia tiene una entropía mayor, por eso las entropías de todas las sustancias son positivas.

- 55.** Predice el signo de la variación de entropía de los siguientes procesos. Luego utiliza los datos y calcúlalos. ¿Se confirman tus predicciones?

- $3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}_3 (\text{g})$
- $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- $\text{I}_2 (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$

Datos en la tabla 5.3.

- Cuando los reactivos se transforman en productos, disminuye el número de partículas gaseosas. Variación de entropía negativa.

Confirmación numérica:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 2 \cdot S[\text{O}_3(g)] - 3 \cdot S[\text{O}_2(g)]$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 238,9 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} - 3 \cancel{\text{mol}} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} = -137,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

- b) Cuando los reactivos se transforman en productos, no varía el número de partículas en fase gas. Variación de entropía pequeña.

Confirmación numérica:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = \{S[\text{SO}_2(g)] + S[\text{H}_2\text{O}(g)]\} - \{S[\text{SO}_3(g)] + S[\text{H}_2(g)]\}$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left(1 \cancel{\text{mol}} \cdot 248,2 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 188,8 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} \right) - \left(1 \cancel{\text{mol}} \cdot 256,8 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 130,7 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} \right) = 49,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

- c) Cuando los reactivos se transforman en productos, aumenta el número de partículas en fase gas. Variación de entropía positiva.

Confirmación numérica:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 2 \cdot S[\text{HI}(g)] - \{S[\text{I}_2(s)] + S[\text{H}_2(g)]\}$$

Sustituimos los datos de la tabla 5.3 y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 206,6 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} - \left(1 \cancel{\text{mol}} \cdot 116,1 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 130,7 \frac{\text{J}}{\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}} \right) = 166,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

ACTIVIDADES FINALES (página 150)

56. Razona si un proceso endotérmico puede ser espontáneo en alguna circunstancia.

Un proceso es espontáneo si da lugar a una variación de energía libre de Gibbs negativa, es decir, $\Delta G < 0$.

Se puede calcular el valor de ΔG de un proceso a partir de la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Para un proceso endotérmico, $\Delta H > 0$. Con todo, ΔG puede ser menor que cero si $\Delta S > 0$ y la temperatura es suficientemente alta para que el término $T \cdot \Delta S$ supere el valor de ΔH .

En resumen, un proceso endotérmico puede ser espontáneo si la entropía del sistema aumenta y se produce a una temperatura suficientemente alta.

57. Explica si un proceso que implique una disminución de la entropía del sistema puede ser espontáneo en alguna circunstancia.

Un proceso es espontáneo si da lugar a una variación de energía libre de Gibbs negativa, es decir, $\Delta G < 0$.

Se puede calcular el valor de ΔG de un proceso a partir de la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

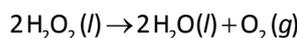
Como la temperatura absoluta T es siempre un número positivo, el término $-T \cdot \Delta S$, tendrá un valor positivo si $\Delta S < 0$. Cuando esto sucede, ΔG solo será negativo si $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y con un valor suficientemente elevado como para que compense el término $-T \cdot \Delta S$.

En resumen, un proceso que implique una disminución de la entropía del sistema solo será espontáneo si es exotérmico ($\Delta H < 0$), y su temperatura es suficientemente baja para hacer el término $-T \cdot \Delta S$ compensable.

58. Teniendo en cuenta los datos de la tabla, determina si el agua oxigenada se descompone espontáneamente en agua y oxígeno a 50 °C.

Escribimos la ecuación química de la descomposición del agua oxigenada:

	H ₂ O ₂ (l)	H ₂ O (l)	O ₂ (g)
H _f (kJ/mol)	-187,8	-285,8	0
S [J/(K · mol)]	109,6	69,9	205,1



La espontaneidad de un proceso viene dada por su variación de energía libre de Gibbs. Es espontáneo si $\Delta G < 0$.
Calcularemos el valor de ΔG del proceso a partir de la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

En primer lugar debemos determinar ΔH y ΔS del proceso.

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = \{2 \cdot H_f[\text{H}_2\text{O}(l)] + H_f[\text{O}_2(g)]\} - \{2 \cdot H_f[\text{H}_2\text{O}_2(l)]\}$$

Sustituimos los datos disponibles:

$$\Delta H = \left[2 \text{ mol} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 1 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[2 \text{ mol} \cdot \left(-187,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = -196,2 \text{ kJ}$$

Calculamos también la entropía como:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = \{2 \cdot S[\text{H}_2\text{O}(l)] + S[\text{O}_2(g)]\} - \{2 \cdot S[\text{H}_2\text{O}_2(l)]\}$$

Sustituimos los datos y obtenemos el resultado:

$$\Delta S = \left[2 \text{ mol} \cdot 69,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] - \left[2 \text{ mol} \cdot 109,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 125,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Determinamos la espontaneidad a $50 \text{ }^\circ\text{C} = (50 + 273) \text{ K} = 323 \text{ K}$.

$$\Delta G_{323\text{K}} = \Delta H - T \cdot \Delta S = -196,2 \text{ kJ} - 323 \text{ K} \cdot \left(125,7 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) = -236,8 \text{ kJ}$$

El **proceso es espontáneo** a la temperatura pedida $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nota: El proceso es exotérmico y su variación de entropía es positivo, por tanto será, espontáneo a cualquier temperatura.

Reacciones de combustión

59. Imagínate que eres el alcalde de tu ciudad. Propón las tres medidas que consideres más importantes para lograr un consumo eficiente de la energía. Elige acciones que sea posible llevarlas a cabo de manera razonable.

- Dar ayudas para cambiar las calderas de calefacción y agua caliente comunitaria que sean poco eficientes por otras más modernas y de menor consumo energético.
- Crear una oficina que estudie de forma gratuita cómo mejorar la eficiencia energética de las viviendas. Así, los vecinos sabrán si es más adecuado cambiar las ventanas, aislar las fachadas, el tejado, etc.
- Establecer en la ciudad amplias zonas peatonales en las que solo se comparta la vía con el transporte público.
- Facilitar los desplazamientos en bicicleta.
- Utilizar paneles solares para que funcionen los semáforos, los parquímetros, etc.
- Utilizar bombillas de bajo consumo o de led en los sistemas de iluminación, semáforos, paneles, etc.
- Hacer campañas publicitarias que motiven a los vecinos a no derrochar agua caliente, calefacción, etc.

60. Busca información y elabora una presentación multimedia que muestre:

- Las cantidades disponibles de los distintos combustibles.
- Las ventajas que comprende su utilización.
- Las dificultades asociadas a su empleo.

Respuesta libre.

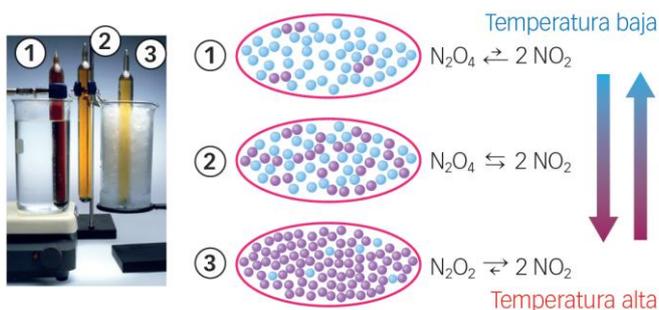
Se debe insistir en que utilicen fuentes de información solventes, como organismos oficiales o internacionales. Si es posible, contrastar lo obtenido con la información de otras fuentes menos objetivas.

Se debe cuidar la forma en que se realiza la presentación. En la medida de lo posible, se deben utilizar gráficos o esquemas que faciliten la lectura.

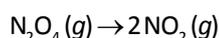
Ampliación (página 150)

61. En determinadas condiciones, el tetraóxido de dinitrógeno se descompone dando dióxido de nitrógeno. Determina hasta qué temperatura podemos guardar tetraóxido de dinitrógeno sin riesgo de que se descomponga.

Datos: $H_f^0[\text{N}_2\text{O}_4(g)] = 9,2 \text{ kJ/mol}$,
 $H_f^0[\text{NO}_2(g)] = 33,1 \text{ kJ/mol}$,
 $S^0[\text{N}_2\text{O}_4(g)] = 304,3 \text{ kJ/(K}\cdot\text{mol)}$,
 $S^0[\text{NO}_2(g)] = 240,1 \text{ kJ/(K}\cdot\text{mol)}$.



Escribimos la ecuación química de la reacción de descomposición del tetraóxido de dinitrógeno y analizamos las condiciones de espontaneidad:



La espontaneidad de un proceso viene dada por su variación de energía libre de Gibbs. Es espontáneo si $\Delta G < 0$.

Calcularemos el valor de ΔG del proceso a partir de la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

En primer lugar debemos determinar ΔH y ΔS para este proceso en particular.

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = 2 \cdot H_f^0[\text{NO}_2(g)] - H_f^0[\text{N}_2\text{O}_4(g)]$$

Sustituimos los datos disponibles:

$$\Delta H^0 = 2 \text{ mol} \cdot 33,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ mol} \cdot 9,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 57,2 \text{ kJ}$$

Calculamos también la entropía como:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 2 \cdot S^0[\text{NO}_2(g)] - S^0[\text{N}_2\text{O}_4(g)]$$

Sustituimos los datos y obtenemos el resultado:

$$\Delta S^0 = 2 \text{ mol} \cdot 240,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 1 \text{ mol} \cdot 304,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 175,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

El proceso es endotérmico y provoca un aumento de entropía. En consecuencia, puede ser espontáneo a temperaturas suficientemente altas para que el término entrópico compense al término entálpico. El límite es aquel valor de la temperatura para el que $\Delta G = 0$.

Calcularemos la temperatura, T , de la expresión. Sustituimos los valores hallados en esta última expresión que permite calcular el valor de T . Ojo con las unidades:

$$0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{57,2 \cdot 10^3 \text{ J}}{175,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}} = 325 \text{ K}$$

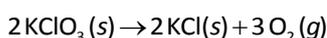
La descomposición del N_2O_4 se produce de forma espontánea por encima de $325 \text{ K} = (54 + 273) \text{ K} = 54 \text{ }^\circ\text{C}$. Podemos guardarlo sin riesgo de que se descomponga a temperaturas inferiores a ese valor.

62. Cuando se calienta, el $\text{KClO}_3(s)$ se descompone en $\text{KCl}(s)$ y gas oxígeno. Determina:

- La variación de entalpía de la reacción indicando si es exotérmica o endotérmica.
- El signo de la variación de entropía.
- Si la reacción va a ser o no espontánea siempre o en algún caso.

Datos: $H_f^0[\text{KClO}_3(s)] = -398 \text{ kJ/mol}$, $H_f^0[\text{KCl}(s)] = -437 \text{ kJ/mol}$.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



a) Calculamos la variación de entalpía:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = \{2 \cdot H_f^0[\text{KCl}(s)] + 3 \cdot H_f^0[\text{O}_2(g)]\} - 2 \cdot H_f^0[\text{KClO}_3(s)]$$

Sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left[2 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-437 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} \right) + 3 \cancel{\text{mol}} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} \right] - 2 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-398 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} \right) = -78 \text{ kJ}$$

Si ponemos en referencia a los dos moles de clorato de potasio que se descomponen:

$$\Delta H^0 = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^0}{n} = \frac{-78 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -39 \text{ kJ}$$

El proceso es exotérmico, puesto que $\Delta H < 0$.

- b) En el proceso aumenta el número de partículas en fase gas, por tanto, $\Delta S > 0$.
- c) Un proceso es espontáneo si $\Delta G < 0$. Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, y el proceso presenta $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, es espontáneo a cualquier temperatura.

63. Determina la variación de entropía que experimentan 100 g de agua en fase gas, a 100 °C, cuando se convierten en líquido a 100 °C. Compara el resultado con la variación de entropía que experimentan 100 g de agua en fase líquida, a 0 °C, cuando se convierten en hielo a 0 °C. Trata de encontrar una explicación a la diferencia entre ambos valores. Datos: $L_{\text{vap., agua}} = 2248,8 \text{ kJ/kg}$; $L_{\text{f, agua}} = 334,4 \text{ kJ/kg}$.

En cualquier proceso la variación de entropía es, por definición, comparar la cantidad de calor intercambiado con la temperatura:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Se puede calcular fácilmente la variación de entropía de los procesos que se citan en el enunciado porque, en cada uno, la temperatura permanece constante.

- Cálculo de la variación de entropía en el proceso de condensación del agua:

$$\Delta S_{\text{condensación}} = \frac{Q_c}{T_c} = \frac{m \cdot (-L_{\text{vap., agua}})}{T_c}$$

La condensación del agua es un proceso exotérmico, de ahí el signo negativo del calor latente que empleamos. Sustituimos los valores en las unidades adecuadas y calculamos:

$$\Delta S_{\text{condensación}} = \frac{0,1 \cancel{\text{ kg}} \cdot \left(-2248,8 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ kg}}} \right)}{(100 + 273) \text{ K}} = -602,9 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

- Cálculo de la variación de entropía en el proceso de solidificación del agua:

$$\Delta S_{\text{solidificación}} = \frac{Q_s}{T_s} = \frac{m \cdot (-L_{\text{f, agua}})}{T_s}$$

La solidificación del agua es un proceso exotérmico, de ahí el signo negativo del calor latente que empleamos. Sustituimos los valores en las unidades adecuadas y calculamos:

$$\Delta S_{\text{condensación}} = \frac{0,1 \cancel{\text{ kg}} \cdot \left(-334,4 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ kg}}} \right)}{(0 + 273) \text{ K}} = -122,5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

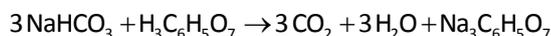
Representa una mayor variación de entropía el cambio de estado gas a líquido. En fase gas, las moléculas se mueven con total libertad y el desorden del sistema es mucho mayor que en fase líquida.

Aunque también es mayor la entropía del sistema en fase líquida que en fase sólida, la diferencia entre ambos no es tan notoria, pues en ambos casos existen fuerzas de unión entre sus partículas.

QUÍMICA EN TU VIDA (página 152)
INTERPRETA

- 1. Escribe la reacción química ajustada del hidrogenocarbonato de sodio con el ácido cítrico para dar dióxido de carbono, agua y citrato de trisodio.**

La ecuación química de la reacción entre el ácido cítrico y el hidrogenocarbonato de sodio es:



- 2. Calcula la temperatura umbral por debajo de la cual la reacción anterior deja de ser espontánea.**

Un proceso es espontáneo si $\Delta G < 0$. La variación de energía libre de Gibbs para el proceso se puede calcular mediante la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Si el proceso presenta $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, su espontaneidad depende de la temperatura. El proceso puede ser espontáneo a temperaturas por encima de una dada. Calculamos el valor límite determinando el valor de T que hace que $\Delta G = 0$.

Sustituimos los valores expresándolos en las unidades adecuadas. Suponemos que los valores se refieren a la reacción ajustada para 1 mol de ácido cítrico:

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{78,8 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{902 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 87,4 \text{ K} = -185,6^\circ \text{C}$$

- 3. Con 3 g de NaHCO_3 y zumo de limón en exceso, ¿cuántos gramos de CO_2 se producen? ¿Qué volumen ocupa a los 180°C del horno suponiendo 1 atm de presión?**

La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de NaHCO_3 que reacciona, se obtiene 1 mol de CO_2 . Calculamos los moles de NaHCO_3 que reaccionan haciendo uso de las masas molares:

$$M(\text{NaHCO}_3) = 23,00 + 1,008 + 12,00 + 16,00 \cdot 3 = 84,01 \text{ g/mol}; \quad M(\text{CO}_2) = 12,00 + 16,00 \cdot 2 = 44,00 \text{ g/mol}$$

$$3 \text{ g de NaHCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de NaHCO}_3}{84,01 \text{ g de NaHCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{1 \text{ mol de NaHCO}_3} = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol de CO}_2 \cdot \frac{44,00 \text{ g de CO}_2}{1 \text{ mol de CO}_2} = \mathbf{1,57 \text{ g de CO}_2}$$

El CO_2 es un gas ideal. Calculamos el volumen que ocupa en las condiciones del enunciado utilizando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{3,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (180 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{1,33 \text{ L}}$$

REFLEXIONA

- 4. El recipiente que introduzcamos en el horno, ¿debe ser de mayor volumen que la masa? Justifica tu respuesta.**

La cantidad de CO_2 que se produce durante el horneado hace que la masa ocupe mayor volumen, por eso se procura que el recipiente sea de mayor tamaño que la masa.

- 5. ¿Por qué disminuye el tamaño de la masa después de sacarla del horno?**

Cuando se saca la masa del horno disminuye su temperatura. Esto hace que el gas que ocupaba las burbujas disminuya el volumen y si la estructura de la masa no es suficientemente rígida, toda la masa también disminuye su volumen.

- 6. Esta reacción, además de usarse en la cocina, se emplea en las sales efervescentes de baño. También hay otras reacciones similares que producen CO_2 . ¿Sirven todas estas reacciones para esponjar la masa en repostería?**

Cualquier carbonato o hidrogenocarbonato producirá burbujas de CO_2 cuando se ponga en contacto con un ácido. En las efervescentes sales de baño, esto es lo único que interesa, pero en repostería, la sal resultante de la reacción va a formar parte de la masa que ingerimos. Hay que cuidar de que ni el anión ni el catión de la sal produzcan efectos nocivos en nuestro organismo, como sucede si la sal que se forma es citrato de sodio.

