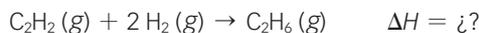


LEY DE HESS

La entalpía de combustión del acetileno, $C_2H_2(g)$, es -1300 kJ/mol y la entalpía de combustión del etano, $C_2H_6(g)$, es -1560 kJ . Con estos datos y la entalpía de formación del agua líquida, determina la entalpía de hidrogenación del acetileno a etano. Dato: $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ}$

En primer lugar, escribimos el proceso cuya variación de entalpía queremos conocer.



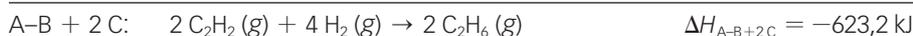
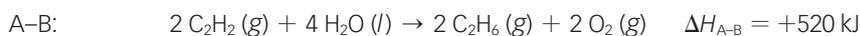
Escribimos los procesos cuya variación de entalpía conocemos y los identificamos con una letra:



El proceso A incluye el C_2H_2 en los reactivos, como buscamos. El proceso B incluye el C_2H_6 en los reactivos, mientras que en el proceso que buscamos aparece en los productos. Sumamos el proceso A con el opuesto de B. Hay que tener en cuenta que al cambiar de sentido el proceso, la variación de entalpía cambia de signo:



Si combinamos A-B con el doble del proceso de formación del agua, obtendremos el proceso cuya variación de entalpía buscamos. Ten presente que si una reacción se multiplica por un factor, su entalpía se multiplica por el mismo factor:



Hemos obtenido la variación de entalpía de la hidrogenación de 2 mol de C_2H_2 . Para un solo mol:



ACTIVIDADES

- 1** El estaño es un metal que arde en presencia de oxígeno. La entalpía de combustión del estaño para dar $SnO_2(s)$ es $-580,27 \text{ kJ/mol}$. Por su parte, el monóxido de estaño (sólido) también sufre una combustión cuya entalpía es $-294,56 \text{ kJ/mol}$. A partir de estos datos, determina la entalpía estándar de formación del $SnO(s)$.

Solución: $-285,71 \text{ kJ/mol}$

- 2** El acetileno, C_2H_2 , arde en presencia de oxígeno, su entalpía de combustión es -1300 kJ/mol . Con este dato, y las entalpías de formación que se indican, determina la entalpía estándar de formación del acetileno.

Dato: $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ}$; $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393,5 \text{ kJ}$.

Solución: $+227,2 \text{ kJ/mol}$

- 3** Según la ecuación termoquímica:



$$\Delta H = -1123,6 \text{ kJ}$$

Calcula la entalpía estándar de formación del sulfuro de hidrógeno. Datos: $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ SO_2(g) = -296,8 \text{ kJ/mol}$.

Solución: $-20,8 \text{ kJ/mol}$

- 4** En el proceso de hidrogenación del acetileno transforma su triple enlace un enlace simple. Calcula la entalpía de hidrogenación.

ΔH_{enlace}	$C \equiv C$	$C - C$	$C - H$	$H - H$
kJ/mol	837	348	412	436

Solución: -287 kJ/mol

ESPONTANEIDAD

Con frecuencia vemos que la plata se oxida en contacto con el aire dando óxido de plata. La entalpía estándar de formación de $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ es $-31,1 \text{ kJ/mol}$. Teniendo en cuenta este dato y el valor de las entropías estándar que se indican, determina:

- a) Si la plata se oxida de forma espontánea a 25°C .
 b) La temperatura a partir de la cual se oxida la plata de forma espontánea.

S° a 25°C	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$
$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$	42,6	205,1	121,3

La ecuación química de la oxidación de la plata es: $4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$.

La espontaneidad de un proceso viene dada por la expresión: $\Delta G_{\text{reacción}}^0 = \Delta H_{\text{reacción}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{reacción}}^0$. El proceso será espontáneo si $\Delta G_{\text{reacción}}^0 < 0$.

El $\Delta H_{\text{reacción}}^0$ es el doble de la entalpía de formación del $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$: $\Delta H_{\text{reacción}}^0 = 2 \text{ mol} \cdot \left(-31,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -62,2 \text{ kJ} = -62,2 \cdot 10^3 \text{ J}$.

Calculamos $\Delta S_{\text{reacción}}^0$: $\Delta S_{\text{reacción}}^0 = \sum S_{\text{productos}}^0 - \sum S_{\text{reactivos}}^0$.

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos $\Delta S_{\text{reacción}}^0 = 2 \cdot S^\circ[\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})] - \{4 \cdot S^\circ[\text{Ag}(\text{s})] + S^\circ[\text{O}_2(\text{g})]\}$:

$$\Delta S_{\text{reacción}}^0 = \left(2 \text{ mol} \cdot 121,3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right) - \left(4 \text{ mol} \cdot 42,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right) = -132,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

- a) Calculamos $\Delta G_{\text{reacción}}^0$ a 25°C . Utilizamos las unidades adecuadas para que el resultado sea coherente:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = -62,2 \cdot 10^3 \text{ J} - (25 + 273,15) \text{ K} \cdot (-132,9) \frac{\text{J}}{\text{K}} = -22,6 \cdot 10^3 \text{ J} = -22,6 \text{ kJ}$$

El proceso **es espontáneo** a 25°C porque $\Delta G_{\text{reacción}}^0 < 0$.

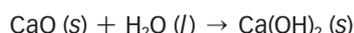
- b) Como el proceso es exotérmico pero su variación de entropía es negativa, puede dejar de ser espontáneo a temperaturas altas. La temperatura límite es aquella que hace que $\Delta G_{\text{reacción}}^0 = 0$.

$$0 = \Delta H_{\text{reacción}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{reacción}}^0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^0}{\Delta S_{\text{reacción}}^0} = \frac{-62,2 \cdot 10^3 \text{ J}}{-132,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}} = 468 \text{ K} = (195 + 273) \text{ K} = 195^\circ\text{C}$$

A temperaturas inferiores a 195°C , la plata se oxida de forma espontánea.

ACTIVIDADES

- 1** La cal es un material que se utiliza en la construcción desde la época de los romanos. La cal viva es CaO y cuando se le añade agua, se convierte en cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Teniendo en cuenta los datos que se indican:
- a) Determina si la transformación de cal viva en cal apagada es un proceso espontáneo a 25°C .
 b) Valora si también va a ser espontáneo a cualquier otra temperatura.



Datos: (en kJ/mol) $\Delta H_f^\circ \text{CaO}(\text{s}) = -634,9$;
 $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$; $\Delta H_f^\circ \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = -985,2$;
 (en $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$) $S^\circ \text{CaO}(\text{s}) = 38,1$;
 $S^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,9$; $S^\circ \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = 83,4$.

Solución: a) $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^0 = -57,17 \text{ kJ}$; b) será espontáneo a $T < 2626 \text{ K}$

- 2** En determinadas condiciones, el $\text{CO}_2(\text{g})$ reacciona con $\text{C}(\text{s})$ para dar $\text{CO}(\text{g})$. Utilizando los datos que se indican, determina para qué temperatura se produce de forma espontánea.

Datos: (en kJ/mol) $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$; $\Delta H_f^\circ \text{C}(\text{s}) = 0$;
 $\Delta H_f^\circ \text{CO}(\text{g}) = -110,5$;
 (en $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$) $S^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = 213,7$; $S^\circ \text{C}(\text{s}) = 5,7$;
 $S^\circ \text{CO}(\text{g}) = 197,7$.

Solución: a temperatura superior a $707,1^\circ\text{C}$

- 3** El $\text{BrCl}(\text{g})$ es un reactivo químico que se utiliza en la determinación de cantidades pequeñas de mercurio. Se puede descomponer en $\text{Br}_2(\text{l})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$. Determina si el BrCl es estable a 25°C .

Datos: (en kJ/mol) $\Delta H_f^\circ \text{Br}_2(\text{l}) = 0$; $\Delta H_f^\circ \text{Cl}_2(\text{l}) = 0$;
 $\Delta H_f^\circ \text{BrCl}(\text{g}) = +14,6$;
 (en $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$) $S^\circ \text{Br}_2(\text{l}) = 152,2$;
 $S^\circ \text{Cl}_2(\text{l}) = 223,7$; $S^\circ \text{BrCl}(\text{g}) = 240,1$.

Solución: no lo es.

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 1** El amoníaco condensa a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tiene un calor latente de vaporización de 1369 kJ/kg . Calcula la cantidad de calor que entra en juego al condensar 2 moles de amoníaco. Interpreta el signo.

Datos: $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{N}) = 14,01$.

- 2** En un cilindro de émbolo móvil tenemos 2 moles de gas amoníaco a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$. La presión en el cilindro es de 2 atmósferas. A continuación, y sin variar la presión, el volumen se duplica. En un tercer paso, y sin variar el volumen, la presión se reduce a la mitad.
- Representa en un diagrama p - V los distintos estados del sistema formado por el gas amoníaco.
 - Calcula el trabajo que realiza el sistema en esta transformación. Interpreta el signo.
 - Dibuja un proceso que lleve al gas amoníaco desde su estado inicial al mismo estado final descrito en el enunciado, pero que suponga un trabajo diferente.

Datos: $1\text{ atm} = 101\,300\text{ Pa}$.

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

Calcula la variación de energía interna que experimenta un sistema formado por un mol de agua a 250 °C que se enfría hasta 150 °C. Se supone que la presión es en todo momento de 1 atmósfera y que el agua se comporta como un gas ideal.

Datos: $c_{e \text{ vapor agua}} = 1850 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $M(\text{H}) = 1,008 \text{ u}$; $M(\text{O}) = 16,00 \text{ u}$; $1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ Pa}$.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica: $\Delta U = Q + W$.

Calculamos la cantidad de calor que entra en juego en el proceso: $Q = m \cdot c_e \cdot (t_f - t_i)$.

La masa de 1 mol de H_2O : $M(\text{H}_2\text{O}) = 1,008 \cdot 2 + 16 = 18,016 \text{ g}$. Sustituimos los valores teniendo en cuenta las unidades. Recuerda que el intervalo de temperaturas tiene el mismo valor si estas se expresan en °C o en K.

$$Q = 18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1859 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (150 - 250) \text{ K} = -3,35 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Para calcular el trabajo de expansión, utilizamos la expresión: $W = -p \cdot (V_f - V_i)$. El volumen en cada caso.

$$\text{En el estado inicial: } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_i = \frac{n \cdot R \cdot T_i}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (250 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 42,9 \text{ L}$$

$$\text{En el estado final: } V_f = \frac{n \cdot R \cdot T_f}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (150 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 34,7 \text{ L}$$

$$\text{Así, en unidades del SI: } W = -p \cdot (V_f - V_i) = -1 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot (34,7 - 42,9) \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 830,66 \text{ J}$$

La variación de energía interna en el proceso es: $\Delta U = Q + W = -3350 \text{ J} + 830,66 \text{ J} = -2519 \text{ J}$.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 3 El etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, hierve a 78,4 °C. Calcula la variación de energía interna de un sistema formado por un mol de vapor de etanol a 78,4 °C que se licúa y permanece a esa temperatura. Se supone que la presión es en todo momento 1 atm y que el vapor de etanol se comporta como un gas ideal. Mientras el etanol está en fase líquida, suponemos que su densidad es 0,79 g/mL.

Datos: $L_{\text{vap. etanol}} = 841 \text{ kJ}/\text{kg}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{C}) = 12,00$; $1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ Pa}$.

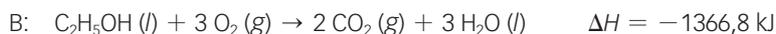
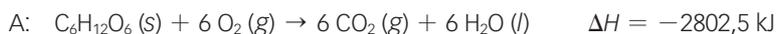
LA ENTALPÍA Y EL CALOR DE REACCIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

La combustión de un compuesto orgánico consiste en su reacción con gas oxígeno. Como resultado se obtiene dióxido de carbono gas, agua líquida y se desprende una gran cantidad de energía. La entalpía de combustión de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, es $-2802,5$ kJ/mol, y la entalpía de combustión del etanol, C_2H_5OH , es $-1366,8$ kJ/mol. Calcula la entalpía del proceso de fermentación en el que la glucosa se convierte en etanol, desprendiendo dióxido de carbono.

Escribimos las ecuaciones termoquímicas de los dos procesos de combustión:



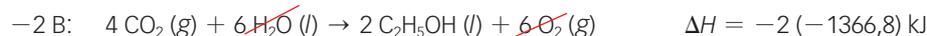
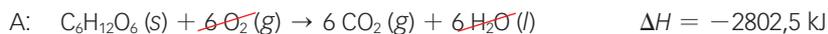
Escribimos la ecuación termoquímica del proceso de fermentación de la glucosa:



De acuerdo con la ley de Hess, podremos obtener la variación de entalpía del proceso C si logramos expresarlo como combinación de los procesos A y B.

En el proceso C, la glucosa está en la parte de los reactivos, como en el proceso A. Sin embargo, el etanol forma parte de los productos del proceso C, con coeficiente estequiométrico 2, y de los reactivos en el proceso B.

Debemos darle la vuelta al proceso B y multiplicarlo por 2. Como la variación de entalpía es una función de estado y una magnitud cuantitativa, debe sufrir los mismos cambios:



Simplificando las sustancias que están en los reactivos y en los productos y operando:



Interpretación: la fermentación de la glucosa es un proceso exotérmico.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 4 El nitrito de amonio, NH_4NO_2 , se descompone con facilidad dando N_2 y H_2O . El proceso desprende una importante cantidad de energía, lo que hace que se emplee en la fabricación de explosivos. Calcula la cantidad de energía que se desprende por cada kilogramo de NH_4NO_2 que explota.

Datos: $\Delta H_f[NH_4NO_2 (s)] = -263,76$ kJ/mol; $\Delta H_f[H_2O (l)] = -285,8$ kJ/mol; $M(N) = 14,01$; $M(O) = 16,00$; $M(H) = 1,008$.

LA ENTALPÍA Y EL CALOR DE REACCIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 5 El gas amoníaco, NH_3 , reacciona con oxígeno dando monóxido de nitrógeno, NO , gas y agua, también en fase gas. En el proceso se desprenden 226 kJ por cada mol de amoníaco que se oxida. Calcula la entalpía de formación de monóxido de nitrógeno. Interpreta el signo de las entalpías de formación de todas las sustancias que intervienen en este problema.

Datos: $\Delta H_f[\text{NH}_3(\text{g})] = -46,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -241,8 \text{ kJ/mol}$.

- 6 Comprueba que el calor latente de vaporización del agua es $L_{\text{vap.}} = 2248,8 \text{ kJ/kg}$.

Datos: $\Delta H_f[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -241,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{H}) = 1,008$.

ENTALPÍA DE REACCIÓN Y ENLACE

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

En el etano, C_2H_6 , los átomos de C están unidos mediante un enlace sencillo. A partir de los datos que se indican, determina la entalpía media de los enlaces C—C. Datos: $\Delta H_f[C_2H_6(g)] = 52,2$ kJ/mol; $\Delta H_f[C(g)] = 716,7$ kJ/mol; $\Delta H_{enlace}(C-H) = 412$ kJ/mol; $\Delta H_{enlace}(H-H) = 436$ kJ/mol.

Puesto que nos dan la entalpía de formación del etano y algunas entalpías de enlace, podemos plantear el proceso de formación y relacionarlo con las entalpías de enlace que intervienen:

Para el etano: $2 C(s) + 3 H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \quad \Delta H = -84,7$ kJ

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

Balance de los enlaces en las sustancias:

2 C (s)	3 H ₂ (g)	→	C ₂ H ₆ (g)
Para que se rompan los enlaces en el C (s) hay que pasarlo a fase gas C (g).	3 H—H		$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$
			1 C—C 6 C—H

$$\Delta H_{reacción} = \{2 \cdot \Delta H_f^0[C(g)] + 3 \cdot H_{enlace}(H-H)\} - [6 \cdot H_{enlace}(C-H) + H_{enlace}(C-C)]$$

Despejando la energía de enlace simple entre carbonos, sustituyendo valores y operando:

$$H_{enlace}(C-C) = 2 \cdot \Delta H_f^0[C(g)] + 3 \cdot H_{enlace}(H-H) - 6 \cdot H_{enlace}(C-H) - \Delta H_{reacción}$$

$$H_{enlace}(C-C) = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 716,7 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} + 3 \cancel{\text{mol}} \cdot 436 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} - 6 \cancel{\text{mol}} \cdot 412 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} - (-84,7 \text{ kJ}) = \mathbf{354,1 \text{ kJ}}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 7 Teóricamente, el benceno podría captar H_2 y convertirse en ciclohexano. Determina la cantidad de energía necesaria para hidrogenar 10 mL de benceno a 25 °C. Interpreta el signo.

Datos: $\Delta H_f[C_6H_6(l)] = 49,1$ kJ/mol; $\Delta H_f[C_6H_{12}(l)] = -156,3$ kJ/mol; $d_{benceno} = 0,87$ g/mL; $M(C) = 12,00$; $M(H) = 1,008$.

ENTALPÍA DE REACCIÓN Y ENLACE

Nombre: Curso: Fecha:

- 8 Cuando un ácido reacciona con un hidróxido, se forma una sal y agua. El proceso se denomina neutralización y su estequiometría viene determinada por la fórmula del ácido y el hidróxido. Estudia de forma cuantitativa los procesos de neutralización del NaOH y del Ba(OH)₂ por el HCl, y deduce de ellos la entalpía de neutralización entre los iones H⁺ y OH⁻.

Datos: $\Delta H_f[\text{H}_2\text{O} (l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[\text{NaOH} (aq)] = -469,15 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[\text{Ba}(\text{OH})_2 (aq)] = -989,2 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_f[\text{HCl} (aq)] = -167,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[\text{NaCl} (aq)] = -407,3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[\text{BaCl}_2 (aq)] = -872,01 \text{ kJ/mol}$.

- 9 El combustible conocido como gas natural es gas metano en una proporción superior al 90 %. Cuando se quema, arde produciendo dióxido de carbono, agua y desprendiendo gran cantidad de energía. Utilizando datos de entalpías de enlace, calcula la entalpía de combustión del metano. Compara el resultado con el dato de $\Delta H_{\text{comb}}(\text{CH}_4) = -890,8 \text{ kJ/mol}$ y valora la diferencia.

Datos: $\Delta H_e[\text{C}-\text{H}] = 412 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_e[\text{O}=\text{O}] = 496 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_e[\text{C}=\text{O}] = 743 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_e[\text{H}-\text{O}] = 463 \text{ kJ/mol}$.

ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

El cloruro de nitrosilo, NOCl, es un gas que se utiliza en la industria farmacéutica por su elevado poder oxidante. En determinadas circunstancias, se descompone dando monóxido de nitrógeno, NO, y también gas cloro. Teniendo en cuenta los datos que se indican más abajo:

- Escribe la ecuación química ajustada del proceso de descomposición del cloruro de nitrosilo.
- Determina si el cloruro de nitrosilo se descompone de forma espontánea a 25 °C.
- Establece las condiciones de temperatura en las que es posible almacenar NOCl sin temor a que se descomponga.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/(K · mol))
NOCl	51,7	261,7
NO	90,2	210,8
Cl ₂	0	223,7

- a) Ecuación química ajustada:



- b) La espontaneidad de un proceso viene dada por la expresión: $\Delta G_{\text{reac}}^\circ = \Delta H_{\text{reac}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reac}}^\circ$. El proceso será espontáneo si $\Delta G_{\text{reac}}^\circ < 0$.

Calculamos la variación de entalpía: $\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{f,\text{productos}}^\circ - \sum H_{f,\text{reactivos}}^\circ$.

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NO (g)}] + \Delta H_f^\circ[\text{Cl}_2 \text{ (g)}]\} - 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NOCl (g)}]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = 2 \text{ mol} \cdot 90,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \text{ mol} \cdot 51,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 77,0 \text{ kJ} = 77,0 \text{ kJ} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 77\,000 \text{ J}$$

Calculamos la variación de entropía: $\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}}^\circ - \sum S_{\text{reactivos}}^\circ$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta S^\circ[\text{NO (g)}] + \Delta S^\circ[\text{Cl}_2 \text{ (g)}]\} - 2 \cdot \Delta S^\circ[\text{NOCl (g)}]$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = 2 \text{ mol} \cdot 210,8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 223,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - 2 \text{ mol} \cdot 261,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 121,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Calculamos la variación de la energía libre de Gibbs a 25 °C, 25 °C = (25 + 273) K = 298 K.

$$\Delta G_{\text{reac}}^\circ = 77\,000 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 121,9 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 40\,660 \text{ J}$$

El proceso **no es espontáneo a 25 °C** porque $\Delta G_{\text{reac}}^\circ > 0$.

- c) El proceso es endotérmico, pero su variación de entropía es positiva. En consecuencia, si la temperatura es suficientemente alta, el proceso podría llegar a ser espontáneo.

Para determinar las condiciones de almacenamiento, calculamos la temperatura a partir de la cual el proceso de descomposición del NOCl es espontáneo: $\Delta G_{\text{reac}}^\circ = \Delta H_{\text{reac}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reac}}^\circ$.

Despejamos T , sustituimos valores y resolvemos suponiendo que la variación de entalpía y de entropía de la reacción no cambia con la temperatura:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{reac}}^\circ}{\Delta S_{\text{reac}}^\circ} = \frac{77\,000 \text{ J}}{121,9 \text{ J/K}} = 632 \text{ K} = 359 \text{ °C}$$

El NOCl se puede almacenar sin temor a que se descomponga espontáneamente **a cualquier temperatura inferior a 359 °C**.

ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

10 El nitrato de amonio, NH_4NO_3 , se utiliza como fertilizante por su alto contenido en nitrógeno. En determinadas circunstancias se puede descomponer, dando nitrógeno, agua y oxígeno. Teniendo en cuenta los datos que figuran en la tabla:

- Escribe la ecuación química ajustada del proceso de descomposición del nitrato de amonio.
- Determina si esta descomposición se produce de forma espontánea a 25 °C.
- Establece las condiciones de temperatura en las que se podría almacenar nitrato de amonio sin temor a que se descomponga.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/(K · mol))
NH_4NO_3 (s)	-365,6	151,1
N_2 (g)	0	191,6
O_2 (g)	0	205,1
H_2O (l)	-285,8	69,9

a)

b)

c)

ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 11 En la tabla siguiente se muestran los calores latentes de fusión y ebullición del alcohol etílico y las temperaturas a las que tienen lugar dichos procesos. En una ocasión tomamos 10 mL de alcohol. Calcula la variación de entropía que experimentaría en el proceso de fusión y en el proceso de vaporización. Analiza el signo de la variación de entropía y la diferencia en el valor de la misma.

Dato: $d_{\text{etanol}} = 0,79 \text{ g/mL}$

	$T_{\text{fusión}} (^{\circ}\text{C})$	$L_f \text{ (kJ/kg)}$	$T_{\text{ebullición}} (^{\circ}\text{C})$	$L_v \text{ (kJ/kg)}$
Etanol	-114	105	78	846

- 12 El segundo principio de la termodinámica dice que un proceso es espontáneo si aumenta la entropía del universo. Haciendo uso de los flujos de calor entre el sistema y el entorno, explica por qué un proceso exotérmico, con variación de entropía positiva, siempre es espontáneo, mientras que un proceso endotérmico, con variación de entropía negativa, siempre es no espontáneo.

REACCIONES DE COMBUSTIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

Aunque en los medios de transporte habituales se utiliza gasolina, C_8H_{18} , o gasóleo como combustible, en los viajes espaciales se suele utilizar un compuesto a base de nitrógeno e hidrógeno denominado hidracina, N_2H_4 . La reacción de combustión también es diferente, pues el comburente que se utiliza para la hidracina es tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4 , una sustancia que se mantiene líquida a temperatura ambiente. Como resultado de esta combustión se produce gas nitrógeno y agua. Teniendo en cuenta los datos que se indican:

- Escribe la ecuación química ajustada del proceso de combustión de la hidracina. Compárala con la ecuación química del proceso de combustión de la gasolina. Analiza las sustancias que se producen en un caso y en el otro.
- Determina la energía que se puede obtener en la combustión de 1 kg de hidracina. Compáralo con la que se obtiene con 1 kg de gasolina.
- Sin tener en cuenta su precio, valora cuál de los dos combustibles es más rentable energéticamente y cuál es más respetuoso con el medio ambiente.

Datos: $M(N) = 14,01 \text{ u}$; $M(H) = 1,008 \text{ u}$; $M(C) = 12,00 \text{ u}$; (en kJ/mol) $\Delta H_f^\circ N_2H_4(l) = 50,6$;
 $\Delta H_f^\circ N_2O_4(l) = -19,5$; $\Delta H_f^\circ C_8H_{18}(l) = -250,1$; $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393,5$; $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8$.

- Combustión de hidracina: $2 N_2H_4(l) + N_2O_4(l) \rightarrow 3 N_2(g) + 4 H_2O(l)$
 Combustión de gasolina: $2 C_8H_{18}(l) + 25 O_2(g) \rightarrow 16 CO_2(g) + 18 H_2O(l)$

La gasolina necesita como comburente O_2 , un gas, mientras que el comburente de la hidracina es un líquido N_2O_4 , más fácil de transportar en los vehículos espaciales. Como resultado de la combustión de la gasolina se produce CO_2 , un gas de los llamados de efecto invernadero; mientras que el gas que se produce en la combustión de la hidracina, N_2 , no lo es.

- Combustión de hidracina:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = \sum H_f^\circ \text{prod.} - \sum H_f^\circ \text{reac.} = \{3 \cdot \Delta H_f^\circ [N_2(g)] + 4 \cdot \Delta H_f^\circ [H_2O(l)]\} - \{2 \cdot \Delta H_f^\circ [N_2H_4(l)] + \Delta H_f^\circ [N_2O_4(l)]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = 3 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 4 \text{ mol} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 2 \text{ mol} \cdot 50,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ mol} \cdot \left(-19,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -1225 \text{ kJ}$$

En el proceso intervienen 2 moles de hidracina. Calculamos la masa molar de esta sustancia, $M(N_2H_4) = 14,01 \cdot 2 + 1,008 \cdot 4 = 32,05 \text{ g}$. Establecemos los factores de conversión adecuados para calcular la energía que se libera cuando se quema 1 kg de hidracina:

$$\frac{1000 \text{ g de } N_2H_4}{1 \text{ kg de } N_2H_4} \cdot \frac{1 \text{ mol de } N_2H_4}{32,05 \text{ g de } N_2H_4} \cdot \frac{-1225 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de } N_2H_4} = -19 \ 110 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Combustión de gasolina:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = \sum H_f^\circ \text{prod.} - \sum H_f^\circ \text{reac.} = \{16 \cdot \Delta H_f^\circ [CO_2(g)] + 18 \cdot \Delta H_f^\circ [H_2O(l)]\} - \{2 \cdot \Delta H_f^\circ [C_8H_{18}(l)] + 25 \cdot \Delta H_f^\circ [O_2(g)]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = 16 \text{ mol} \cdot \left(-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 18 \text{ mol} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 2 \text{ mol} \cdot \left(-250,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 25 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -10 \ 940 \text{ kJ}$$

En el proceso intervienen 2 moles de gasolina. Calculamos la masa molar de esta sustancia, $M(C_8H_{18}) = 12,00 \cdot 8 + 1,008 \cdot 18 = 114,1 \text{ g}$. Establecemos los factores de conversión adecuados para calcular la energía que se libera cuando se quema 1 kg de gasolina:

$$\frac{1000 \text{ g de } C_8H_{18}}{1 \text{ kg de } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{114,1 \text{ g de } C_8H_{18}} \cdot \frac{-10 \ 940 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de } C_8H_{18}} = -47 \ 900 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

De 1 kg de hidracina se consigue **menos energía** que de 1 kg de gasolina.

- Sin tener en cuenta el precio, **la gasolina es más rentable** que la hidracina desde el punto de vista energético. El gas que resulta de la combustión de la hidracina, el N_2 , no causa problemas medioambientales. De la gasolina se produce CO_2 , que influye en la cantidad de gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera.

REACCIONES DE COMBUSTIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 13** El carbón se puede utilizar directamente como combustible. Pero es mucho más eficiente convertirlo primero en *syngas* o gas de síntesis, una mezcla de gases que resulta de hacer reaccionar carbón con vapor de agua. La ecuación química del proceso es la siguiente:



- a) Calcula la composición del *syngas* que se obtiene cuando reacciona 1 kg de carbón en esas condiciones.
- b) Calcula la energía que se puede obtener cuando se queme todo el *syngas* obtenido en el paso anterior.

Datos: $M(\text{C}) = 12,00$.

a)

	CO (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
ΔH_f° (kJ/mol)	-110,5	-393,5	-285,8

b)

- 14** En los últimos tiempos se está proponiendo el bioetanol como un combustible alternativo a los derivados del petróleo. Se trata del compuesto etanol que se obtiene por fermentación de azúcares que se extraen de vegetales como la caña de azúcar o el maíz.

- a) Escribe la ecuación química correspondiente al proceso en que la glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, se descompone por fermentación en etanol, $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$, y dióxido de carbono. Utiliza los datos de entalpía de formación de las sustancias para calcular la variación de entalpía del proceso.
- b) Escribe la ecuación química del proceso de combustión del etanol y calcula la cantidad de energía que se puede obtener por combustión de 1 kg de etanol. Sin tener en cuenta el precio de su obtención, compara el poder calorífico del etanol con el de la gasolina.

	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (s)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ (l)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
ΔH_f° (kJ/mol)	-1273,3	-277,7	-393,5	-285,8

Datos: $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{C}) = 12,00$.

REACCIONES DE COMBUSTIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

a)

b)

15 Muchas organizaciones apoyan la utilización de bioetanol afirmando que es una fuente de energía renovable que no produce un incremento del efecto invernadero, asociado a las emisiones de CO_2 .

a) Calcula la cantidad de CO_2 que se produce cada vez que se quema 1 kg de etanol.

b) Explica por qué se puede afirmar que es una fuente de energía renovable y que no produce un incremento del efecto invernadero.

Datos: $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{C}) = 12,00$.

a)

b)

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 1** El amoníaco condensa a $-33\text{ }^\circ\text{C}$ y tiene un calor latente de vaporización de 1369 kJ/kg . Calcula la cantidad de calor que entra en juego al condensar 2 moles de amoníaco. Interpreta el signo.

Datos: $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{N}) = 14,01$.

Calculamos la cantidad de calor que entra en juego en el proceso: $Q = m \cdot L_v$

La masa de 1 mol de NH_3 : $M(\text{NH}_3) = 14,01 + 1,008 \cdot 3 = 17,034\text{ g/mol}$.

Sustituimos los valores teniendo en cuenta las unidades. $Q = 2\text{ mol} \cdot \frac{17,034\text{ g de NH}_3}{1\text{ mol}} \cdot \frac{1\text{ kg}}{1000\text{ g}} \cdot \left(-1369\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = -46,64\text{ kJ}$

Para que condense el amoníaco, el sistema debe liberar calor. Por eso el signo del calor latente y del calor del proceso es negativo.

- 2** En un cilindro de émbolo móvil tenemos 2 moles de gas amoníaco a $27\text{ }^\circ\text{C}$. La presión en el cilindro es de 2 atmósferas. A continuación, y sin variar la presión, el volumen se duplica. En un tercer paso, y sin variar el volumen, la presión se reduce a la mitad.
- Representa en un diagrama p - V los distintos estados del sistema formado por el gas amoníaco.
 - Calcula el trabajo que realiza el sistema en esta transformación. Interpreta el signo.
 - Dibuja un proceso que lleve al gas amoníaco desde su estado inicial al mismo estado final descrito en el enunciado, pero que suponga un trabajo diferente.

Dato: $1\text{ atm} = 101\,300\text{ Pa}$.

- a)** El objetivo es calcular p y V del gas en cada estado. Vamos colocando los resultados en una tabla.

Calculamos el volumen que ocupan 2 mol de amoníaco en el estado inicial. Utilizamos la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Despejamos y sustituimos los valores para cada estado. La temperatura se debe expresar en grados Kelvin. Estado inicial:

$$V_a = \frac{n \cdot R \cdot T_a}{p_a} = \frac{2\text{ mol} \cdot 0,082\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (27 + 273,15)\text{ K}}{2\text{ atm}} = 24,61\text{ L}$$

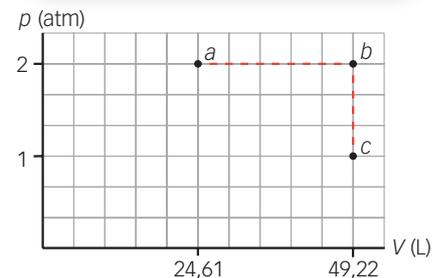
Estado siguiente, sin variar la presión se duplica el volumen:

$$p_b = p_a \text{ y } V_b = 2 \cdot V_a = 2 \cdot 24,61\text{ L} = 49,22\text{ L}$$

Último estado, sin variar el volumen se reduce la presión a la mitad:

$$p_c = \frac{1}{2} \cdot p_b = \frac{1}{2} \cdot 2\text{ atm} = 1\text{ atm} \text{ y } V_c = V_b$$

Estado	p (atm)	V (L)
a	2	24,61
b	2	49,22
c	1	49,22

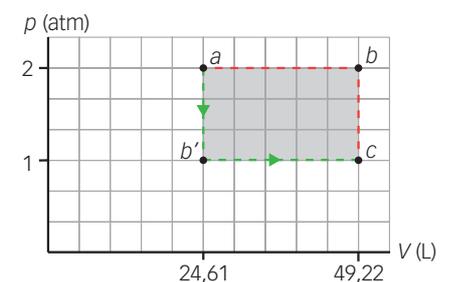


- b)** Calculamos el trabajo en cada tránsito. Es un trabajo de expansión: $W = -p \cdot (V_f - V_i)$. Sustituimos los valores y calculamos. Expresamos las magnitudes en unidades del SI.

$$W_{a \rightarrow b} = -2\text{ atm} \cdot \frac{101\,300\text{ Pa}}{1\text{ atm}} \cdot (49,22 - 24,61)\text{ L} \cdot \frac{1\text{ m}^3}{1000\text{ L}} = -4986\text{ J} \text{ y } W_{b \rightarrow c} = 0\text{ J}$$

El trabajo total coincide con el trabajo en el paso $a \rightarrow b$, ya que en el segundo paso no varía el volumen. Es un trabajo negativo porque el gas se expande.

- c)** Un proceso alternativo que lleve del estado inicial (a) al mismo estado final (c) con otro trabajo puede ser el que se realiza con un primer paso, donde se reduce la presión a la mitad sin variar el volumen, y un segundo paso, con una expansión a presión constante hasta que el volumen se duplique.



CÁLCULO DEL TRABAJO Y PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

Calcula la variación de energía interna que experimenta un sistema formado por un mol de agua a 250 °C que se enfría hasta 150 °C. Se supone que la presión es en todo momento de 1 atmósfera y que el agua se comporta como un gas ideal.

Datos: $c_{e \text{ vapor agua}} = 1850 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/(mol} \cdot \text{K)}$. $M(\text{H}) = 1,008 \text{ u}$; $M(\text{O}) = 16,00 \text{ u}$; $1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ Pa}$.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica: $\Delta U = Q + W$.

Calculamos la cantidad de calor que entra en juego en el proceso: $Q = m \cdot c_e \cdot (t_f - t_i)$.

La masa de 1 mol de H_2O : $M(\text{H}_2\text{O}) = 1,008 \cdot 2 + 16 = 18,016 \text{ g}$. Sustituimos los valores teniendo en cuenta las unidades. Recuerda que el intervalo de temperaturas tiene el mismo valor si estas se expresan en °C o en K.

$$Q = 18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1859 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (150 - 250) \text{ K} = -3,35 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Para calcular el trabajo de expansión, utilizamos la expresión: $W = -p \cdot (V_f - V_i)$. El volumen en cada caso.

$$\text{En el estado inicial: } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_i = \frac{n \cdot R \cdot T_i}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (250 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 42,9 \text{ L}$$

$$\text{En el estado final: } V_f = \frac{n \cdot R \cdot T_f}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (150 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 34,7 \text{ L}$$

$$\text{Así, en unidades del SI: } W = -p \cdot (V_f - V_i) = -1 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot (34,7 - 42,9) \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 830,66 \text{ J}$$

La variación de energía interna en el proceso es: $\Delta U = Q + W = -3350 \text{ J} + 830,66 \text{ J} = -2519 \text{ J}$.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 3 El etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, hierve a 78,4 °C. Calcula la variación de energía interna de un sistema formado por un mol de vapor de etanol a 78,4 °C que se licúa y permanece a esa temperatura. Se supone que la presión es en todo momento 1 atm y que el vapor de etanol se comporta como un gas ideal. Mientras el etanol está en fase líquida, suponemos que su densidad es 0,79 g/mL.

Datos: $L_{\text{vap. etanol}} = 841 \text{ kJ/kg}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/(mol} \cdot \text{K)}$; $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{C}) = 12,00$; $1 \text{ atm} = 101\,300 \text{ Pa}$.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica: $\Delta U = Q + W$.

Calculamos la cantidad de calor que entra en juego en el proceso de cambio de estado: $Q = m \cdot L_v$.

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

Sustituimos los valores, y teniendo en cuenta las unidades: $Q = 46,05 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot (-841 \text{ kJ/kg}) = -38\,750 \text{ J}$.

Para calcular el trabajo de expansión, utilizamos la expresión: $W = -p \cdot (V_f - V_i)$.

$$\text{En fase gas: } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (78,4 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 28,83 \text{ L}$$

$$\text{En fase líquida: } d = \frac{m}{V} \Rightarrow V_f = \frac{m}{d} = \frac{46,05 \text{ g}}{0,79 \text{ g/mL}} = 58,32 \text{ mL}$$

$$\text{Así, en unidades del SI: } W = -p \cdot (V_f - V_i) = -1 \text{ atm} \cdot \frac{101\,300 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot (58,32 \cdot 10^{-3} - 28,83) \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 2914,6 \text{ J}$$

La variación de energía interna en el proceso es: $\Delta U = Q + W = -38\,750 \text{ J} + 2915 \text{ J} = -35\,835 \text{ J}$.

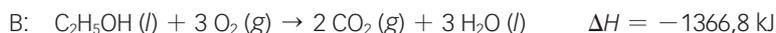
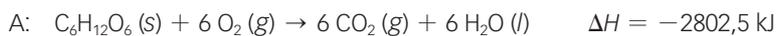
LA ENTALPÍA Y EL CALOR DE REACCIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

La combustión de un compuesto orgánico consiste en su reacción con gas oxígeno. Como resultado se obtiene dióxido de carbono gas, agua líquida y se desprende una gran cantidad de energía. La entalpía de combustión de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, es $-2802,5$ kJ/mol, mientras que la entalpía de combustión del etanol, C_2H_5OH , es $-1366,8$ kJ/mol. Calcula la entalpía del proceso de fermentación en el que la glucosa se convierte en etanol, desprendiendo dióxido de carbono.

Escribimos las ecuaciones termoquímicas de los dos procesos de combustión:

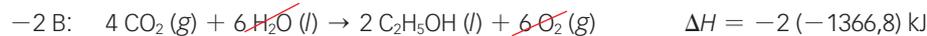
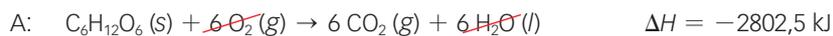


Escribimos la ecuación termoquímica del proceso de fermentación de la glucosa:

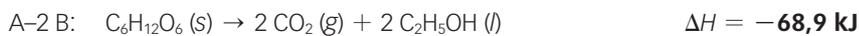


De acuerdo con la ley de Hess, podremos obtener la variación de entalpía del proceso C si logramos expresarlo como combinación de los procesos A y B.

En el proceso C, la glucosa está en la parte de los reactivos, como en el proceso A. Sin embargo, el etanol forma parte de los productos del proceso C, con coeficiente estequiométrico 2, y de los reactivos en el proceso B. Debemos darle la vuelta al proceso B y multiplicarlo por 2. Como la variación de entalpía es una función de estado y una magnitud cuantitativa, debe sufrir los mismos cambios:



Simplificando las sustancias que están en los reactivos y en los productos y operando:



Interpretación: la fermentación de la glucosa es un proceso exotérmico.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 4 El nitrito de amonio, NH_4NO_2 , se descompone con facilidad dando N_2 y H_2O . El proceso desprende una importante cantidad de energía, lo que hace que se emplee en la fabricación de explosivos. Calcula la cantidad de energía que se desprende por cada kilogramo de NH_4NO_2 que explota.

Datos: $\Delta H_f^\circ[NH_4NO_2 (s)] = -263,76$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ[H_2O (l)] = -285,8$ kJ/mol; $M(N) = 14,01$; $M(O) = 16,00$; $M(H) = 1,008$.

Escribimos la ecuación química ajustada: $NH_4NO_2 (s) \rightarrow N_2 (g) + 2 H_2O (l)$

Como la entalpía es una función de estado: $\Delta H_{reacción} = \sum H_{f, productos}^\circ - \sum H_{f, reactivos}^\circ$

Sustituimos los valores de las entalpías de formación de cada sustancia multiplicada por su coeficiente estequiométrico. El $N_2 (g)$ es una sustancia simple, por tanto, su entalpía de formación estándar es nula.

$$\begin{aligned} \Delta H_{reacción} &= \sum H_{f, productos}^\circ - \sum H_{f, reactivos}^\circ = \{ \Delta H_f^\circ[N_2 (g)] + 2 \cdot \Delta H_f^\circ[H_2O (l)] \} - \Delta H_f^\circ[NH_4NO_2 (s)] \\ \Delta H_{reacción} &= 1 \text{ mol} \cdot \left(0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 2 \text{ mol} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 1 \text{ mol} \cdot \left(-263,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -307,84 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La reacción se ha ajustado para la descomposición de 1 mol de nitrito de amonio. Por tanto, la ΔH calculada representa la energía que se libera cuando se descompone 1 mol.

$$\Delta H_{reacción} = -307,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Para calcular la energía que se libera por cada kg de nitrito de amonio, debemos calcular su masa molar y luego establecer el factor de conversión adecuado. Masa molar de NH_4NO_2 :

$$M(NH_4NO_2) = 14,01 + 1,008 \cdot 4 + 14,01 + 16,00 \cdot 2 = 64,05 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_{reacción} = -307,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{64,05 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -4806,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

LA ENTALPÍA Y EL CALOR DE REACCIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

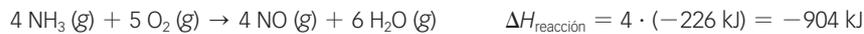
- 5 El gas amoníaco, NH_3 , reacciona con oxígeno dando monóxido de nitrógeno, NO , gas y agua, también en fase gas. En el proceso se desprenden 226 kJ por cada mol de amoníaco que se oxida. Calcula la entalpía de formación de monóxido de nitrógeno. Interpreta el signo de las entalpías de formación de todas las sustancias que intervienen en este problema.

Datos: $\Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -241,8 \text{ kJ/mol}$.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso que se indica:



Para ajustar el proceso con los números enteros más pequeños, el coeficiente estequiométrico del NH_3 debe ser 4. La variación de entalpía que debemos escribir en esta ecuación termoquímica debe ser, por tanto, cuatro veces el valor de la energía que se desprende por cada mol de amoníaco que se oxida. El signo de la variación de entalpía debe ser negativo porque es energía desprendida.



Podemos calcular la entalpía de formación de una de las sustancias que participan en el proceso, NO , conociendo la variación de entalpía del proceso y la entalpía de formación de las demás sustancias:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{f,\text{productos}}^\circ - \sum H_{f,\text{reactivos}}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] + 6 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]\} - \{4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] + 5 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})]\}$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] = \frac{\Delta H_{\text{reacción}} + 4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] + 5 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})] - 6 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]}{4}$$

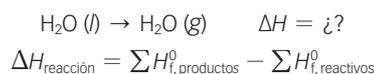
Sustituimos valores y operamos:

$$\Delta H_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] = \frac{-904 \text{ kJ} + 4 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-46,1 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}}\right) + 5 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}}\right) - 6 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-241,8 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}}\right)}{4 \text{ mol}} = 90,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- 6 Comprueba que el calor latente de vaporización del agua es $L_{\text{vap.}} = 2248,8 \text{ kJ/kg}$.

Datos: $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -241,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{H}) = 1,008$.

Escribimos la ecuación termoquímica del proceso de vaporización del agua:



$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = \left(-241,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Calculamos la masa molar del agua para expresarlo en las unidades del dato que se aporta en el enunciado:

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

$$\Delta H_{\text{reacción}} = 44 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol}}}{18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 2442 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Un valor próximo al dato ofrecido.

ENTALPÍA DE REACCIÓN Y ENLACE

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

En el etano, C_2H_6 , los átomos de C están unidos mediante un enlace sencillo. A partir de los datos que se indican, determina la entalpía media de los enlaces C—C. Datos: $\Delta H_f[C_2H_6(g)] = -84,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[C(g)] = 716,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{enlace}}(C-H) = 412 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{enlace}}(H-H) = 436 \text{ kJ/mol}$.

Puesto que nos dan la entalpía de formación del etano y algunas entalpías de enlace, podemos plantear el proceso de formación y relacionarlo con las entalpías de enlace que intervienen:

Para el etano: $2 C(s) + 3 H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \quad \Delta H = -84,7 \text{ kJ}$

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

Balance de los enlaces en las sustancias:

2 C (s)	3 H ₂ (g)	→	C ₂ H ₆ (g)
Para que se rompan los enlaces en el C (s) hay que pasarlo a fase gas C (g).	3 H—H		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
			1 C—C 6 C—H

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta H_f^0[C(g)] + 3 \cdot H_{\text{enlace}}(H-H)\} - [6 \cdot H_{\text{enlace}}(C-H) + H_{\text{enlace}}(C-C)]$$

Despejando la energía de enlace simple entre carbonos, sustituyendo valores y operando:

$$H_{\text{enlace}}(C-C) = 2 \cdot \Delta H_f^0[C(g)] + 3 \cdot H_{\text{enlace}}(H-H) - 6 \cdot H_{\text{enlace}}(C-H) - \Delta H_{\text{reacción}}$$

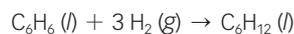
$$H_{\text{enlace}}(C-C) = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 716,7 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} + 3 \cancel{\text{mol}} \cdot 436 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} - 6 \cancel{\text{mol}} \cdot 412 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} - (-84,7 \text{ kJ}) = \mathbf{354,1 \text{ kJ}}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 7 Teóricamente, el benceno podría captar H_2 y convertirse en ciclohexano. Determina la cantidad de energía necesaria para hidrogenar 10 mL de benceno a 25 °C. Interpreta el signo.

Datos: $\Delta H_f[C_6H_6(l)] = 49,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f[C_6H_{12}(l)] = -156,3 \text{ kJ/mol}$; $d_{\text{benceno}} = 0,87 \text{ g/mL}$; $M(C) = 12,00$; $M(H) = 1,008$.

Escribimos la ecuación química ajustada y calculamos su entalpía:



$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_f^0 \text{ productos} - \sum H_f^0 \text{ reactivos} = \Delta H_f^0[C_6H_{12}(l)] - \{\Delta H_f^0[C_6H_6(l)] + 3 \cdot \Delta H_f^0[H_2(g)]\}$$

Sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left(-156,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(49,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3 \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -205,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La variación de entalpía negativa indica que cada vez que se hidrogena 1 mol de benceno para transformarlo en ciclohexano se desprenden 205,4 kJ.

Utilizamos el dato de la densidad:

$$10 \cancel{\text{mL}} \cdot \frac{0,87 \text{ g}}{1 \cancel{\text{mL}}} = 8,7 \text{ g de benceno}$$

Calculamos la masa molar del benceno y la usamos como factor de conversión:

$$M(C_6H_6) = 12,00 \cdot 6 + 1,008 \cdot 6 = 78,05 \text{ g/mol}$$

$$8,7 \cancel{\text{g}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol}}}{78,05 \cancel{\text{g}}} \cdot (-205,4) \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} = \mathbf{-22,89 \text{ kJ}}$$

En la hidrogenación de 10 mL de benceno se desprenden 22,89 kJ.

ENTALPÍA DE REACCIÓN Y ENLACE

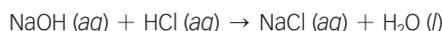
Nombre: Curso: Fecha:

- 8 Cuando un ácido reacciona con un hidróxido, se forma una sal y agua. El proceso se denomina neutralización y su estequiometría viene determinada por la fórmula del ácido y el hidróxido. Estudia de forma cuantitativa los procesos de neutralización del NaOH y del Ba(OH)₂ por el HCl, y deduce de ellos la entalpía de neutralización entre los iones H⁺ y OH⁻.

Datos: $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{NaOH}(aq)] = -469,15 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{Ba}(\text{OH})_2(aq)] = -989,2 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_f^\circ[\text{HCl}(aq)] = -167,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{NaCl}(aq)] = -407,3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{BaCl}_2(aq)] = -872,01 \text{ kJ/mol}$.

Escribimos la ecuación química ajustada para cada proceso y determinamos su variación de entalpía:

- Para la neutralización del NaOH:



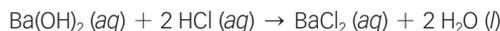
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{f productos}}^\circ - \sum H_{\text{f reactivos}}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left\{ \Delta H_f^\circ[\text{NaCl}(aq)] + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] \right\} - \left\{ \Delta H_f^\circ[\text{NaOH}(aq)] + \Delta H_f^\circ[\text{HCl}(aq)] \right\}$$

Sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left(-407,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-469,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 167,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -56,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- Para la neutralización del Ba(OH)₂:



$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{f productos}}^\circ - \sum H_{\text{f reactivos}}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left\{ \Delta H_f^\circ[\text{BaCl}_2(aq)] + 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] \right\} - \left\{ \Delta H_f^\circ[\text{Ba}(\text{OH})_2(aq)] + 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{HCl}(aq)] \right\}$$

Sustituimos valores y calculamos:

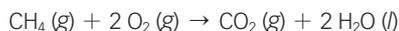
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left(-872,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \cdot 285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-989,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \cdot 167,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -120,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La entalpía de neutralización del Ba(OH)₂ por el HCl es **aproximadamente el doble** que la del NaOH.

- 9 El combustible conocido como gas natural es gas metano en una proporción superior al 90 %. Cuando se quema, arde produciendo dióxido de carbono, agua y desprendiendo gran cantidad de energía. Utilizando datos de entalpías de enlace, calcula la entalpía de combustión del metano. Compara el resultado con el dato de $\Delta H_{\text{comb.}}(\text{CH}_4) = -890,8 \text{ kJ/mol}$ y valora la diferencia.

Datos: $\Delta H_e[\text{C-H}] = 412 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_e[\text{O=O}] = 496 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_e[\text{C=O}] = 743 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_e[\text{H-O}] = 463 \text{ kJ/mol}$.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso descrito:



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

Balance de los enlaces en las sustancias:

CH ₄	O ₂	→	CO ₂	2 H ₂ O
4 C-H	2 O=O		2 C=O	4 H-O

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{4 \cdot \Delta H_e[\text{C-H}] + 2 \cdot \Delta H_e[\text{O=O}]\} - \{2 \cdot \Delta H_e[\text{C=O}] + 4 \cdot \Delta H_e[\text{H-O}]\}$$

Sustituimos valores y calculamos: $\Delta H_{\text{reacción}} = (4 \cdot 412 \text{ kJ} + 2 \cdot 496 \text{ kJ}) - (2 \cdot 743 \text{ kJ} + 4 \cdot 463 \text{ kJ}) = -698 \text{ kJ}$.

El resultado no coincide exactamente con el valor de la entalpía de combustión del metano, ya que:

- El agua queda en fase líquida. Existen enlaces entre las moléculas que no hemos considerado.
- Las energías de enlace son valores medios para el mismo enlace en diferentes compuestos.

ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO

Nombre: _____

Curso: _____

Fecha: _____

EJEMPLO

El cloruro de nitrosilo, NOCl, es un gas que se utiliza en la industria farmacéutica por su elevado poder oxidante. En determinadas circunstancias, se descompone dando monóxido de nitrógeno, NO, y también gas cloro. Teniendo en cuenta los datos que se indican más abajo:

- Escribe la ecuación química ajustada del proceso de descomposición del cloruro de nitrosilo.
- Determina si el cloruro de nitrosilo se descompone de forma espontánea a 25 °C.
- Establece las condiciones de temperatura en las que es posible almacenar NOCl sin temor a que se descomponga.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/(K · mol))
NOCl	51,7	261,7
NO	90,2	210,8
Cl ₂	0	223,7

- a) Ecuación química ajustada:



- b) La espontaneidad de un proceso viene dada por la expresión: $\Delta G_{\text{reac}}^\circ = \Delta H_{\text{reac}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reac}}^\circ$. El proceso será espontáneo si $\Delta G_{\text{reac}}^\circ < 0$.

Calculamos la variación de entalpía: $\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{f,\text{productos}}^\circ - \sum H_{f,\text{reactivos}}^\circ$.

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{NO (g)}] + \Delta H_f^\circ [\text{Cl}_2 \text{ (g)}]\} - 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{NOCl (g)}]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 90,2 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ mol}}} + 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ mol}}} - 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 51,7 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{ mol}}} = 77,0 \text{ kJ} = 77,0 \cancel{\text{ kJ}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \cancel{\text{ kJ}}} = 77\,000 \text{ J}$$

Calculamos la variación de entropía: $\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}}^\circ - \sum S_{\text{reactivos}}^\circ$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta S^\circ [\text{NO (g)}] + \Delta S^\circ [\text{Cl}_2 \text{ (g)}]\} - 2 \cdot \Delta S^\circ [\text{NOCl (g)}]$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 210,8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{ mol}}} + 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot 223,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{ mol}}} - 2 \cancel{\text{ mol}} \cdot 261,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{ mol}}} = 121,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Calculamos la variación de la energía libre de Gibbs a 25 °C, 25 °C = (25 + 273) K = 298 K.

$$\Delta G_{\text{reac}}^\circ = 77\,000 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 121,9 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 40\,660 \text{ J}$$

El proceso **no es espontáneo a 25 °C** porque $\Delta G_{\text{reac}}^\circ > 0$.

- c) El proceso es endotérmico, pero su variación de entropía es positiva. En consecuencia, si la temperatura es suficientemente alta, el proceso podría llegar a ser espontáneo.

Para determinar las condiciones de almacenamiento, calculamos la temperatura a partir de la cual el proceso de descomposición del NOCl es espontáneo: $\Delta G_{\text{reac}}^\circ = \Delta H_{\text{reac}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reac}}^\circ$.

Despejamos T , sustituimos valores y resolvemos suponiendo que la variación de entalpía y de entropía de la reacción no cambia con la temperatura:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{reac}}^\circ}{\Delta S_{\text{reac}}^\circ} = \frac{77\,000 \text{ J}}{121,9 \text{ J/K}} = 632 \text{ K} = 359 \text{ °C}$$

El NOCl se puede almacenar sin temor a que se descomponga espontáneamente **a cualquier temperatura inferior a 359 °C**.

ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO

Nombre: Curso: Fecha:

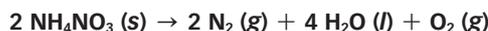
PROBLEMAS PROPUESTOS

- 10 El nitrato de amonio, NH_4NO_3 , se utiliza como fertilizante por su alto contenido en nitrógeno. En determinadas circunstancias se puede descomponer, dando nitrógeno, agua y oxígeno. Teniendo en cuenta los datos que figuran en la tabla:

- a) Escribe la ecuación química ajustada del proceso de descomposición del nitrato de amonio.
- b) Determina si esta descomposición se produce de forma espontánea a 25 °C.
- c) Establece las condiciones de temperatura en las que se podría almacenar nitrato de amonio sin temor a que se descomponga.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/(K · mol))
NH_4NO_3 (s)	-365,6	151,1
N_2 (g)	0	191,6
O_2 (g)	0	205,1
H_2O (l)	-285,8	69,9

- a) Ecuación química ajustada:



- b) La espontaneidad de un proceso viene dada por la expresión: $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \Delta H_{\text{reacción}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{reacción}}^\circ$. El proceso será espontáneo si $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ < 0$.

Calculamos la variación de entalpía, $\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{f productos}}^\circ - \sum H_{\text{f reactivos}}^\circ$. Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{N}_2 (\text{g})] + 4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O} (\text{l})] + \Delta H_f^\circ[\text{O}_2 (\text{g})]\} - 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} + 4 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}}\right) + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}} - 2 \cancel{\text{mol}} \cdot \left(-365,6 \frac{\text{kJ}}{\cancel{\text{mol}}}\right) = -412 000 \text{ J}$$

Calculamos la variación de entropía, $\Delta S_{\text{reacción}} = \sum S_{\text{productos}}^\circ - \sum S_{\text{reactivos}}^\circ$. Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta S^\circ[\text{N}_2 (\text{g})] + 4 \cdot \Delta S^\circ[\text{H}_2\text{O} (\text{l})] + \Delta S^\circ[\text{O}_2 (\text{g})]\} - 2 \cdot \Delta S^\circ[\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})]$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 191,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}} + 4 \cancel{\text{mol}} \cdot 69,9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}} + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}} - \left(2 \cancel{\text{mol}} \cdot 151,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \cancel{\text{mol}}}\right)$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = 565,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Calculamos $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$ a 25 °C = (25 + 273) K = 298 K. Utilizamos las unidades adecuadas para que el resultado sea coherente:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = -412 000 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 565,7 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -581 000 \text{ J}$$

El **proceso es espontáneo a 25 °C** porque $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ < 0$.

- c) Como el proceso es exotérmico y tiene una variación de entalpía positiva, va a ser **espontáneo a cualquier temperatura**. En consecuencia, el nitrato de amonio se va a descomponer de forma espontánea cualquiera que sea la temperatura a la que se almacene.

ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO

Nombre: Curso: Fecha:

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 11** En la tabla siguiente se muestran los calores latentes de fusión y ebullición del alcohol etílico y las temperaturas a las que tienen lugar dichos procesos. En una ocasión tomamos 10 mL de alcohol. Calcula la variación de entropía que experimentaría en el proceso de fusión y en el proceso de vaporización. Analiza el signo de la variación de entropía y la diferencia en el valor de la misma.

Dato: $d_{\text{etanol}} = 0,79 \text{ g/mL}$

	$T_{\text{fusión}} (^{\circ}\text{C})$	$L_f \text{ (kJ/kg)}$	$T_{\text{ebullición}} (^{\circ}\text{C})$	$L_v \text{ (kJ/kg)}$
Etanol	-114	105	78	846

Para un proceso que se realiza a temperatura constante, $\Delta S = \frac{Q}{T}$.

Debemos calcular el calor en cada proceso. Como los datos de calor latente vienen dados por kg, debemos calcular la masa que corresponde con los 10 mL de alcohol. Utilizamos el dato de la densidad como factor de conversión:

$$10 \text{ mL} \cdot \frac{0,79 \text{ g}}{1 \text{ mL}} = 7,9 \text{ g}$$

- Variación de entropía en la fusión: $\Delta S_{\text{fus.}} = \frac{Q_{\text{fus.}}}{T} = \frac{m \cdot L_{\text{fus.}}}{T}$

Sustituimos valores y calculamos. Debemos utilizar unidades coherentes:

$$\Delta S_{\text{fus.}} = \frac{7,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 105 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{(-114 + 273,15) \text{ K}} = 5,21 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

- Variación de entropía en la ebullición (vaporización): $\Delta S_{\text{vap.}} = \frac{Q_{\text{vap.}}}{T} = \frac{m \cdot L_{\text{vap.}}}{T}$

Sustituimos valores y calculamos. Debemos utilizar unidades coherentes:

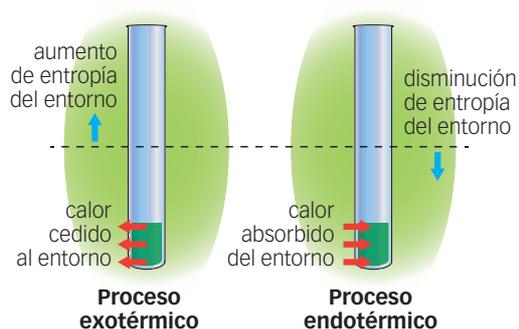
$$\Delta S_{\text{vap.}} = \frac{7,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 846 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{(78 + 273,15) \text{ K}} = 19,03 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Tanto la fusión como la ebullición son cambios de estado progresivos. Son procesos endotérmicos; por tanto, el calor es positivo, y la variación de entropía, positiva. La vaporización supone una mayor variación de entropía que la fusión porque en fase gas las moléculas han perdido toda fuerza de unión entre ellas.

- 12** El segundo principio de la termodinámica dice que un proceso es espontáneo si aumenta la entropía del universo. Haciendo uso de los flujos de calor entre el sistema y el entorno, explica por qué un proceso exotérmico, con variación de entropía positiva, siempre es espontáneo, mientras que un proceso endotérmico, con variación de entropía negativa, siempre es no espontáneo.

La variación de entropía del universo es la suma de la variación de entropía del sistema más la del entorno:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$



Proceso exotérmico. El sistema cede calor al entorno, lo que hace que aumente la entropía del entorno. Si además aumenta la entropía del sistema, la entropía del universo aumenta y el proceso siempre es espontáneo.

Proceso endotérmico. El sistema absorbe calor del entorno, lo que hace que disminuya la entropía del entorno. Si además disminuye la entropía del sistema, la entropía del universo también disminuye y el proceso nunca será espontáneo.

REACCIONES DE COMBUSTIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

EJEMPLO

Aunque en los medios de transporte habituales se utiliza gasolina, C_8H_{18} , o gasóleo como combustible, en los viajes espaciales se suele utilizar un compuesto a base de nitrógeno e hidrógeno denominado hidracina, N_2H_4 . La reacción de combustión también es diferente, pues el comburente que se utiliza para la hidracina es tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4 , una sustancia que se mantiene líquida a temperatura ambiente. Como resultado de esta combustión se produce gas nitrógeno y agua. Teniendo en cuenta los datos que se indican:

- Escribe la ecuación química ajustada del proceso de combustión de la hidracina. Compárala con la ecuación química del proceso de combustión de la gasolina. Analiza las sustancias que se producen en un caso y en el otro.
- Determina la energía que se puede obtener en la combustión de 1 kg de hidracina. Compáralo con la que se obtiene con 1 kg de gasolina.
- Sin tener en cuenta su precio, valora cuál de los dos combustibles es más rentable energéticamente y cuál es más respetuoso con el medio ambiente.

Datos: $M(N) = 14,01 \text{ u}$; $M(H) = 1,008 \text{ u}$; $M(C) = 12,00 \text{ u}$; (en kJ/mol) $\Delta H_f^\circ[N_2H_4(l)] = 50,6$; $\Delta H_f^\circ[N_2O_4(l)] = -19,5$; $\Delta H_f^\circ[C_8H_{18}(l)] = -250,1$; $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,5$; $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8$.

- Combustión de hidracina: $2 N_2H_4(l) + N_2O_4(l) \rightarrow 3 N_2(g) + 4 H_2O(l)$
Combustión de gasolina: $2 C_8H_{18}(l) + 25 O_2(g) \rightarrow 16 CO_2(g) + 18 H_2O(l)$

La gasolina necesita como comburente O_2 , un gas, mientras que el comburente de la hidracina es un líquido, N_2O_4 , más fácil de transportar en los vehículos espaciales. Como resultado de la combustión de la gasolina se produce CO_2 , un gas de los llamados de efecto invernadero; mientras que el gas que se produce en la combustión de la hidracina, N_2 , no lo es.

- Combustión de hidracina:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = \sum H_f^\circ \text{prod.} - \sum H_f^\circ \text{reac.} = \{3 \cdot \Delta H_f^\circ[N_2(g)] + 4 \cdot \Delta H_f^\circ[H_2O(l)]\} - \{2 \cdot \Delta H_f^\circ[N_2H_4(l)] + \Delta H_f^\circ[N_2O_4(l)]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = 3 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 4 \text{ mol} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 2 \text{ mol} \cdot 50,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ mol} \cdot \left(-19,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -1225 \text{ kJ}$$

En el proceso intervienen 2 moles de hidracina. Calculamos la masa molar de esta sustancia, $M(N_2H_4) = 14,01 \cdot 2 + 1,008 \cdot 4 = 32,05 \text{ g}$. Establecemos los factores de conversión adecuados para calcular la energía que se libera cuando se quema 1 kg de hidracina:

$$\frac{1000 \text{ g de } N_2H_4}{1 \text{ kg de } N_2H_4} \cdot \frac{1 \text{ mol de } N_2H_4}{32,05 \text{ g de } N_2H_4} \cdot \frac{-1225 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de } N_2H_4} = -19\,110 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Combustión de gasolina:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = \sum H_f^\circ \text{prod.} - \sum H_f^\circ \text{reac.} = \{16 \cdot \Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + 18 \cdot \Delta H_f^\circ[H_2O(l)]\} - \{2 \cdot \Delta H_f^\circ[C_8H_{18}(l)] + 25 \cdot \Delta H_f^\circ[O_2(g)]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = 16 \text{ mol} \cdot \left(-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 18 \text{ mol} \cdot \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 2 \text{ mol} \cdot \left(-250,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 25 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -10\,940 \text{ kJ}$$

En el proceso intervienen 2 moles de gasolina. Calculamos la masa molar de esta sustancia, $M(C_8H_{18}) = 12,00 \cdot 8 + 1,008 \cdot 18 = 114,1 \text{ g}$. Establecemos los factores de conversión adecuados para calcular la energía que se libera cuando se quema 1 kg de gasolina:

$$\frac{1000 \text{ g de } C_8H_{18}}{1 \text{ kg de } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{114,1 \text{ g de } C_8H_{18}} \cdot \frac{-10\,940 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de } C_8H_{18}} = -47\,900 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

De 1 kg de hidracina se consigue **menos energía** que de 1 kg de gasolina.

- Sin tener en cuenta el precio, **la gasolina es más rentable** que la hidracina desde el punto de vista energético. El gas que resulta de la combustión de la hidracina, el N_2 , no causa problemas medioambientales. De la gasolina se produce CO_2 , que influye en la cantidad de gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera.

REACCIONES DE COMBUSTIÓN

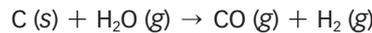
Nombre: _____

Curso: _____

Fecha: _____

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 13** El carbón se puede utilizar directamente como combustible. Pero es mucho más eficiente convertirlo primero en *syngas* o gas de síntesis, una mezcla de gases que resulta de hacer reaccionar carbón con vapor de agua. La ecuación química del proceso es la siguiente:



- a) Calcula la composición del *syngas* que se obtiene cuando reacciona 1 kg de carbón en esas condiciones.

	CO (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
ΔH_f° (kJ/mol)	-110,5	-393,5	-285,8

- b) Calcula la energía que se puede obtener cuando se queme todo el *syngas* obtenido en el paso anterior.

Datos $M(\text{C}) = 12,00$.

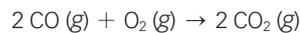
- a) Resolvemos el problema estequiométrico. Hay que calcular el equivalente en moles de 1 kg de carbón

$$1 \text{ kg de C} = 1000 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{12,00 \text{ g}} = 83,3 \text{ mol de C}$$

La estequiometría indica que se obtienen **83,3 mol de CO** y **83,3 mol de H₂**.

- b) Planteamos las ecuaciones químicas de la combustión del CO (g) y el H₂ (g) y calculamos la entalpía del proceso. Luego calculamos la energía que se libera cuando se queman 83,3 mol de cada uno.

- Para el CO:



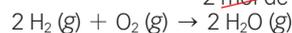
$$\Delta H_{\text{comb.}} = \sum H_{f \text{ prod.}}^\circ - \sum H_{f \text{ reac.}}^\circ = \{2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}]\} - \{2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO (g)}] + \Delta H_f^\circ [\text{O}_2 \text{ (g)}]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) - [2 \cdot (-110,5 \text{ kJ}) + 0 \text{ kJ}] = -566 \text{ kJ}$$

$$83,3 \text{ mol de CO} \cdot \frac{-566 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de CO}} = -23 563 \text{ kJ}$$

- Para el H₂:



$$\Delta H_{\text{comb.}} = \sum H_{f \text{ prod.}}^\circ - \sum H_{f \text{ reac.}}^\circ = \{2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O (g)}]\} - \{2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2 \text{ (g)}] + \Delta H_f^\circ [\text{O}_2 \text{ (g)}]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - [2 \cdot 0 \text{ kJ} + 0 \text{ kJ}] = -571,6 \text{ kJ}$$

$$83,3 \text{ mol de H}_2 \cdot \frac{-571,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de H}_2} = -23 796 \text{ kJ}$$

Cuando se queme todo el *syngas* que resulta de 1 kg de carbón se obtendrán: $-23 563 \text{ kJ} - 23 796 \text{ kJ} = -47 359 \text{ kJ}$

- 14** En los últimos tiempos se está proponiendo el bioetanol como un combustible alternativo a los derivados del petróleo. Se trata del compuesto etanol que se obtiene por fermentación de azúcares que se extraen de vegetales como la caña de azúcar o el maíz.

- a) Escribe la ecuación química correspondiente al proceso en que la glucosa, C₆H₁₂O₆, se descompone por fermentación en etanol, CH₃-CH₂OH, y dióxido de carbono. Utiliza los datos de entalpía de formación de las sustancias para calcular la variación de entalpía del proceso.
- b) Escribe la ecuación química del proceso de combustión del etanol y calcula la cantidad de energía que se puede obtener por combustión de 1 kg de etanol. Sin tener en cuenta el precio de su obtención, compara el poder calorífico del etanol con el de la gasolina.

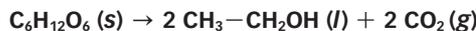
	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	CH ₃ -CH ₂ OH (l)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
ΔH_f° (kJ/mol)	-1273,3	-277,7	-393,5	-285,8

Datos: $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{C}) = 12,00$.

REACCIONES DE COMBUSTIÓN

Nombre: Curso: Fecha:

a) Ecuación química ajustada del proceso de fermentación de la glucosa:



$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{f,prod}}^{\circ} - \sum H_{\text{f,react}}^{\circ} = \{2 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} (\text{l})] + 2 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{CO}_2 (\text{g})]\} - \{\Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = [2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + 2 \cdot (-277,7 \text{ kJ})] - (-1273,3 \text{ kJ}) = -69,1 \text{ kJ}$$

b) Ecuación química ajustada del proceso de combustión del etanol:



$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{f,prod}}^{\circ} - \sum H_{\text{f,react}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \{2 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{CO}_2 (\text{g})] + 3 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{H}_2\text{O} (\text{l})]\} - \{\Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} (\text{l})] + 3 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{O}_2 (\text{g})]\}$$

Resolvemos para este caso, sustituimos valores y calculamos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = [2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ})] - [-393,5 \text{ kJ} + 3 \cdot 0 \text{ kJ}] = -1366,7 \text{ kJ}$$

Calculamos la masa molar del etanol y establecemos los factores de conversión adecuados para calcular la energía que se libera cuando se quema 1 kg de combustible:

$$M(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}) = 12,00 \cdot 2 + 1,008 \cdot 6 + 16,00 = 46,05 \text{ g}$$

$$\frac{1000 \text{ g de etanol}}{1 \text{ kg de etanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46,05 \text{ g}} \cdot \frac{-1366,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -29680 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

El poder calorífico del etanol es menor que el de la gasolina, pues de la combustión de 1 kg de gasolina se obtienen 47 900 kJ, (revisa el ejemplo).

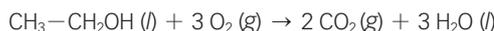
15 Muchas organizaciones apoyan la utilización de bioetanol afirmando que es una fuente de energía renovable que no produce un incremento del efecto invernadero, asociado a las emisiones de CO_2 .

a) Calcula la cantidad de CO_2 que se produce cada vez que se quema 1 kg de etanol.

b) Explica por qué se puede afirmar que es una fuente de energía renovable y que no produce un incremento del efecto invernadero.

Datos: $M(\text{O}) = 16,00$; $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{C}) = 12,00$.

a) Teniendo en cuenta la estequiometría del proceso, cada vez que se quema 1 mol de etanol, se producen 2 moles de CO_2 :



Conociendo la masa molar del etanol y del CO_2 , podemos calcular la cantidad de este gas que se libera cada vez que se quema 1 kg de etanol:

$$M(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}) = 12,00 \cdot 2 + 1,008 \cdot 6 + 16,00 = 46,05 \text{ g}$$

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

$$\frac{1000 \text{ g de etanol}}{1 \text{ kg de etanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol de etanol}}{46,05 \text{ g de etanol}} \cdot \frac{2 \text{ mol de CO}_2}{1 \text{ mol de etanol}} \cdot \frac{44,00 \text{ g de CO}_2}{1 \text{ mol de CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg de CO}_2}{1000 \text{ g de CO}_2} = 1,91 \frac{\text{kg de CO}_2}{\text{kg de etanol}}$$

b) El bioetanol se obtiene de plantas cultivadas. Durante su desarrollo, las plantas utilizan CO_2 de la atmósfera para realizar la función clorofílica, proceso en el cual fabrican glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. El CO_2 que se emite a la atmósfera durante la combustión es comparable al que es absorbido por las plantas durante su crecimiento. El balance total es que el bioetanol no contribuye a aumentar la cantidad neta de CO_2 en la atmósfera.