

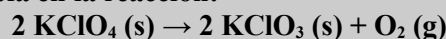
TEMA 4.- Termoquímica

CUESTIONES

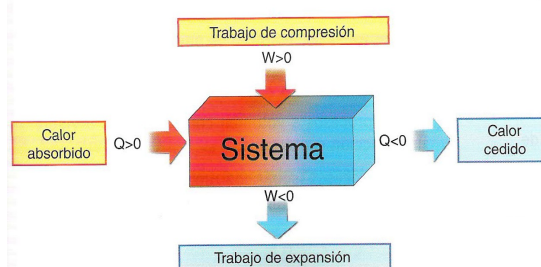
31.- a) Enuncie el primer principio de la Termodinámica.

b) Razone si cuando un sistema gaseoso se expandiona disminuye su energía interna.

c) Justifique cómo varía la entropía en la reacción:



a) El primer principio de la Termodinámica no es más que la aplicación de la ley de conservación de la energía a los intercambios energéticos – en forma de calor o de trabajo – entre un sistema física (o termodinámico) y su entorno. Establece que cuando un sistema absorbe o desprende energía en forma de calor, o bien cuando se realiza un trabajo (de compresión) sobre él o realiza un trabajo (de expansión) sobre el entorno, varía su energía interna (relacionada con las energías de todas las partículas que lo forman) de la siguiente manera:



$$\Delta U = Q + W$$

donde el criterio de signos para el calor y el trabajo se muestran en la figura superior derecha.

b) Si un sistema gaseoso se expandiona, entonces ha realizado un trabajo sobre el entorno, el cual será negativo de acuerdo con el criterio de signos antes indicado. Pueden darse las siguientes posibilidades:

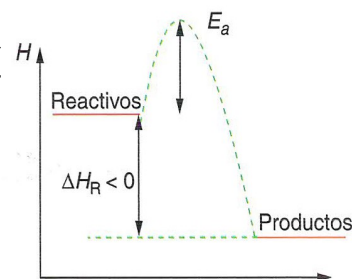
- Si la cantidad de calor intercambiada no ha variado (nada nos dicen en el enunciado sobre ello), entonces la variación de energía interna se hace negativa, lo cual significa que la energía interna del sistema gaseoso disminuirá.
- Si el sistema absorbe o desprende calor, disminuirá su energía interna siempre que dicho calor se desprenda ($Q < 0$); si absorbe calor, disminuirá su energía interna siempre que el calor absorbido sea menor que el trabajo de expansión.

c) La entropía de la reacción química propuesta aumenta, ya que cuando tiene lugar aparece un producto en estado gaseoso – el oxígeno – que conlleva un aumento del desorden del sistema y, por tanto, de la entropía.

32.- Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones, en relación con un proceso exotérmico:

- La entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.
- El proceso siempre será espontáneo.

a) Sabemos que en cualquier proceso exotérmico, $\Delta H < 0$. Ello significa que la cantidad de entalpía de los reactivos es mayor que la de los productos, desprendiéndose en forma de calor (a presión constante) la diferencia de entalpía entre ambos. Puede observarse en el diagrama entálpico de la derecha. La afirmación es, por tanto, falsa.



b) Es falsa. Sabemos que para que un proceso sea espontáneo, debe disminuir la energía libre de Gibbs una vez que ha tenido lugar:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Observar que aunque el término entálpico sea negativo, si la entropía de la reacción disminuye ($\Delta S < 0$) y la temperatura es lo suficientemente grande, puede suceder que el término entrópico sea, en valor absoluto, mayor que el entálpico:

$$|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$$

En tal caso, la energía libre de Gibbs aumenta ($\Delta G > 0$) y la reacción no sería espontánea. Por tanto, la afirmación es falsa.

33.- Justifique si es posible que:

- Una reacción endotérmica sea espontánea.
- Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante sean iguales en algún proceso químico.

a) Sí es posible. Sabemos que para que una reacción sea espontánea, debe disminuir la energía libre de Gibbs una vez que ha tenido lugar:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Observar que aunque el término entálpico sea positivo al tratarse de una reacción endotérmica, si la entropía de la reacción aumenta ($\Delta S > 0$) y la temperatura es lo suficientemente grande, puede suceder que el término entrópico sea, en valor absoluto, mayor que el entálpico:

$$|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$$

En tal caso, la energía libre de Gibbs disminuye ($\Delta G < 0$) y la reacción sería espontánea.

b) Los calores de reacción a presión constante (Q_p) y a volumen constante (Q_v) de cualquier proceso químico están relacionados de la manera siguiente:

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V = Q_v + \Delta n \cdot RT$$

Ambos calores serán iguales siempre y cuando no tenga lugar una variación apreciable de volumen cuando termine la reacción química ($\Delta V = 0$), lo cual sucede siempre que no varíe el número total de moles gaseosos (o lo que es lo mismo, el número total de moles gaseosos de los reactivos y de los productos debe coincidir). Recordar que, aunque las sustancias sólidas y líquidas ocupen un determinado volumen, éste es despreciable en comparación con el volumen que ocupa una sustancia gaseosa.

34.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- La reacción $N_2H_4(g) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2(g)$ $\Delta H = -95'40 \text{ kJ}$, es espontánea.
- La entalpía es una función de estado.
- Todos los procesos espontáneos producen un aumento de la entropía del universo.

a) Es verdadera. Observar que, una vez que la reacción química ha tenido lugar, aumenta el número de moles de sustancias gaseosas, por lo que aumenta el grado de desorden, es decir, $\Delta S > 0$. Como la energía libre disminuye, entonces la reacción será espontánea:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

pues los términos entálpico y entrópico son negativos.

b) Es verdadera. La entalpía es la cantidad de calor, a presión constante, que se absorbe o desprende cuando tiene lugar un proceso químico. Se calcula de la manera siguiente:

$$H = U + pV$$

La entalpía depende de la energía interna, de la presión y del volumen; estas tres magnitudes son funciones de estado, de manera que la entalpía también lo será. Así pues, la variación de entalpía de un proceso no dependerá de cómo haya transcurrido, sino únicamente de los estados inicial y final (reactivos y productos si se trata de una reacción química).

c) Es verdadera. De acuerdo con el segundo principio de la Termodinámica, en cualquier proceso espontáneo se produce un aumento de la entropía del Universo, es decir, del sistema que sufre el proceso y de su entorno. Este principio se corresponde con un aumento del desorden al tener lugar el proceso de manera espontánea.

35.- a) Explique si un proceso exotérmico será siempre espontáneo.

b) Indique si un proceso que suponga un aumento de desorden será siempre espontáneo.

c) ¿Por qué hay procesos que son espontáneos a una determinada temperatura y no lo son a otra temperatura?

a) Para que un proceso químico sea espontáneo debe disminuir la energía libre una vez que ha tenido lugar:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Si el proceso es exotérmico ($\Delta H < 0$) entonces el término entálpico es negativo; para que el proceso sea espontáneo deberá cumplirse alguna de las dos condiciones siguientes:

- Aumento de la entropía (del desorden) al tener lugar el proceso, pues en tal caso el término entrópico también será negativo.
- Aunque disminuya la entropía ($\Delta S < 0$), el proceso será espontáneo siempre y cuando la temperatura a la que transcurra cumpla la siguiente condición:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \Rightarrow |\Delta H| > |T \cdot \Delta S| \Rightarrow T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

pues de esta manera el término entálpico es, en valor absoluto, mayor que el término entrópico.

c) Tal y como hemos indicado en el apartado anterior, el que un proceso sea, o no, espontáneo depende de la temperatura a la que tenga lugar. Así, hay un cierto valor de la temperatura (llamado temperatura de equilibrio) a partir del cual el proceso es espontáneo, de manera que si la temperatura es inferior a dicho valor, el proceso dejará de ser espontáneo.

36.- Justifique si en determinadas condiciones de temperatura puede ser espontánea una reacción química, la cual:

- Es exotérmica y en ella disminuye el desorden.
- Es endotérmica y en ella disminuye el desorden.
- $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$.

Sabemos que para que una reacción sea espontánea, debe disminuir la energía libre de Gibbs una vez que ha tenido lugar:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

a) Si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y en ella disminuye el desorden ($\Delta S < 0$), entonces el término entálpico es negativo y el entrópico, positivo. Para que la energía libre disminuya deberá cumplirse que:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \Rightarrow |\Delta H| > |T \cdot \Delta S| \Rightarrow T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

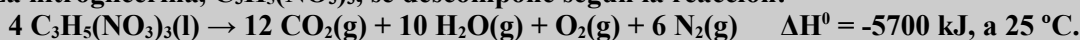
Así pues, una reacción exotérmica que transcurre con una disminución de entropía será espontánea siempre que la temperatura a la que tenga lugar sea menor que el cociente entre los valores absolutos de las variaciones de entalpía y de entropía.

b) Si la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y en ella disminuye el desorden ($\Delta S < 0$), entonces los términos entálpico y entrópico son positivos, por lo que $\Delta G > 0$ para cualquier valor de la temperatura. Es decir, una reacción endotérmica que transcurra con una disminución de entropía NUNCA será espontánea.

c) Si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y en ella aumenta el desorden ($\Delta S > 0$), entonces los términos entálpico y entrópico son negativos, por lo que $\Delta G < 0$ para cualquier valor de la temperatura. Es decir, una reacción exotérmica que transcurra con un aumento de entropía SIEMPRE será espontánea.

PROBLEMAS

37.- a) La nitroglicerina, $C_3H_5(NO_3)_3$, se descompone según la reacción:



Calcule la entalpía de formación estándar de la nitroglicerina. Datos: $\Delta H_f^0[H_2O(g)] = -241'8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393'5 \text{ kJ/mol}$.

b) Calcular la energía reticular del fluoruro de sodio a partir de los siguientes datos:

- Energía de ionización del sodio = 496'17 kJ/mol
- Entalpía de sublimación del sodio = 98'23 kJ/mol
- Entalpía de disociación del flúor = 198'13 kJ/mol
- Afinidad electrónica del flúor = - 376'2 kJ/mol
- Entalpía de formación del fluoruro de sodio = - 571 kJ/mol

a) La entalpía estándar de una reacción se calcula a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos de la siguiente manera:

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

Sustituyendo los datos que nos dan, queda:

$$- 5700 = [12 \cdot (-393'5) + 10 \cdot (- 241'8)] - 4 \cdot \Delta H_f^0[C_3H_5(NO_3)_3(l)]$$

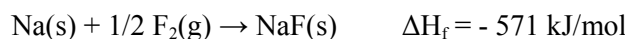
Despejando, resultará que:

$$\Delta H_f^0[C_3H_5(NO_3)_3(l)] = - 360 \text{ kJ/mol}$$

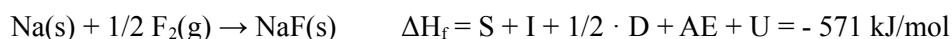
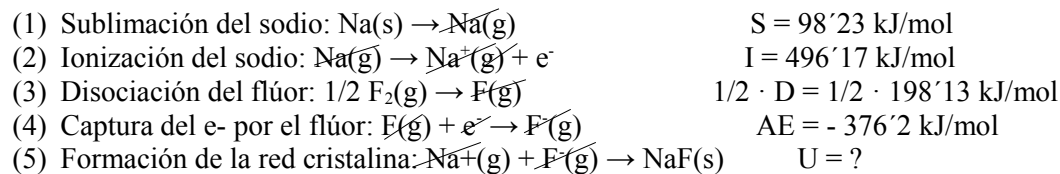
El valor negativo de la entalpía de formación nos indica que la nitroglicerina es más estable que los elementos que la forman (por separado).

b) Para calcular la energía reticular del fluoruro de sodio escribiremos el ciclo de Born-Haber del mismo; éste consiste en que la formación de dicha sustancia puede considerarse constituida por varias etapas. La suma algebraica de los calores (o entalpías) absorbidos o desprendidos en ellas será, de acuerdo con la ley de

Hess, igual a la entalpía de formación de dicha sustancia:



Las etapas que conforman el proceso anterior son las siguientes:



Despejando la energía reticular, obtenemos el siguiente valor:

$U = - 888'265 \text{ kJ/mol}$

De acuerdo con el convenio de signos establecido, el signo negativo de la energía reticular nos indica que la formación de la estructura cristalina a partir de los aniones y cationes que la forman es un proceso exotérmico, lo cual explica su elevada estabilidad.

38.- Dadas las entalpías estándar de formación del CO_2 , $-393'5 \text{ kJ/mol}$, y del SO_2 , $-296'1 \text{ kJ/mol}$, y la de combustión: $\text{CS}_2(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^0 = -1072 \text{ kJ}$.

Calcule:

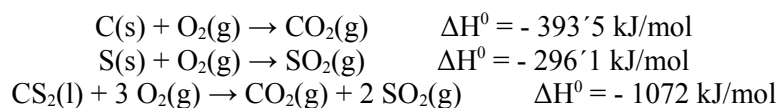
- a) La entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono.
- b) La energía necesaria para la síntesis de 2'5 kg de disulfuro de carbono.

Masas atómicas: C = 12; S = 32.

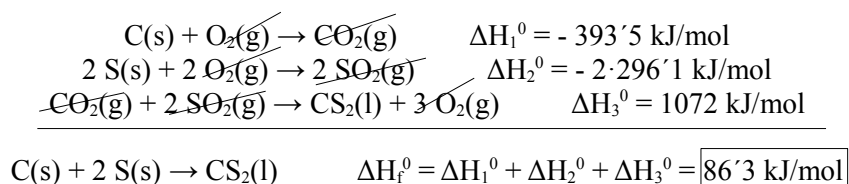
a) Nos piden calcular la entalpía estándar de la reacción:



Y conocemos las entalpías estándar de los siguientes procesos:



De acuerdo con la ley de Hess, si una reacción puede obtenerse a partir de varias etapas, el calor absorbido o desprendido en la misma se calcula a partir de la suma algebraica de los calores absorbidos o desprendidos en cada una de dichas etapas. Teniendo en cuenta que la entalpía es una magnitud extensiva (a mayor cantidad de sustancia obtenida, mayor cantidad de entalpía) y que si una reacción directa es exotérmica entonces la reacción inversa será endotérmica, tendremos:



Observar que la síntesis o formación del disulfuro de carbono es un proceso endotérmico.

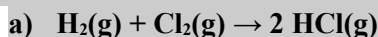
b) De acuerdo con la reacción de formación del $\text{CS}_2(\text{l})$, para que se forme un mol de dicha sustancia se necesitan 86'3 kJ de energía en forma de calor (a presión constante); 2'5 kg de disulfuro de carbono son:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2500 \text{ g}}{76 \text{ g/mol}} = 32'89 \text{ moles } \text{CS}_2$$

La energía (en forma de calor a presión constante) necesaria para la síntesis de 2'5 kg de CS_2 será:

$$\frac{1 \text{ mol } \text{CS}_2}{32'89 \text{ moles } \text{CS}_2} = \frac{86'3 \text{ kJ}}{x} \Rightarrow x = \boxed{2838'82 \text{ kJ}}$$

39.- Determine los valores de las entalpías de las siguientes reacciones:



Datos: Energías de enlace ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): (H-H) = 436'0; (Cl-Cl) = 242'7; (C-H) = 414'1; (C=C) = 620'1; (H-Cl) = 431'9; (C-C) = 347'1.

a) La entalpía de la reacción se calcula de la manera siguiente:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{(\text{enlaces rotos})} - \sum \Delta H_{(\text{enlaces formados})}$$

En los reactivos se rompe un enlace H-H y un enlace Cl-Cl; en los productos se forman dos enlaces H-Cl. Así pues:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{(\text{enlaces rotos})} - \sum \Delta H_{(\text{enlaces formados})} = 2 \cdot 436'0 + 2 \cdot 242'7 - 2 \cdot 431'9 = \boxed{493'6 \text{ kJ/mol}}$$

b) La entalpía de la reacción se calcula de la manera siguiente:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{(\text{enlaces rotos})} - \sum \Delta H_{(\text{enlaces formados})}$$

En los reactivos se rompen 4 enlaces C-H, un enlace C=C y un enlace H-H; en los productos, se forman 6 enlaces C-H y un enlace C-C. Así pues:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{(\text{enlaces rotos})} - \sum \Delta H_{(\text{enlaces formados})} = 4 \cdot 414'1 + 620'1 + 436'0 - 6 \cdot 414'1 - 347'1 = \boxed{-119'2 \text{ kJ/mol}}$$

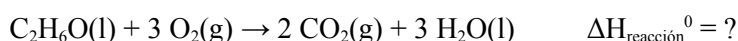
40.- Las entalpías de formación estándar del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son, respectivamente, -277'30 kJ/mol, -393'33 kJ/mol y -285'50 kJ/mol. Calcule:

a) La entalpía de combustión del etanol.

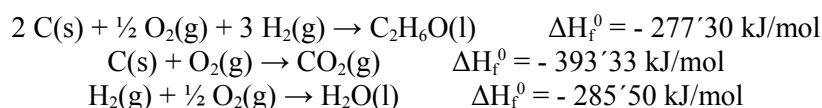
b) El calor que se produce al quemar 4'60 g de etanol.

Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16.

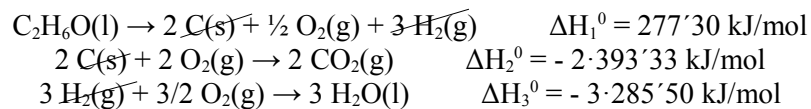
a) Nos piden calcular la entalpía estándar de la reacción:



Y conocemos las entalpías estándar de los siguientes procesos:



De acuerdo con la ley de Hess, si una reacción puede obtenerse a partir de varias etapas, el calor absorbido o desprendido en la misma se calcula a partir de la suma algebraica de los calores absorbidos o desprendidos en cada una de dichas etapas. Teniendo en cuenta que la entalpía es una magnitud extensiva (a mayor cantidad de sustancia obtenida, mayor cantidad de entalpía) y que si una reacción directa es exotérmica entonces la reacción inversa será endotérmica, tendremos:



b) En primer lugar, calculamos cuántos moles son 4'60 g de etanol:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4'60 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 0'1 \text{ moles C}_2\text{H}_6\text{O}$$

La energía (en forma de calor a presión constante) que se desprende al quemar 4'60 g de etanol será:

$$\frac{1 \text{ mol etanol}}{0'1 \text{ moles etanol}} = \frac{- 1365'86 \text{ kJ}}{x} \Rightarrow x = \boxed{- 136'586 \text{ kJ}}$$