

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

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

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

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

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

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

Analizamos la espontaneidad en función de la temperatura  $T$ :

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

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

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

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

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

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

Analizamos la espontaneidad en función de la temperatura  $T$ :

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

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

#### ACTIVIDAD (página 141)

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

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

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

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

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

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

Etanol:

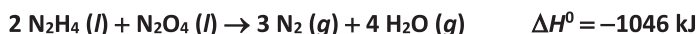
$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 12,00 \cdot 2 + 1,008 \cdot 5 + 16,00 + 1,008 = 46,05 \text{ g/mol}$$

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

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

## ACTIVIDADES (página 142)

32. El poder calorífico de una sustancia representa la cantidad de energía que se puede obtener a partir de 1 kg de esa sustancia. Determina el poder calorífico de la hidracina,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , teniendo en cuenta la reacción:



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

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

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

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

- Calcula la presión que ejercerá a 25 °C.
  - Repite el cálculo suponiendo que el gas que hay en el recipiente es butano.
  - ¿Se deduce de ambos resultados alguna dificultad en el uso de uno de ellos como combustible habitual?
- Dato:  $R = 0,082 \text{ (atm} \cdot \text{L)} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ .

- a) El  $\text{H}_2$  se comporta como un gas ideal. Calculamos la presión con la ecuación de estado de los gases ideales:

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

Necesitamos determinar el número de moles  $n$  de hidrógeno  $\text{H}_2$  presentes:

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

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

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

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

- b) El butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) se comporta como un gas ideal. Calculamos la presión que ejerce con la ecuación de estado de los gases ideales:

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

Necesitaremos determinar el número de moles  $n$  de butano  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  presentes:

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

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

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

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

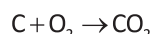
- c) La presión que ejerce 1 kg de H<sub>2</sub> es mucho mayor que la que ejerce 1 kg de butano (aproximadamente 30 veces mayor). Esto dificulta mantener el H<sub>2</sub> en bombonas similares a las del gas butano.

## ACTIVIDAD (página 143)

- 34.** Determina la masa de CO<sub>2</sub> que se vierte a la atmósfera cuando se quema 1 kg de carbón, cuando se quema 1 kg de butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, y cuando se quema 1 kg de etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Analiza el resultado y razona si hay algún motivo para preferir algún combustible frente a otros.

Planteamos la ecuación de combustión para cada uno de estos combustibles y determinamos la cantidad en mol de CO<sub>2</sub> que obtiene tras la combustión de 1 kg de cada combustible.

- Combustión de 1 kg de carbón (C):



La estequiometría indica que se obtienen tantos moles de CO<sub>2</sub> como moles de C se han quemado.

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

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

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

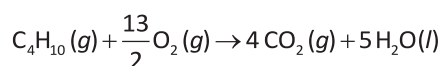
Por la estequiometría se obtienen 83,3 mol de CO<sub>2</sub>. Calculamos la masa que corresponde a esta cantidad utilizando su masa molar:

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

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

- Combustión de 1 kg de butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:

Planteamos la ecuación de la combustión del butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.



Utilizamos la masa molar del C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> para calcular la cantidad de materia en mol que hay en 1 kg de butano:

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

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

La estequiometría indica que se obtienen 4 moles de CO<sub>2</sub> por cada mol de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> que se han quemado.

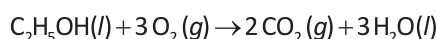
$$17,22 \frac{\text{mol de C}_4\text{H}_{10}}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{4 \text{ mol de CO}_2}{1 \text{ mol de C}_4\text{H}_{10}} = 68,87 \frac{\text{mol de CO}_2}{\text{kg de C}_4\text{H}_{10}}$$

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

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

- Combustión de 1 kg de etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:

Planteamos la ecuación de la combustión del etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.



Utilizamos la masa molar para calcular la cantidad de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, en mol, que hay en 1 kg de masa:

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

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

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

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

Calculamos su equivalente en masa utilizando su masa molar:

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

En resumen:

| En la combustión de 1 kg de... | C    | $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |
|--------------------------------|------|---------------------------|---------------------------------|
| $\text{CO}_2$ (moles)          | 83,3 | 68,82                     | 43,41                           |
| $\text{CO}_2$ (kg)             | 3,67 | 3,03                      | 1,91                            |

Parece preferible, para no emitir demasiado  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, utilizar como combustible el etanol.

### ACTIVIDADES FINALES (página 148)

#### Intercambio de energía en un proceso

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

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

$$Q = m \cdot L$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Necesitamos conocer los valores del volumen inicial y final.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El trabajo total en el proceso es:

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

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

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

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

El trabajo total en el proceso es:

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

