

Primer principio de la termodinámica

38. Razona por qué se dice que el primer principio de la termodinámica es una manera de expresar el principio de conservación de la energía.

El principio de conservación de la energía dice que la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma.

El primer principio de la termodinámica establece que, cuando un sistema sufre una transformación, la suma del calor y el trabajo que intercambia con el entorno, coincide con la variación de energía interna del sistema.

Así pues, la energía puede pasar de un sistema a otro e incluso cambiar de forma, pero su valor global permanece constante.

39. Justifica por qué cuando un sistema formado por gases experimenta una transformación isotérmica, no varía su energía interna.

La energía interna de un sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas que forman el sistema, $U = E_c + E_p$.

La energía cinética de las partículas está relacionada con su velocidad, y la velocidad es proporcional a la temperatura. Por eso la energía cinética es proporcional a la temperatura absoluta $E_c \propto T$.

Las partículas de un gas ideal están libres. No existe, por tanto, ninguna energía relacionada con la posición de unas partículas respecto a otras, es decir, no existe energía potencial, $E_p = 0$.

Podemos decir que, para un gas ideal, su energía interna coincide con la energía cinética de sus partículas. Y esta energía interna es proporcional a la temperatura.

$$U = E_c + 0 = E_c; \quad U \propto T$$

Si un gas experimenta una transformación isotérmica (a temperatura constante) y, en consecuencia, su energía interna permanece constante.

40. Demuestra que se puede conocer la variación de energía interna de un proceso midiendo el calor que intercambia con el entorno cuando se realiza a volumen constante.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, cuando un sistema experimenta una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor que intercambia con el sistema, Q_v , y el trabajo de expansión.

En un proceso a volumen constante, el trabajo de expansión es nulo, por tanto:

$$\Delta U = Q_v + 0 = Q_v$$

41. En un proceso, un sistema recibe 300 J de calor y realiza un trabajo de expansión de 200 J. ¿Qué cambio experimenta su energía interna?

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna puede obtenerse como:

$$\Delta U = Q + W$$

- El calor que recibe el sistema del entorno se considera positivo.
- El trabajo que realiza el sistema sobre el entorno se considera negativo.

Podemos calcular esta variación de energía interna como:

$$\Delta U = 300 \text{ J} - 200 \text{ J} = \mathbf{100 \text{ J}}$$

42. En un proceso, un sistema realiza un trabajo de expansión de 200 J y su energía interna disminuye en 500 J. ¿Ha recibido o ha cedido calor? ¿En qué cantidad?

El primer principio de la termodinámica establece:

$$\Delta U = Q + W$$

De acuerdo con el criterio de signos:

- Si la energía interna disminuye, $\Delta U < 0$.
- El trabajo que realiza el sistema sobre el entorno se considera negativo. Pues el sistema pierde esa energía.

Sustituyendo los valores:

$$-500 \text{ J} = Q - 200 \text{ J} \Rightarrow Q = -300 \text{ J}$$

El signo negativo del resultado indica que en el balance global **el sistema ha cedido calor al entorno**.

- 43. Calcula la variación de energía interna que experimenta 1 mol de agua en fase gas, a 100 °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.**

Datos: $L_{\text{vap., agua}} = 2248,8 \text{ kJ/kg}$; $d_{\text{agua, líquida}} = 1 \text{ kg/L}$.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna puede obtenerse como:

$$\Delta U = Q + W$$

Dado que el sistema cede calor al entorno (las partículas de agua pierden movilidad, pasan de estado gaseoso a estado líquido), este será de signo negativo.

$$Q = m \cdot (-L_{\text{vap.}})$$

Determinamos la masa de 1 mol de agua como:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1,008 \cdot 2 + 16,00 = 18,02 \text{ g/mol}$$

Sustituimos los valores, en las unidades adecuadas, para calcular el valor del calor desprendido:

$$Q = 18,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \left(-2248,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = -40,514 \text{ kJ}$$

Calculamos el trabajo de expansión a presión constante mediante la expresión:

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

Necesitaremos conocer los valores del volumen inicial y final. En el estado final tenemos un mol de agua líquida. Calculamos su volumen con el dato de la densidad:

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

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:

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

El trabajo es positivo porque tiene lugar una compresión. Calculamos la variación de energía interna:

$$\Delta U = Q + W = -40,514 \text{ kJ} + 3,097 \text{ kJ} = -37,417 \text{ kJ} \approx \mathbf{-37,4 \text{ kJ}}$$

En este proceso disminuye la energía interna del sistema.

Entalpía

- 44. Razona por qué la entalpía es una función de estado y se mide en unidades de energía.**

La función entalpía, H , se define como la suma de otras funciones:

$$H = U + p \cdot V$$

La energía interna, U , la presión, p , y el volumen, V , son funciones de estado. Por tanto, H también lo es.

Dimensionalmente, el producto de $p \cdot V$ y U tienen unidades de energía, por tanto, H también se mide en unidades de energía.

Como consecuencia, cuando un sistema experimenta una transformación, su variación de entalpía depende solo del estado inicial y final, y no de cómo se realice la transformación.

45. Demuestra que se puede conocer la variación de entalpía de un proceso midiendo el calor que intercambia con el entorno cuando se realiza a presión constante.

El primer principio de la termodinámica indica que cuando un sistema sufre una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor que intercambia con el entorno y el trabajo que realiza.

$$\Delta U = Q + W$$

Si la expansión se realiza a presión constante, el trabajo viene dado por la expresión:

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

Por tanto:

$$U_f - U_i = Q_p - p \cdot (V_f - V_i)$$

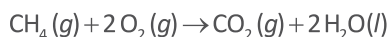
Despejamos Q_p y reordenamos la expresión:

$$Q_p = U_f - U_i + p \cdot (V_f - V_i) = (U_f + p \cdot V_f) - (U_i + p \cdot V_i)$$

Por definición: $H = U + p \cdot V$. Por tanto: $Q_p = H_f - H_i = \Delta H$.

46. El metano, CH_4 , es el componente más abundante en el gas natural. Cuando se quema con suficiente cantidad de oxígeno se convierte en CO_2 (g) y H_2O (l), liberando 55,7 MJ por cada kilogramo. Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso.

Escribimos la ecuación química ajustada:



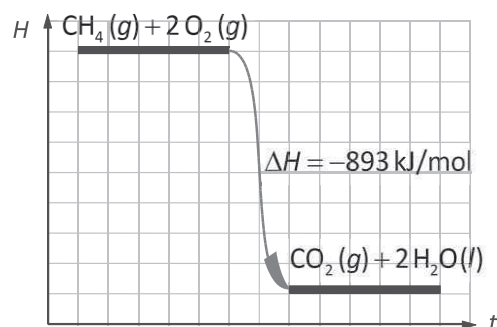
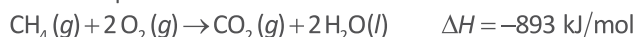
Determinamos la masa molar M del metano para elaborar el factor de conversión que nos permita conocer la variación de entalpía del proceso en kJ/mol. El signo será negativo puesto que en la combustión se libera calor.

$$M(\text{CH}_4) = 12,00 + 1,008 \cdot 4 = 16,03 \text{ g/mol}$$

Teniendo en cuenta que $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ y que $1 \text{ MJ} = 10^6 \text{ J}$:

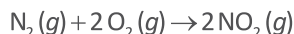
$$\frac{55,7 \cdot 10^6 \text{ J}}{10^3 \text{ g de CH}_4} \cdot \frac{16,03 \text{ g de CH}_4}{1 \text{ mol}} = 892,98 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = 893 \text{ kJ/mol}$$

Ecuación termoquímica:



47. El dióxido de nitrógeno, NO_2 , es un gas que se obtiene cuando se calienta una mezcla de gases N_2 y O_2 a elevada temperatura. Para que se produzca la reacción hay que aportar 33,2 kJ por cada mol de NO_2 que se quiera obtener. Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso.

Escribimos la ecuación química ajustada:

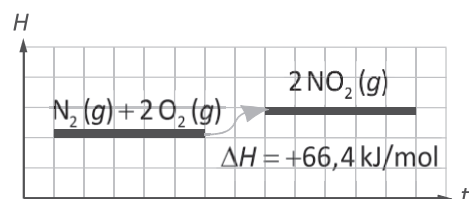


Dado que hay que aportar calor para que se produzca la reacción, la variación de entalpía será positiva.

Los coeficientes estequiométricos que se han utilizado para escribir la ecuación muestran que se forman 2 moles de NO_2 . La variación de entalpía es una magnitud extensiva, para el proceso escrito,

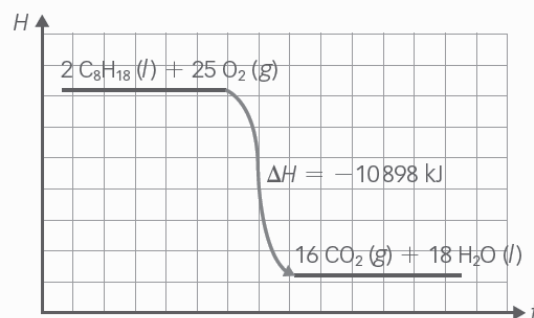
$$\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot 33,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = +66,4 \text{ kJ}$$

La ecuación termoquímica es, pues:



ACTIVIDADES FINALES (página 149)

48. El isoctano, C_8H_{18} , es el componente fundamental de la gasolina. Arde, por acción del oxígeno del aire, en un proceso que se puede representar por el siguiente diagrama entálpico:



- ¿Es un proceso exotérmico o endotérmico?
- Escribe su ecuación termoquímica.
- ¿Qué cantidad de energía se obtiene cada vez que se quema 1 kg de gasolina?
- ¿Cuántos litros de CO_2 , medidos a la presión de 1 atm y a $25\text{ }^\circ C$, se vierten a la atmósfera cada vez que se quema 1 kg de gasolina?

- Se trata de un proceso exotérmico, ya que la variación de entalpía es negativa, $\Delta H < 0$.
- $2C_8H_{18}(l) + 25O_2(g) \rightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(l) \quad \Delta H = -10898\text{ kJ}$.
- La ecuación termoquímica escrita permite conocer la energía que se desprende cada vez que se queman 2 mol de isoctano. Calculamos la masa molar de esta sustancia para poder establecer el factor de conversión que nos permita conocer la energía que se obtiene cada vez que se quema 1 kg de gasolina (isooctano).

$$M(C_8H_{18}) = 12,00 \cdot 8 + 1,008 \cdot 18 = 114,144\text{ g/mol}$$

$$1\text{ kg de } C_8H_{18} \cdot \frac{1\text{ mol de } C_8H_{18}}{0,114144\text{ kg de } C_8H_{18}} \cdot \left(\frac{-10898\text{ kJ}}{2\text{ mol de } C_8H_{18}} \right) = -4,7737 \cdot 10^4\text{ kJ} \approx -47700\text{ kJ}$$

- La ecuación termoquímica indica que se forman 16 moles de CO_2 por cada 2 moles de C_8H_{18} que se queman. La masa molar del C_8H_{18} permite conocer la cantidad, en mol, que hay en una masa de 1 kg de gasolina y la estequiometría, los moles de CO_2 que se obtienen.

$$n(C_8H_{18}) = \frac{1000\text{ g}}{114,144\text{ g/mol de } C_8H_{18}} = 8,761\text{ mol de } C_8H_{18}$$

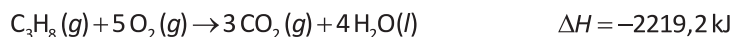
$$8,761\text{ mol de } C_8H_{18} \cdot \frac{16\text{ mol de } CO_2}{2\text{ mol de } C_8H_{18}} = 70,087\text{ mol de } CO_2$$

La ecuación de estado de los gases ideales permite calcular el volumen que ocupa el CO_2 en las condiciones que se especifican en el enunciado:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{70,087\text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (25 + 273)\text{ K}}{1\text{ atm}} = 1712,6\text{ L} \approx 1710\text{ L}$$

49. La entalpía de combustión de una sustancia es la cantidad de energía que desprende cuando se quema 1 mol de la misma para obtener $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. La entalpía de combustión del gas propano, C_3H_8 , es $-2219,2\text{ kJ/mol}$. Calcula la cantidad de calor que se puede obtener cuando se quema una bombona con 11 kg de este gas.

Escribimos la ecuación termoquímica que se cita. Ajustamos el proceso para que se queme 1 mol de propano:



La masa molar del propano nos permitirá conocer los moles que hay en los 11 kg de gas de la bombona ($11\text{ kg} = 11 \cdot 10^3\text{ g}$). Luego, utilizaremos el factor de conversión que deriva de la estequiometría de la ecuación termoquímica para hacer el cálculo de la energía que se puede obtener:

$$M(C_3H_8) = 12,00 \cdot 3 + 1,008 \cdot 8 = 44,064\text{ g/mol}$$

$$\left(-2219,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \cdot \frac{1\text{ mol}}{44,064\text{ g}} \cdot 11 \cdot 10^3\text{ g} = -553994\text{ kJ} \approx -554\text{ MJ}$$

Cómo se calcula la variación de entalpía

50. Tomando como base el ejemplo resuelto 3 y las actividades 17 y 18, diseña una experiencia que te permita comprobar que se cumple la ley de Hess.

Para comprobar la ley de Hess, debemos conseguir un mismo proceso de dos maneras diferentes.

En la actividad 18 se mide el calor desprendido cuando 2 g de NaOH (s) se añaden a 100 mL de HCl (aq) 0,5 M.

En este proceso, el hidróxido de sodio primero se disuelve en agua, $\text{NaOH (s)} \rightarrow \text{NaOH (aq)}$, y luego se neutraliza, $\text{NaOH (aq)} + \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$. Intervienen 0,05 mol de NaOH y de HCl.

En la actividad 17 se mide el calor desprendido cuando 2 g de hidróxido de sodio se disuelven en agua, $\text{NaOH (s)} \rightarrow \text{NaOH (aq)}$.

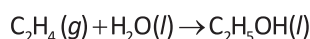
En el ejemplo resuelto 3 se mide el calor que se desprende cuando 100 mL de NaOH 0,5 M se mezclan con 50 mL de HCl 1 M. En el proceso se produce la neutralización de ambas sustancias iniciado cuando las dos sustancias ya estaban disueltas. Intervienen 0,5 mol de NaOH y HCl.

El proceso descrito en la actividad 18 es equivalente a sumar los dos procesos descritos en la actividad 17 y en el ejemplo resuelto 3.

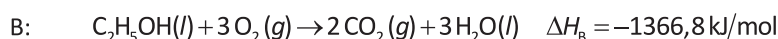
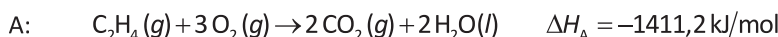
De acuerdo con la ley de Hess, la variación de entalpía del proceso descrito en la actividad 18 debe coincidir con la suma de la variación de entalpía de los otros dos. En este caso, también se puede hacer la comprobación sumando directamente los calores liberados en cada proceso, puesto que en todos los casos interviene la misma cantidad en mol de las sustancias.

51. Uno de los métodos que permiten obtener etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$, en el laboratorio consiste en hacer reaccionar el gas eteno, $\text{C}_2\text{H}_4 (g)$, con agua. Calcula la variación de entalpía de esta reacción sabiendo que la entalpía de combustión del eteno es $-1411,2 \text{ kJ/mol}$ y la del etanol es $-1366,8 \text{ kJ/mol}$.

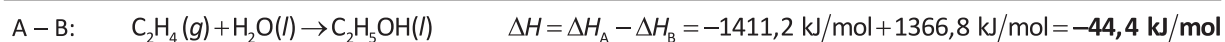
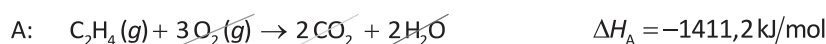
La ecuación de la reacción cuya entalpía queremos determinar es:



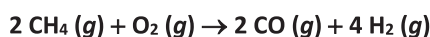
Y las ecuaciones de combustión de eteno y etanol son:



Haciendo uso de la ley de Hess, combinaremos las ecuaciones A y B hasta obtener la que buscamos. Los coeficientes estequiométricos de C_2H_4 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en los procesos A y B coinciden con los que aparecen en el proceso final, pero $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aparece como producto, por ello tendremos que invertir la ecuación termoquímica B, incluyendo su ΔH_B .



52. Controlando las condiciones de reacción, se puede obtener gas H_2 combinando metano con oxígeno. La ecuación química del proceso es:



Utilizando los datos de las entalpías de formación de las sustancias, calcula la variación de entalpía del proceso. Datos: $H_f^\circ [\text{CH}_4 (g)] = -74,8 \text{ kJ/mol}$; $H_f^\circ [\text{CO (g)}] = -110,5 \text{ kJ/mol}$.

Se puede obtener la variación de entalpía de una reacción, a partir de las entalpías de formación de las sustancias:

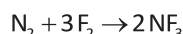
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = \{2 \cdot H_f^\circ [\text{CO (g)}] + 4 \cdot H_f^\circ [\text{H}_2 (g)]\} - \{2 \cdot H_f^\circ [\text{CH}_4 (g)] + H_f^\circ [\text{O}_2 (g)]\}$$

La entalpía estándar de formación de las sustancias elementales es nula. Sustituimos los otros datos indicados en el enunciado:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left[2 \text{ mol} \cdot \left(-110,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 4 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[2 \text{ mol} \cdot \left(-74,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = -71,4 \text{ kJ}$$

53. A temperatura ambiente, el trifluoruro de nitrógeno es un gas muy tóxico. Se utiliza para trabajos de microelectrónica. Calcula la entalpía de formación del trifluoruro de nitrógeno a partir de las entalpías de enlace que se citan. Datos de entalpías medias de enlace: $H^0[\text{F-F}] = 158 \text{ kJ/mol}$, $H^0[\text{N=N}] = 944 \text{ kJ/mol}$, $H^0[\text{N-F}] = 283 \text{ kJ/mol}$.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



Desde el punto de vista de las entalpías de enlace:

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

Analizamos los enlaces que se rompen y los que se forman en el proceso:

N_2	3 F_2	\rightarrow	2 NF_3
$\text{N}\equiv\text{N}$	$3 (\text{F-F})$		$2 (3 \text{ N-F})$

En el proceso se rompen: un enlace triple ($\text{N}\equiv\text{N}$) en el N_2 , tres enlaces simples (F-F) en el F_2 . Se forman seis enlaces simples (N-F) en el NF_3 .

$$\Delta H_{\text{reac}} = [H^0(\text{N}\equiv\text{N}) + 3 \cdot H^0(\text{F-F})] - 6 \cdot H^0(\text{N-F})$$

Sustituimos las entalpías de enlace a partir de los datos del enunciado:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left[1 \text{ mol} \cdot 944 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3 \text{ mol} \cdot 158 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - 6 \text{ mol} \cdot 283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -280 \text{ kJ}$$

La reacción que hemos usado produce 2 mol de trifluoruro de nitrógeno. Queremos conocer la entalpía de formación del trifluoruro de nitrógeno referida a un solo mol:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}}{n} = \frac{-280 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -140 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El valor teórico es $-131,1 \text{ kJ}$.

Espontaneidad de los procesos

54. Explica por qué las entalpías de formación estándar de algunas sustancias son positivas y otras negativas mientras que las entropías estándar de todas las sustancias son positivas.

La entalpía de formación de una sustancia es la energía que se libera cuando se forma 1 mol de esa sustancia a partir de las sustancias simples formadas por los elementos que la integran, en su estado termodinámico más estable. Dependiendo de que un compuesto sea más estable o no que esas sustancias simples, la entalpía de la sustancia podrá ser positiva o negativa.

La entropía de una sustancia es una medida del desorden de las partículas. La entropía de una sustancia es cero a 0 K, porque a esa temperatura el movimiento de sus partículas es nulo. A cualquier otra temperatura, una sustancia tiene una entropía mayor, por eso las entropías de todas las sustancias son positivas.

55. Predice el signo de la variación de entropía de los siguientes procesos. Luego utiliza los datos y calcúlalos. ¿Se confirman tus predicciones?

- $3 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ O}_3 (\text{g})$
- $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- $\text{I}_2 (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ HI} (\text{g})$

Datos en la tabla 5.3.

- Cuando los reactivos se transforman en productos, disminuye el número de partículas gaseosas. Variación de entropía negativa.