

## Capítulo 4: Termoquímica

### ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

---

1\*. Razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas, referidas a la energía interna de un sistema:

- Su variación en el transcurso de una transformación depende del camino seguido en dicha transformación.
- Es igual al calor máximo que puede dar el sistema.
- Corresponde a la energía potencial de las moléculas del sistema.
- Sólo podemos conocer su variación en el transcurso de un proceso y nunca su valor absoluto.

*Solución*

a) *Falsa*, la energía interna,  $U$ , de un sistema es una función de estado. Su variación,  $\Delta U$ , sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido durante la transformación.

b) *Falsa*, sólo si el proceso se realiza a volumen constante la variación de energía interna del sistema que participa en el mismo es igual al calor que se absorbe o se desprende en dicho proceso.

c) *Falsa*, la energía interna de un sistema se corresponde con la energía total (cinética + potencial) de todas las partículas que lo constituyen.

c) *Verdadera*.

2\*. a) Determina la cantidad de calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 3 kg de carbonato de calcio.

b) ¿Qué cantidad de carbonato de calcio se deberá utilizar para producir 7 kg de óxido de calcio si el rendimiento es del 90 %?

*Solución*

a) La reacción de descomposición del carbonato de calcio es:



Para calcular la variación de entalpía de la reacción necesitamos conocer las entalpías de formación estándar de las sustancias que participan en la reacción, que se encuentran en la Tabla 1:

$$\Delta H^\circ_f[\text{CaCO}_3(\text{s})] = -1206,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f[\text{CaO}(\text{s})] = -635,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

La variación de entalpía estándar de la reacción se calcula:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta H^\circ_f (\text{productos}) - \sum n_r \Delta H^\circ_f (\text{reactivos}) = \Delta H^\circ_f(\text{CaO}) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) - \Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 1 \text{ mol} (-635,6 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} (-393,5 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol} (-1206,9 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -635,6 \text{ kJ} - 393,5 \text{ kJ} + 1206,9 \text{ kJ} = 177,8 \text{ kJ}$$

Ésta es la energía que es necesario suministrar para la descomposición de 1 mol de carbonato de calcio a presión constante. Para calcular la energía necesaria para descomponer 3 kg de carbonato de calcio procederemos del siguiente modo:

La cantidad de sustancia de carbonato de calcio contenida en 3000 g de esta sustancia, como  $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$ , será:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3000 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 30 \text{ mol de CaCO}_3$$

Y el calor que hay que suministrar:

$$\Delta H^\circ = 177,8 \text{ kJ/mol} \cdot 30 \text{ mol} = 5334 \text{ kJ}$$

b) Para calcular la masa de carbonato de calcio necesaria para obtener 7 kg = 7000 g de óxido de calcio:

Como el rendimiento es del 90 % la cantidad teórica de óxido de calcio que deberíamos haber obtenido es:

$$R = \frac{\text{cantidad obtenida}}{\text{cantidad teórica}} \cdot 100$$

$$\text{Cantidad teórica} = (7000 \text{ g}/90) \cdot 100 = 7777,8 \text{ g de CaO}$$

La cantidad de sustancia de óxido de calcio contenida en 7777,8 g de esta sustancia, será: (siendo la masa molar del CaO:  $M(\text{CaO}) = 56 \text{ g/mol}$ )

$$n = \frac{m}{M} = \frac{7777,8 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 138,9 \text{ mol de CaO}$$

Estableciendo la proporción estequiométrica:

$$\frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaO}} = \frac{x}{138,9 \text{ mol CaO}}; \quad x = 138,9 \text{ mol de CaCO}_3$$

La masa de  $\text{CaCO}_3$  que se deberá utilizar será:

$$m = n \cdot M = 138,9 \text{ mol} \cdot 100 \text{ g/mol} = 13890 \text{ g de CaCO}_3$$

**3\*. Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:**



**Calcula:**

**a) La energía desprendida para la producción de 100 kg de cloruro de hidrógeno.**

**b) La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son, respectivamente, 435 kJ/mol y 243 kJ/mol.**

*Solución*

a) Se calcula en primer lugar la cantidad de sustancia de cloruro de hidrógeno que hay en 100 kg de HCl:

$$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100000 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} = 2739,7 \text{ mol de HCl}$$

y teniendo en cuenta que por cada dos moles de HCl formados se desprenden -184,4 kJ, la energía desprendida para la formación de 2739,7 moles la calculamos mediante la proporción:

$$\frac{-184,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol HCl}} = \frac{x}{2739,7 \text{ mol HCl}}; \quad x = 252600 \text{ kJ}; \quad Q = 252600 \text{ kJ}$$

b) Teniendo en cuenta que la entalpía de reacción se puede obtener, de forma aproximada, como la diferencia entre las energías de los enlaces rotos y los enlaces formados:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \Sigma(\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma(\text{energía de enlaces formados})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \Delta H^{\circ}(\text{H-H}) + \Delta H^{\circ}(\text{Cl-Cl}) - 2 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{H-Cl}), \text{ y despejando } \Delta H^{\circ}(\text{H-Cl}):$$

$$2 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{H-Cl}) = \Delta H^{\circ}(\text{H-H}) + \Delta H^{\circ}(\text{Cl-Cl}) - \Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = 435 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ} - (-184,4 \text{ kJ}) = 862,4 \text{ kJ}$$

Luego:

$$\Delta H^{\circ}(\text{H-Cl}) = 862,4 \text{ kJ}/2 \text{ mol} = 431,2 \text{ kJ/mol}$$

#### 4\*. El metanol líquido, CH<sub>3</sub>OH puede ser un futuro combustible para los vehículos motorizados.

a) Escribe la reacción de combustión del metanol.

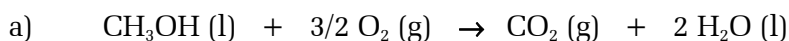
b) Calcula la variación de entalpía estándar a 25 °C del proceso de combustión.

c) Calcula la energía liberada, en condiciones estándar a 25 °C, asociada a la combustión de 1 L de metanol.

d) Razona si la variación de entropía, en condiciones estándar a 25 °C, asociada a la combustión del metanol será positiva o negativa.

Datos: entalpías estándar de formación a 25 °C en kJ/mol: metanol (l): -238,7; dióxido de carbono (g): -393,5; agua (l): -285,6. Densidad metanol (l) a 25 °C: 0,8 g/mL.

*Solución*



b) Para calcular la variación de entalpía estándar de combustión del metanol, aplicamos la ecuación:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}} = \Sigma n_{\text{p}} \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{productos}) - \Sigma n_{\text{r}} \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{reactivos})$$

Si sustituimos los valores dados, y dado que, por definición,  $\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{O}_2) = 0$ , resulta:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}}(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}}(\text{CH}_3\text{OH}) = -393,5 + 2(-285,6) - (-238,7) = -726 \text{ kJ}$$

Que la podemos expresar como:  $\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}}(\text{CH}_3\text{OH}) = -726 \text{ kJ/mol}$

c) La masa de 1 L de metanol es:

$$m = d \cdot V = 0,8 \text{ g/mL} \cdot 1000 \text{ mL} = 800 \text{ g}$$

Teniendo en cuenta que la masa molar del metanol es  $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g/mol}$ , la cantidad de sustancia que hay en los 800 g de metanol será:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{800 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 25 \text{ mol de CH}_3\text{OH}$$

La energía liberada en la combustión se obtiene a partir de la proporción:

$$\frac{-726 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = \frac{Q}{25 \text{ mol CH}_3\text{OH}}; Q = -18150 \text{ kJ}$$

d) La entropía es una medida del desorden del sistema, y esta puede aumentar o disminuir. En general, en una reacción en la que se origina un aumento en el número de moles de gas va acompañada de un aumento de la entropía. En la reacción de combustión del metanol disminuye el número de moles gaseosos que pasan de 1,5 mol a 1 mol, luego la entropía disminuye. El signo de la variación de entropía será negativo.

5\*. Dada la reacción:  $\text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g})$ ;  $\Delta H = 43 \text{ kJ}$ ;  $\Delta S = 80 \text{ J/K}$

a) Justifica el signo positivo de la entropía.

b) Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura, ¿será espontánea la reacción a 27 °C?

*Solución*

a) El desorden y por lo tanto la entropía en una reacción, aumenta cuando se origina un aumento en el número de moles de gas. En este caso, en los productos hay 1,5 moles y en los reactivos solo un mol. Luego la entropía aumenta y el signo de  $\Delta S$  es positivo.

b) Una reacción es espontánea cuando  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$  y en este caso vale:

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 43 \text{ kJ} - (273 + 27) \text{ K} \cdot 80 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} = 19 \text{ kJ} > 0$ , luego la reacción no es espontánea a 27 °C.

6\*. a) Enuncia el primer principio de la termodinámica.

b) Razona si cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna.

c) Justifica cómo varía la entropía en la reacción:  $2 \text{KClO}_4 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{KClO}_3 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$ .

*Solución*

a) El primer principio de la termodinámica puede enunciarse en la forma:

La variación de la energía interna de un sistema es igual a la suma del calor desprendido o absorbido por dicho sistema,  $Q$ , y el trabajo realizado por o sobre el sistema,  $W$ .

Su expresión matemática es:

$$\Delta U = Q + W$$

b) Según el primer principio:  $\Delta U = Q + W = Q - p\Delta V$ , y puesto que:

$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}} > 0$ , el término  $-p\Delta V < 0$ , luego el sistema disminuye su energía interna.

c) Al aumentar el número de moles de gas que se origina en la reacción aumenta el desorden y por lo tanto la entropía (de cero moles de gases en los reactivos se pasa a un mol de gas en los productos).

7\*. Razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

a) Una reacción endotérmica puede ser espontánea.

b) Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante son iguales en algunos procesos químicos.

c) La entalpía no es una función de estado.

d) Si un sistema realiza un trabajo se produce un aumento de su energía interna.

e) Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

*Solución*

a) *Cierta*. La espontaneidad de una reacción viene dada por la variación de la energía libre de Gibbs.

La variación de la energía libre de un sistema se obtiene a partir de la expresión:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , que consta de dos términos el término entálpico ( $\Delta H$ ), y el término entrópico ( $T\Delta S$ ). En una reacción endotérmica  $\Delta H > 0$ , pero si aumenta la entropía, de forma que:

$$\Delta H < T\Delta S$$

Entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción será espontánea.

b) *Cierta*. Se cumple cuando no existe trabajo termodinámico; esto sucede cuando en la reacción sólo intervienen sustancias en estado líquido y gaseoso, o bien, si tenemos gases no hay variación en el número de moles de sustancias gaseosas entre los reactivos y productos.

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

donde:  $\Delta n = n^\circ$  moles de productos gaseosos –  $n^\circ$  de moles de reactivos gaseosos

Cuando  $\Delta n = 0$ , no hay variación en el número de moles de sustancias gaseosas que intervienen en la reacción, y:

$$\Delta H = \Delta U$$

c) *Falsa*. La entalpía es una función de estado, sólo depende del estado en el que se encuentre el sistema. Su valor viene dado por:  $H = U + pV$ .

d) *Falsa*. Si un sistema realiza un trabajo sobre el exterior ( $-W$ ) la energía interna del sistema disminuye  $\Delta U < 0$ .

e) *Cierta*. La variación de la energía libre de un sistema se obtiene a partir de la expresión:

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

$\Delta H < 0$ , si además  $\Delta S > 0$ , como  $T$  es la temperatura absoluta:  $T\Delta S > 0$ , entonces:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , siempre, y la reacción será espontánea a cualquier temperatura.