

TERMOQUÍMICA o TERMODINÁMICA

IMPORTANTE: EN AÑOS ANTERIORES NO SE INCLUÍA LA TERMOQUÍMICA, PERO A PARTIR DE ESTE AÑO, SÍ. POR LA NOVEDAD ES MUY POSIBLE QUE SE PREGUNTE. ES UN TEMA FÁCIL Y LOS PROBLEMAS SIEMPRE SALEN OJO: LOS PROBLEMAS PUEDEN INCLUIR ESTEQUIOMETRÍA

Durante mucho tiempo se creía que el calor era un fluido imponderable (En la Física newtoniana del siglo XVIII y principios del XIX, los imponderables se caracterizaban por ser fenómenos que no se podían pesar o matematizar y que eran considerados fluidos: calórico, eléctrico, etc., que se transmitían a través del éter. Gracias a las aportaciones de Joule, demostrando que el calor era una forma de transferencia de energía al igual que el trabajo mecánico, nació la termodinámica. Esta nueva rama de la física se encarga de estudiar las relaciones entre el calor, Q , y el trabajo, W , y las transferencias de Energía entre los sistemas físicos y su entorno.

CONCEPTOS TERMODINÁMICOS

- **Termodinámica:** Es la ciencia que estudia los cambios de energía que tienen lugar en los procesos físicos y químicos. Toda reacción química va acompañada siempre de la absorción o del desprendimiento de energía luminosa, eléctrica, mecánica etc., siendo la más frecuente la calorífica.
- **Sistema:** Parte del Universo separada del exterior, medio ambiente, entorno o alrededores, por superficies reales o imaginarias. Pueden ser:
 - Abiertos: pueden cambiar materia y energía con el exterior.
 - Cerrados: pueden intercambiar energía pero no materia con el exterior.
 - Aislados: no pueden intercambiar ni materia ni energía. El único sistema aislado es el propio Universo.

Ejemplo: Las sustancias contenidas en un tubo de ensayo para provocar una reacción química constituyen un sistema; si el tubo de ensayo está tapado, será un sistema cerrado, mientras que si no lo está, será un sistema abierto.

Los sistemas también se pueden clasificar en:

- Homogéneos: Si constan de una sola fase, es decir, se presenta uniforme. Por ejemplo, cuando todas las sustancias están en estado gaseoso o en disolución.
- Heterogéneos: Si constan de varias fases, con superficies de separación entre ellas. (Ej: mezcla de aceite y agua)
- **Estado:** Situación específica en la que se encuentra un sistema.
- **Propiedades o variables de estado:** Aquellas magnitudes que determinan el estado de un sistema. Pueden ser:
 - Intensivas: No dependen de la cantidad de materia del sistema y se pueden determinar en un punto cualquiera del sistema. Ejemplos: P , T , concentración, etc.
 - Extensivas: Dependen de la cantidad de materia del sistema y se extienden a todo el sistema. Ejemplos: m , V , S , U , etc.
- **Función de estado:** Aquellas variables de estado que tienen un valor determinado para cada estado y su valor es independiente del camino seguido para alcanzarlo.
Ejemplo: Energía, entalpía, energía interna, etc.
- **Ecuación de estado:** Ecuación que liga variables de estado.
- **Sistema en equilibrio:** Si las variables que definen el estado del sistema no varían con el tiempo.
- **Proceso irreversible:** (casi todos los reales lo son). Si para volver de nuevo al estado inicial hay que provocar alguna variación.
- **Proceso reversible:** Se puede pasar de nuevo al estado inicial, sin provocar ninguna variación

CALOR Y TRABAJO

El intercambio de energía entre un sistema y los alrededores puede tener lugar en forma de calor (Q) y de trabajo (W). La energía es función de estado, pero el calor y el trabajo no, ya que los cuerpos no tienen ni calor ni trabajo, éstos tan sólo son energía en tránsito.

• **Calor:** Energía intercambiada debida a la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores.

- Calor específico: C_e , es la cantidad de calor que hay que suministrar a 1 g de sustancia para que aumente su temperatura 1 °C. (Cada sustancia tiene su C_e)

$$Q_{\text{absorbido}} \text{ o } Q_{\text{cedido}} = m C_e \Delta T$$

m = masa (g), ΔT = diferencia de temperatura (°C), C_e = (cal/g.°C)

En el SI: m (kg), ΔT (K), C_e (J/kg.K)

NOTA: Tened en cuenta que esto ocurre entre dos cuerpos, uno gana y otro cede calor.

Sin embargo, los cambios de estado se producen a temperatura constante. Este resultado da lugar a una propiedad característica de cada sustancia denominada **calor latente L**, que es el calor necesario para que 1 kg de sustancia, realice un cambio de estado a temperatura constante. Su unidad en el SI es el J/kg. Esto da lugar a la expresión, $Q = mL$, siendo Q la energía transferida en forma de calor, m la masa y L el calor latente de la sustancia. Según sea el cambio de estado podemos tener L_f , L_v o L_s para la fusión, vaporización o sublimación respectivamente.

• **Trabajo de expansión y compresión:** Realizar trabajo supone la transmisión de energía debido a la acción de una fuerza que lleva consigo un desplazamiento. En Química interesa el trabajo realizado por un gas sometido a una presión exterior, presión atmosférica, supuesta constante.

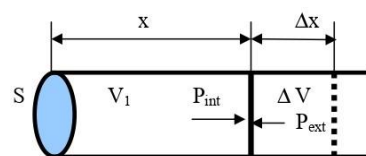
El trabajo realizado por el sistema (gas) al realizar el desplazamiento Δx , y pasar de ocupar un volumen V_1 a ocupar un volumen V_2 es:

$$W = F_{\text{ext}} \Delta x = F_{\text{ext}} \Delta x \cos \alpha$$

el desplazamiento Δx y la F_{ext} tienen sentidos opuestos



forman un ángulo $\alpha = 180^\circ$



Y sabemos que la Presión $P = F/S$ (fuerza/superficie) $F = P.S$ y el volumen $V = S. \Delta x$

$$W = F_{\text{ext}} \Delta x \cos \alpha = F_{\text{ext}} \Delta x \cos 180 = F_{\text{ext}} \Delta x (-1) = - F_{\text{ext}} \Delta x = - P.S. \Delta x = -P. \Delta V$$

$$W = -P. \Delta V$$

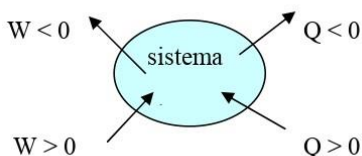
De las fórmulas del calor y trabajo se deducen los signos:

$W > 0$ (+) sí $\Delta V < 0$; ($V_2 < V_1$) . Disminuye el volumen del sistema. Es decir, se trata de un trabajo de COMPRESIÓN realizado por el entorno sobre el sistema.

$W < 0$ (-) sí $\Delta V > 0$; ($V_2 > V_1$) . Aumenta el volumen del sistema. Es decir, se trata de un trabajo de EXPANSIÓN realizado por el sistema

$Q > 0$ (+) sí $\Delta T > 0$; ($T_2 > T_1$) . Aumenta la temperatura del sistema. Es decir, se trata de un calor ABSORBIDO por el sistema.

$Q < 0$ (-) sí $\Delta T < 0$; ($T_2 < T_1$) . Disminuye la temperatura del sistema. Es decir, se trata de un calor CEDIDO por



Significado del signo: Todo lo que entra al sistema (Q o W) le hace aumentar su energía interna y se le asigna signo + , mientras que lo que sale, le hace disminuir su energía interna y se considera - .

Energía interna: U

Es una función de estado extensiva que representa la energía total almacenada en un sistema asociada a la estructura del mismo y es la suma de:

- Energía cinética de sus partículas (átomos, moléculas, iones, electrones, etc.) como consecuencia de sus movimientos de vibración, rotación y traslación de las mismas.
- Energía potencial de las partículas, debido a las fuerzas atractivas entre las mismas y entre los electrones y el núcleo atómico.
- Energía potencial nuclear, debido a las fuerzas atractivas nucleares.
- Otras clases de energía Es.

La energía interna depende de la clase y número de átomos y moléculas, de los enlaces entre átomos y moléculas, de la masa y de la temperatura entre otros factores.

Experimentalmente la energía interna, U, de un sistema no se puede calcular, pero sí su variación (ΔU) cuando el sistema pasa de un estado a otro. Como ya hemos dicho es una función de estado: depende del estado inicial y final, con independencia del camino seguido para pasar de uno a otro

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA.

Enunciado: *“En un sistema cerrado, la energía intercambiada en forma de calor y trabajo entre el sistema y los alrededores es igual a la variación de la energía interna del sistema”.*

O bien: *“Si se comunica un calor Q a un sistema cerrado y éste realiza un trabajo W, la suma Q + W es igual a la variación de la energía interna del sistema”:*

$$\Delta U = Q + W$$

Este primer principio es la aplicación del principio de la conservación de la energía: “la energía del Universo (sistema más entorno) permanece constante” a un sistema cerrado.

Casos Particulares:

1) Transformación a volumen constante (llamada isócora)

Sí $V = \text{cte}$ $\Delta V = 0$ $W = -P \cdot \Delta V = 0$ y por tanto, el 1er principio: $\Delta U = Q + W$ $\Delta U = Q_v + W$

(Q_v significa Q a V cte)

queda como $\Delta U = Q_v + W = Q_v + 0 = Q_v$

$$\Delta U = Q_v$$

El calor absorbido o desprendido por el sistema a volumen constante es igual a la variación de energía interna del sistema.

2) Transformación a presión constante (llamada isóbara)

$\Delta U = Q_p + W$

(Q_p significa Q a P cte)

$\Delta U = Q_p + W$ $Q_p = \Delta U - W = \Delta U - (-P \Delta V) = \Delta U + P \Delta V = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1) = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$

Por definición al término $U + P V$ se le llama **entalpía H** (importantísima en la termoquímica)

Entalpía $H = U + PV$

Así, $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

$$Q_p = \Delta H$$

“El calor absorbido o desprendido por el sistema a presión constante es igual a la variación de la entalpía del sistema”.

La entalpía es también función de estado extensiva.

Relación entre Q_p y Q_v y entre ΔH e ΔU :

Del primer principio, $\Delta U = Q_p + W$ $Q_p = \Delta U - (-P \Delta V)$ $Q_p = \Delta U + P \Delta V$

Y como $\Delta U = Q_v$ y $Q_p = \Delta H$, sustituimos:

$Q_p = Q_v + P \Delta V$ y $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$

CALOR DE REACCION

Dada una reacción cualquiera $aA + bB \rightarrow cC + dD$ se llama calor de reacción:

“El calor (la energía calorífica) absorbido o desprendido en una reacción, para que la temperatura del sistema permanezca constante durante el proceso”.

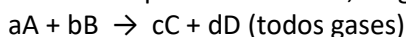
Como la reacción puede tener lugar a presión constante o a volumen constante, hay que distinguir entre Q_p y Q_v que pueden ser iguales o diferentes.

El calor de reacción se da a volumen constante (Q_v) en los casos siguientes:

- Reacción entre sólidos y líquidos, ya que no hay variación de volumen, $\Delta V = 0$.
- Reacción entre gases en un recipiente cerrado.
- Reacción entre gases en recipiente abierto provisto de émbolo móvil, sin variar el número de moles.

El calor de reacción se da a presión constante (Q_p) en casi todas las reacciones de laboratorio, ya que tienen lugar en recipientes abiertos y por tanto la presión es la atmosférica. Cuando no se especifica el calor de reacción se sobreentiende que es Q_p .

• En las reacciones en las que intervienen gases, teniendo en cuenta la ecuación general de los gases ideales $PV = nRT$, se deduce que $P \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$, luego nos fijaremos en el Δn de los gases



$$Q_p = Q_v + P \Delta V = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b) \text{ (coeficientes estequiométricos de los gases)}$$

Ejemplo resuelto:

Sabiendo que para la reacción $Zn (s) + 2 HCl (g) \rightarrow ZnCl_2 (s) + H_2 (g)$, $Q_v = -160 \text{ kJ/mol}$ a 0°C y 1 atm de presión. ¿Qué valor tendrá Q_p ?

Comprobar que la reacción está ajustada

$$Q_p = Q_v + P \Delta V = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

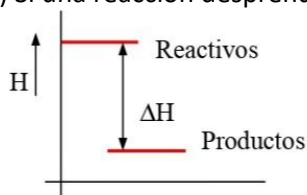
$$\Delta n \text{ (de gases, 1 de } H_2 \text{ y 2 de HCl)} \quad \Delta n = 1 - 2 = -1$$

OJO, R se debe pasar al SI, se supone que le darán: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} / \text{mol} \cdot \text{K}$

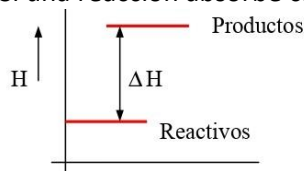
$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -160 + ((-1) 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 273) = -162,27 \text{ kJ/mol}$$

Consideraciones importantes:

1) Si una reacción desprende calor se llama exotérmica, $\Delta H < 0$ (entalpía negativa)



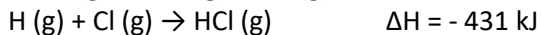
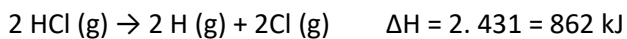
Si una reacción absorbe calor se llama endotérmica, $\Delta H > 0$ (entalpía positiva)



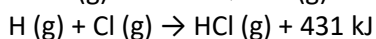
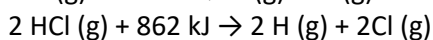
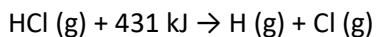
2) El calor de reacción viene referido al estado físico y al número de moles de los componentes indicados en la correspondiente ecuación estequiométrica, por tanto, si una ecuación se multiplica por “n” su calor de reacción se multiplica por “n” y si la reacción se invierte, el calor de reacción cambia de signo.

Ejemplos:





Las ecuaciones anteriores también se pueden expresar de la siguiente forma:



ΔH también se puede expresar en cal o kcal. (1 cal = 4,18 Julios)

3) El calor de reacción depende de las condiciones de presión y temperatura a las que tiene lugar el proceso:

- Se llaman condiciones estándar de reacción: **25°C y 1 atm.** (No confundir con las condiciones normales)

- Se llama estado normal o estándar de un elemento o compuesto, a la forma física más estable del mismo en las condiciones estándar.

Ejemplos: Estado estándar del carbono: C (grafito)

Estado estándar del agua: H₂O (líquida)

Estado estándar del hidrógeno: H₂ (gas)

4) Al igual que la energía interna U, es imposible calcular el valor absoluto de H; tan sólo se puede calcular variaciones de la entalpía (ΔH), aunque arbitrariamente se toma como entalpía cero (origen de entalpías) a la entalpía de cualquier elemento o una sustancia simple (H₂, O₂, Cl₂, ...) en su estado estándar y en las condiciones estándar.

Ejemplos:

Entalpía (H) del H₂ (g) a 25°C y 1 atm. = 0

Entalpía (H) del C (grafito) a 25°C y 1 atm. = 0

Entalpía (H) del C (diamante) a 25°C y 1 atm $\neq 0$ por no ser la forma más estable

Entalpía (H) del Cl₂ (l) a 25°C y 1 atm. $\neq 0$ por no ser la forma más estable (el Cl₂ es un gas y dice líquido (H Cl₂(g) = 0)

Entalpía (H) del H₂O (l) a 25°C y 1 atm $\neq 0$ por ser un compuesto.

Las entalpías en condiciones estándar se representan con un "cerito": ΔH^0

Entalpía de formación

Recibe el nombre de entalpía de formación "la variación de entalpía (calor absorbido o desprendido a presión constante) que acompaña a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos".

Se debe formar el compuesto a partir de sus elementos en su estado natural, que tienen entalpía 0.

Ejemplo: $2 \text{C} + 3 \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\Delta H = \Delta H_f$ del etanol

• Si tanto el producto (compuesto) como los reactivos (elementos) están en su estado estándar, se llama **entalpía estándar de formación**, y se representa por ΔH_f

Ejemplo: $\text{H}_2 \text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ ΔH_f del H₂O(l) = - 68,32 kcal/mol

Lógicamente ΔH_f de cualquier elemento en su estado estándar es cero. Por ejemplo,

ΔH_f del C(grafito) es 0, ya que está en su estado estándar, pero si el elemento no está en su estado estándar, por

ejemplo C(diamante): ΔH_f C (diamante) $\neq 0$. Ya se trata de una reacción, hay que formar el C(diamante) a partir del

C(grafito): $\text{C (grafito)} \rightarrow \text{C (diamante)}$

Otros calores de reacción.

- Calor de combustión: calor absorbido o desprendido en la reacción de 1 mol de una sustancia con el oxígeno.

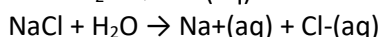
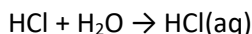
Ejemplo: $\text{C (grafito)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)}$ $\Delta H = -94 \text{ kcal/mol}$

- Calor de neutralización: Calor desprendido en la reacción de 1 mol de H⁺(aq) con 1 mol de OH⁻(aq) para formar 1 mol de agua.

Ejemplo: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ $\Delta H = -57 \text{ kJ/mol}$

- Calor de solvatación o disolución: Calor absorbido o desprendido en la disolución de 1 mol de sustancia. Si el disolvente es el agua se llama calor de hidratación.

Recordemos que en la disolución de una sustancia covalente sus moléculas se rodean de moléculas de disolvente, y en el caso de un compuesto iónico se rompe el retículo cristalino, se separan sus iones y se rodean de moléculas de disolvente:

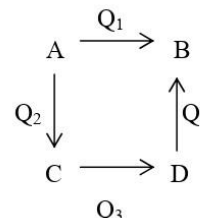


Cálculo de calores de reacción. Ley de Hess. (IMPORTANTE)

Por ser la entalpía una función de estado se deduce la ley de Hess: *“el calor de reacción (variación de entalpía), es independiente del camino seguido, es decir, es el mismo si la reacción se realiza directamente o a través de etapas intermedias”* (Un ejemplo visto en el enlace es el cálculo de la energía reticular en un compuesto iónico por el ciclo de Born-Haber).

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

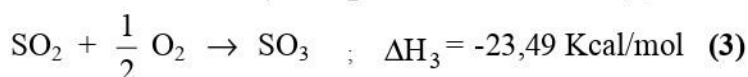
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$



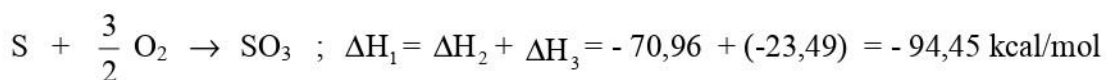
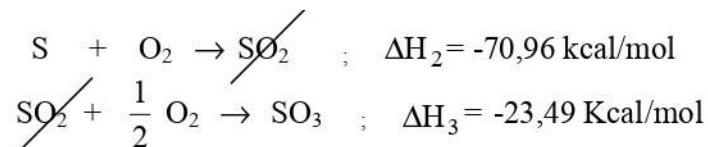
De una forma más práctica se puede enunciar: *“Si una ecuación química se puede expresar como suma algebraica de otras, su calor de reacción es la suma algebraica de los calores de reacción de las reacciones parciales”*.

Ejercicio resuelto:

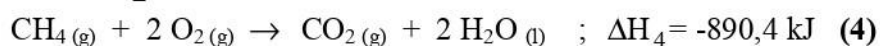
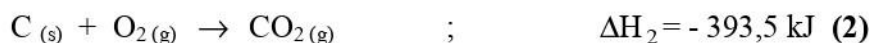
Calcula ΔH_1 para la reacción $\text{S} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, (1), sabiendo que



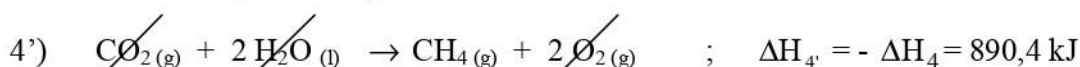
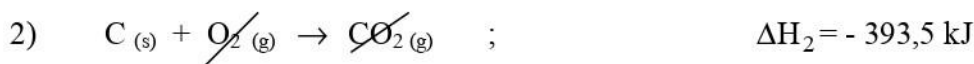
Solución: sumando las ecuaciones (2) y (3) se llega a la ecuación (1).



Ejercicio resuelto: Calcula ΔH para la reacción $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ (1) a partir de



Solución: sumamos la (2), la (3) multiplicada por dos y la contraria de la (4)

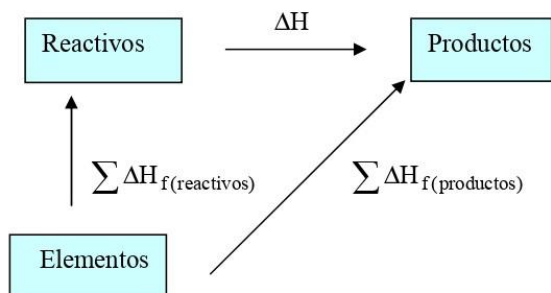


La ley de Hess permite calcular la ΔH de algunas reacciones de forma indirecta, que directamente no se pueden medir, bien por ser la reacción incompleta o bien porque se dan otras reacciones secundarias.

Calor de reacción y entalpías de formación.

Basándonos en la ley de Hess podemos calcular la ΔH de una reacción cualquiera, a partir de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en la reacción.

En efecto, en una reacción cualquiera los elementos que forman los reactivos son los mismos que forman los productos, pero están combinados de distinta forma:

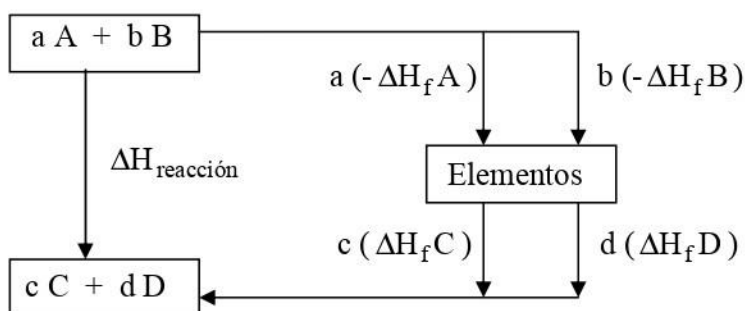


de donde se deduce:

$$\sum \Delta H_{f(\text{productos})} = \sum \Delta H_{f(\text{reactivos})} + \Delta H \quad ; \quad \text{y, por tanto:}$$

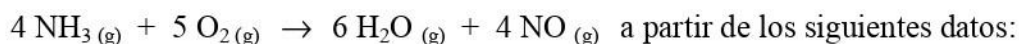
$$\Delta H = \sum \Delta H_{f(\text{productos})} - \sum \Delta H_{f(\text{reactivos})}$$

es decir, para la reacción: $a A + b B \rightarrow c C + d D$



$$\Delta H_{\text{reacción}} = c(\Delta H_f C) + d(\Delta H_f D) - [a(\Delta H_f A) + b(\Delta H_f B)]$$

Ejercicio resuelto: Calcula la variación de entalpía, ΔH , de la reacción:



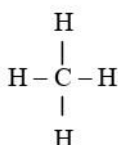
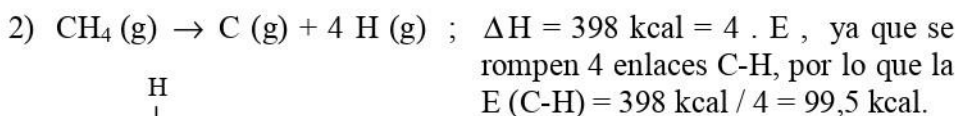
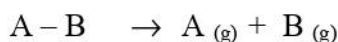
$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_f \text{NO}(\text{g}) = 90,4 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_f \text{NH}_3(\text{g}) = -46,2 \text{ kJ/mol}.$$

Solución: $\Delta H = 6 \cdot \Delta H_f \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 4 \cdot \Delta H_f \text{NO}(\text{g}) - 4 \cdot \Delta H_f \text{NH}_3(\text{g}) - 5 \cdot \Delta H_f \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta H = 6 \cdot (-241,8) + 4 \cdot (90,4) - 4 \cdot (-46,2) - 5 \cdot 0 \quad ; \quad \Delta H = -904,4 \text{ kJ}$$

Calor de reacción y energías de enlace.

Recordemos que en un compuesto covalente se llama "Energía de enlace" o de disociación a la energía necesaria para romper 1 mol de enlaces y separar los átomos correspondientes a una distancia infinita (en estado gaseoso) a 25°C y 1 atm:



Una reacción química consiste en un nuevo reagrupamiento de los átomos de los reactivos para formar los productos, lo cual requiere la ruptura de enlaces entre los átomos y vencer las fuerzas intermoleculares de los reactivos, a la vez que la formación de los enlaces de los productos, por lo que en una reacción en la que sólo intervienen gases, al no haber fuerzas intermoleculares, el calor de reacción se puede calcular de forma aproximada a partir de las energías de enlace, ya que en el balance energético de la reacción tan sólo intervienen las energías de los enlaces existentes y la de los nuevos enlaces.

Teniendo en cuenta que para la ruptura de enlaces hay que suministrar energía, esto es, la absorbe el sistema (signo +), mientras que al formarse nuevos enlaces se desprende energía (signo -), se deduce que:

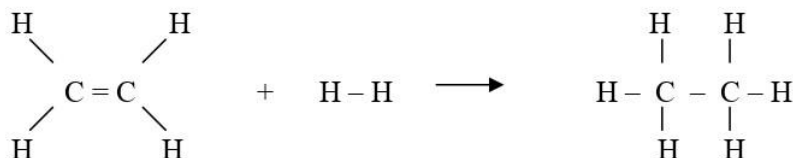
$$\Delta H \text{ reacción} = \sum E (\text{energía de enlaces rotos}) - \sum E (\text{energía de enlaces formados})$$

Enlace	Energía	Enlace	Energía
H - H	436	C = C	610
C - H	415	C = N	615
N - H	390	C = O	730
O - H	460	O = O	494
C - C	347	C \equiv C	830
N - N	159	N \equiv N	946

Energía media de enlace (kJ/mol)
(Energía media de disociación)

Ejercicio resuelto: Calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del etileno para formar etano, según la reacción: $H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$, utilizando los datos de la tabla anterior:

Solución:



Enlaces que se rompen: un C = C , cuatro C - H y un H - H

Enlaces que se forman: un C - C y seis C - H

$$\begin{aligned} \text{por tanto: } \Delta H &= E(C=C) + 4 \cdot E(C-H) + E(H-H) - E(C-C) - 6 \cdot E(C-H) = \\ &= 610 + 4 \cdot 415 + 436 - 347 - 6 \cdot 415 = -131 \text{ kJ} \end{aligned}$$

PARA LOS PROBLEMAS

Hay que mirar siempre los datos que nos dan, en función de ellos, utilizaremos un procedimiento u otro.

Tenemos una reacción problema, de la que queremos hallar su ΔH^0

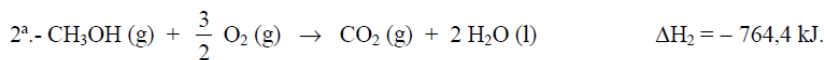
- a) Si nos dan las entalpías de formación de reactivos y productos (ΔH_f^0), utilizamos la expresión:
$$\Delta H^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$
- b) Si nos dan las entalpías de combustión o las que sean, de unas reacciones, ponemos las reacciones, y utilizamos la Ley de Hess, las combinamos para hallar la reacción problema
- c) Si nos dan entalpías de enlace:
$$\Delta H^0 = \sum E (\text{enlaces rotos}) - \sum E (\text{enlaces formados})$$

EJEMPLOS RESUELTOS

1. Ley de Hess con estequiometría

PROBLEMA 1.- El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción: $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcula:

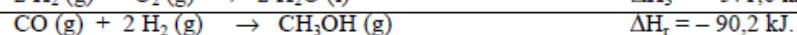
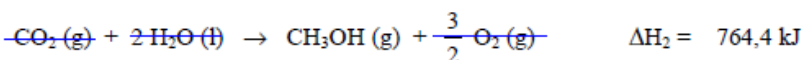
- El cambio de entalpía para la reacción de obtención de metanol a partir de CO (g) y $\text{H}_2 \text{(g)}$, indicando si la reacción absorbe o cede calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la síntesis de 1 kg de metanol?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $\Delta H_r = -90,2 \text{ kJ}$; b) $Q = 2818,75 \text{ kJ}$.

Solución:

a) Aplicando la ley de Hess se obtiene el cambio de entalpía de la reacción. Para ello, se invierte la ecuación de combustión del metanol y se cambia el signo a su entalpía, se multiplica por 2 la ecuación de formación del agua gas, incluida su entalpía, y se suman las tres ecuaciones con sus entalpías:



El signo negativo de la entalpía de reacción indica que se desprende calor, es decir, la reacción es exotérmica.

b) Si en la formación de 1 mol de metanol se desprenden 90,2 kJ, pasando los kilogramos de metanol a moles y multiplicándolos por la relación calor-moles de CH_3OH , se obtiene el calor que se desprende en la reacción:

$$\text{Moles de CH}_3\text{OH: } 1 \text{ kg CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1000 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kg CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 31,25 \text{ moles CH}_3\text{OH, y la}$$

$$\text{energía que se desprende es: } 31,25 \text{ moles CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-90,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = -2818,75 \text{ kJ.}$$

Resultado: a) $\Delta H_r = -90,2 \text{ kJ}$; b) $Q = -2818,75 \text{ kJ}$.

2. Entalpía de reacción con estequiometría

PROBLEMA 2.- El ácido acético (CH_3COOH) se obtiene industrialmente por reacción del metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono.

- Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol con 30 kg de monóxido de carbono, siendo el rendimiento de la reacción del 80 %.

DATOS: $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) = -238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}) = -485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

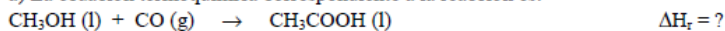
$\Delta H_f^\circ (\text{CO}) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $\Delta H_r = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (exotérmica); b) $-11742,87 \text{ kJ}$.

Solución:

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{CO}) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción es:



La reacción será exotérmica si la variación de entalpía es menor que cero, y endotérmica si dicha variación de entalpía es positiva. La variación entálpica de la reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO})] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = -485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

que por estar precedida del signo menos indica que la reacción es exotérmica.

b) Se comprueba primero el reactivo limitante, el que se encuentra por defecto según la relación estequiométrica de la reacción, para a partir de aquí, calcular la energía que se intercambia.

$$\text{Moles de CH}_3\text{OH: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{50000 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1562,5 \text{ moles};$$

$$\text{Moles CO: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{30000 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1071,43 \text{ moles}.$$

Como la reacción transcurre mol a mol, el reactivo limitante es el CO, por lo que de CH₃OH solo reaccionan los mismos moles que hay de CO, es decir, 1071,43 moles, que multiplicados por la relación molar ΔH_r-CH₃OH y por el rendimiento de la reacción, proporciona el calor intercambiado:

$$1071,43 \text{ moles CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-137 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{80}{100} = -117.428,73 \text{ kJ}. \text{ El calor es desprendido.}$$

Resultado: a) ΔH_r = -137 kJ · mol⁻¹ (exotérmica); b) -117.428,73 kJ.

3. Entalpía de reacción con estequiometría

ROBLEMA 2.- Bajo ciertas condiciones el cloruro de amonio, NH₄Cl (s), se disocia completamente en moniaco, NH₃ (g), y cloruro de hidrógeno, HCl (g). Calcula:

- La variación de entalpía de la reacción de descomposición del cloruro de amonio en condiciones estándar, indicando si la reacción absorbe o cede energía en forma de calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la descomposición de una muestra de 87 g de NH₄Cl de una pureza del 79 %?
- Si la reacción del apartado anterior se lleva a cabo a 1000 K en un horno eléctrico de 25 L de volumen, ¿cuál será la presión en su interior al finalizar la reacción?

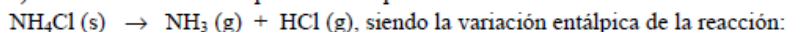
DATOS: A_r(H) = 1 u; A_r(N) = 14 u; A_r(Cl) = 35,5 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹;

ΔH_f^o [NH₄Cl (s)] = -315,4 kJ · mol⁻¹; ΔH_f^o [NH₃ (g)] = -46,3 kJ · mol⁻¹; ΔH_f^o [HCl (g)] = -92,3 kJ · mol⁻¹.

Resultado: a) ΔH_r^o = -454 kJ · mol⁻¹; b) Q = -583,24 kJ; c) P = 8,43 atm.

Solución:

a) La reacción de descomposición completa del cloruro de amonio es:



$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = [(-46,3) + (-92,3) - (-315,4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo positivo de la entalpía de reacción indica que a la reacción hay que suministrarle calor para que se produzca, es decir, es endotérmica.

b) Si por cada mol de cloruro de amonio que se descompone hay que suministrar 176,8 kJ, de energía, la que se ha de suministrar para descomponerse los 87 g es:

$$87 \text{ g NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g NH}_4\text{Cl puro}}{100 \text{ g NH}_4\text{Cl impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{176,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 227,13 \text{ kJ}.$$

c) La reacción completa produce por cada mol de NH₄Cl que se descompone, 1 mol de NH₃, y 1 mol de HCl, es decir, 2 moles totales de gases, por lo que 87 g de NH₄Cl que se descomponen dan lugar a los siguientes moles totales de gases:

$$87 \text{ g NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g NH}_4\text{Cl puro}}{100 \text{ g NH}_4\text{Cl impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{2 \text{ moles totales}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 2,57 \text{ moles totales, que llevados a}$$

la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones propuestas, da para la presión en el interior del reactor al finalizar la reacción de descomposición:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,57 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 8,43 \text{ atm}.$$

Resultado: a) ΔH_r^o = 176,8 kJ · mol⁻¹; b) Q = 227,13 kJ; c) P = 8,43 atm.

4. Entalpía de reacción con estequiometría

PROBLEMA 2B.- El etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (l), está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano, C_8H_{18} (l), componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión del etanol como del octano, da lugar a CO_2 (g) y H_2O (l), calcula:

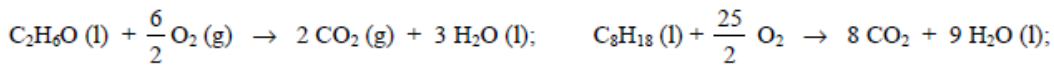
- La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y 1 mol de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárala con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión (de etanol y de octano) por cada mol de CO_2 que se produce.

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{l})] = -277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{C}_8\text{H}_{18} (\text{l})] = -250,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r (\text{C}) = 12 \text{ u}$;
 $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

b) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -29,71 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -47,98 \text{ kJ}$; c) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -683,35 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -683,76 \text{ kJ}$.

a) Las reacciones de combustión del etanol y gasolina son:



La entalpía de las reacciones de combustión se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{reactivos};$$

$$\Delta H_r^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-277,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_r^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-250,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Para determinar el calor que se desprende al quemar 1 g de etanol y 1 g de gasolina, se multiplica la masa por la relación mol-gramos y por la relación ΔH_c -mol de etanol y gasolina en cada

$$\text{reacción: } 1 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot \frac{-1366,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = -29,71 \text{ kJ}.$$

$$1 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{-5470,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18}} = -47,98 \text{ kJ}.$$

c) De las reacciones de combustión se deduce que por cada 2 y 8 moles de CO_2 que se desprenden, respectivamente, se producen $-1366,7 \text{ kJ}$ y $-5470,1 \text{ kJ}$, por lo que para obtener el calor desprendido por mol de CO_2 producido, basta con dividir por 2 y 8 los correspondientes calores de combustión del apartado a), es decir:

$$-1366,7 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{2} = -683,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } \text{CO}_2 \text{ desprendido en la combustión del etanol};$$

$$-5470,1 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{8} = -683,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } \text{CO}_2 \text{ desprendido en la combustión de la gasolina}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

b) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -29,71 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -47,98 \text{ kJ}$; c) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -683,35 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -683,76 \text{ kJ}$.

PROBLEMAS PARA PRACTICAR, ALGUNOS DE LAS PAU DE HACE AÑOS (1er Principio de la Termodinámica)

1. Determinar la variación de energía interna para el proceso de combustión de 1 mol de propano a 25°C y 1 atm, si la variación de entalpía, en estas condiciones, vale $-2219,8 \text{ kJ}$.

2. Considere la combustión de tres sustancias carbón, hidrógeno molecular y etanol.

a) Ajuste las correspondientes reacciones de combustión.

b) Indique cuáles de los reactivos o productos de las mismas tienen entalpía de formación nula.

c) Escriba las expresiones para calcular las entalpías de combustión a partir de las entalpías de formación.

d) Escriba la expresión de la entalpía de formación del etanol en función únicamente de las entalpías de combustión de las reacciones del apartado a).

3. Dadas las reacciones:



calcular la entalpía de vaporización del agua en condiciones estándar.

4. Conocidas las entalpías estándar de formación del butano (C_4H_{10}), agua líquida y CO_2 , cuyos valores son respectivamente -124,7, -285,8 y -393,5 kJ/mol, calcular la entalpía estándar de combustión del butano (entalpía molar).

5. Calcular la energía del enlace H-Cl en el cloruro de hidrógeno conociendo $\Delta H_f^\circ(HCl)$ cuyo valor es -92,3 kJ/mol y las entalpías de disociación (energías de enlace) del H_2 y del Cl_2 de la tabla adjunta

Enlace E_e (kJ/mol)

H-H	436
C-C	347
C=C	620
C ₂ C	812
O=O	499
Cl-C	243
C-H	413
C-O	315
C=O	745
O-H	460
Cl-H	432
Cl-Cl	243

6. Las entalpías estándar de combustión del C(grafito) y del $CO(g)$ son -393,5 y -283 kJ mol⁻¹, respectivamente. La entalpía estándar de la reacción: $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$ es $\Delta H_r^\circ = -108$ kJ/mol de $COCl_2$.
Calcula la entalpía estándar de formación del $COCl_2(g)$.

Problemas con estequiometría de un examen mío

7. Calcular el volumen de butano líquido (de densidad = 0,8 g.mL⁻¹) que hay que quemar en un horno para conseguir el calor necesario para descomponer 100 kg de carbonato de calcio.

Datos de entalpías de formación estándar:

Carbonato de calcio (s) = -1206,90 kJ mol⁻¹

Óxido de calcio (s) = -635,09 kJ mol⁻¹

Dióxido de carbono (g) = -393,91 kJ mol⁻¹

Butano (l) = -146,14 kJ mol⁻¹

Agua (g) = -241,82 kJ mol⁻¹

Ar: C=12, H=1, Ca=40, O=16

8. Conociendo los siguientes datos:

Entalpia de combustión del etano (g): $\Delta H^\circ = -1.559$ kJ/mol

Entalpia de combustión del eteno (g): $\Delta H^\circ = -1.410,9$ kJ/mol

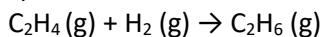
Entalpia de formación del agua (l): $\Delta H_f^\circ = -285,8$ kJ/mol

Entalpia de formación del dióxido de carbono (g): $\Delta H_f^\circ = -393,5$ kJ/mol

a) ¿Qué calor se desprende cuando se quema el suficiente etano con 224 g de oxígeno?

b) Calcula la entalpia de formación del etano (g) y del eteno (g).

c) Calcula la variación de entalpia en condiciones estándar del proceso:



d) ¿Qué volumen de hidrógeno en condiciones normales necesitamos para que con la reacción anterior se desprendan 1.377 kJ?