5

# Termodinámica química



# Termodinámica química

5

PARA COMENZAR (página 123)

### Investiga dónde y cuándo los seres humanos usaron por primera vez el fuego de manera controlada.

Datos arqueológicos revelan que el fuego fue utilizado por primera vez por los seres humanos en los siguientes lugares y momentos:

- En África oriental se utilizó por primera vez hace 1,5 millones de años, aproximadamente.
- En África austral se han encontrado evidencias de utilización del fuego que datan de unos 700 000 años de antigüedad.
- En Oriente Medio (en el territorio que corresponde actualmente con Israel), hay evidencias de unos 800 000 años de antigüedad.
- En Extremo Oriente (en el territorio que corresponde actualmente con China), las evidencias indican que la utilización del fuego se remonta a 1 millón de años.
- En la península ibérica (en el territorio que actualmente corresponde con España) se han encontrado restos de carbón y madera que indican que el fuego se utilizó hace unos 500 000 años.
- La expansión de la utilización del fuego de manera controlada empezó hace unos 125 000 años.

### ¿Qué otros procesos químicos conoces donde intervienen intercambios de energía?

- En el cocinado de alimentos.
- En los procesos metabólicos.
- En la obtención de metales.
- En las combustiones en general (cocinas, calefacciones, transporte, centrales térmicas de obtención de energía eléctrica, etc.).

PRACTICA (página 124)

# 2. ¿Qué cantidad de calor deben perder 100 g de agua a 20 °C para que su temperatura sea de 0 °C? Dato: $c_e = 4180 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ .

En esta transformación, el agua solo experimenta un cambio de temperatura. En todo el proceso se mantiene en estado líquido. Para calcular el calor utilizamos la expresión:

$$Q = m \cdot c_o \cdot (t_f - t_i)$$

Y sustituimos los datos proporcionados en el enunciado, expresados en unidades del sistema internacional:

$$t_i = 20 \,^{\circ}\text{C} = (20 + 273) \,\text{K} = 293 \,\text{K}; \ t_f = 0 \,^{\circ}\text{C} = (0 + 273) \,\text{K} = 273 \,\text{K}; \ m = 100 \,\text{g} \cdot \frac{1 \,\text{kg}}{1000 \,\text{g}} = 0,100 \,\text{kg}$$

$$Q = 0.1 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (273 - 293) \text{ K} = -8,36 \cdot 10^3 \text{ J} = -8,36 \text{ kJ}$$

El signo negativo del calor es coherente con el hecho de que el sistema disminuye su temperatura.

# 2. ¿Qué cantidad de calor deben perder 100 g de agua a 0 °C para convertirse en hielo a 0 °C? Dato: $L_f = 334,4 \text{ kJ/kg}$ .

En este caso, el agua experimenta un cambio de estado (de líquido a sólido) sin que varíe su temperatura. Para calcular el calor utilizamos la expresión:

$$Q = m \cdot L$$



Es importante tener en cuenta que cuando el cuerpo pierde energía (como en este caso), el calor latente será negativo. Sustituimos los datos, expresados en unidades del sistema internacional.

$$m = 100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,100 \text{ kg}$$

Tenemos en cuenta este criterio de signos:

$$Q = 0.1 \text{ kg} \cdot \left( -334.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = -33.44 \cdot 10^3 \text{ J} = -33.44 \text{ kJ}$$

3. Para realizar la experiencia de Joule se utilizaron dos pesas de 5 kg cada una, atadas a una cuerda que se puede desenrollar 1,5 m. En el calorímetro hay 100 mL de agua a 20 °C. ¿Qué temperatura llega a alcanzar? Datos:  $c_e = 4180 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ ,  $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ .

Suponemos que la experiencia se realiza en un sistema aislado, de manera que el trabajo realizado por las dos pesas que caen coincide con el calor que recibe el agua y hace que aumente su temperatura:

$$Q = W$$

El trabajo que realizan las dos pesas coincide con su pérdida de energía potencial:

$$W = 2 m_{\text{nesa}} \cdot g \cdot h$$

El calor que hace aumentar la temperatura del agua:

$$Q = m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{e}} \cdot \Delta t$$

Igualando ambas expresiones:

$$2 m_{\text{pesa}} \cdot h \cdot g = m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{e}} \cdot (t_{\text{f}} - t_{\text{i}})$$

Despejamos la incógnita, t<sub>f</sub>:

$$t_{\rm f} = \frac{2 \, m_{\rm pesa} \cdot h \cdot g}{m_{\rm agua} \cdot c_{\rm e}} + t_{\rm i}$$

Convertimos los datos dados a unidades del sistema internacional. Calculamos la masa de agua correspondiente al volumen de 100 mL asumiendo que su densidad es 1 g/mL:

$$m_{\text{agua}} = 100 \text{ pm} \left( \cdot \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ pm}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) = 0.1 \text{ kg}$$

Cambiamos la temperatura inicial de grados Celsius a grados Kelvin:

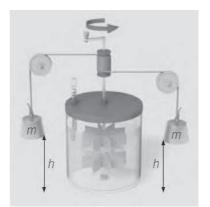
$$t_i = 20 \, ^{\circ}\text{C} = (20 + 273) \, \text{K} = 293 \, \text{K}$$

Sustituimos los datos y operamos:

$$t_{f} = \frac{2 \cdot 5 \text{ kg} \cdot 1,5 \text{ m} \cdot 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^{2}}}{0,1 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}} + 293 \text{ K} = \frac{147 \text{ M}}{418 \frac{\text{J}}{\text{K}}} + 293 \text{ K} = 293,35 \text{ K}$$

$$(t_f + 273) \text{ K} = 293,35 \text{ K}$$
  $\Rightarrow$   $t_f = 20,35 \,^{\circ}\text{C}$ 

El agua del calorímetro llega a estar a 20,35 °C.





**ACTIVIDADES (página 127)** 

¿Cuál es el valor del trabajo de expansión en un proceso isocórico?

Un proceso isocórico es aquel que se realiza a volumen constante,  $V_i = V_i \implies \Delta V = 0$ . Por tanto, no hay trabajo de expansión.

Un gas que está encerrado en un cilindro de 5 L sufre una expansión hasta 8 L cuando la presión exterior es de 150 kPa. ¿Cuál es el valor del trabajo de expansión?

La expresión que permite calcular el trabajo de expansión a presión exterior constante es:

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

Sustituimos los datos expresándolos en unidades del Sistema Internacional:

$$V_{\rm i} = 5 \not L \cdot \frac{1 \, {\rm m}^3}{1000 \not L} = 5 \cdot 10^{-3} \, {\rm m}^3; \quad V_{\rm f} = 8 \not L \cdot \frac{1 \, {\rm m}^3}{1000 \not L} = 8 \cdot 10^{-3} \, {\rm m}^3; \quad p = 150 \not k \not P a \cdot \frac{1000 \, Pa}{1 \not k \not P a} = 1,5 \cdot 10^5 \, {\rm Pa}$$

$$W = -1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (8-5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -450 \text{ J}$$

El signo del trabajo es negativo, ya que el sistema realiza la expansión perdiendo energía interna.

Un gas que está encerrado en un cilindro de 5 L sufre una compresión hasta 2 L cuando la presión exterior es de 150 kPa. ¿Cuál es el valor del trabajo de expansión?

La expresión que permite calcular el trabajo de expansión a presión exterior constante es:

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

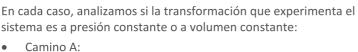
Sustituimos los datos expresándolos en unidades del Sistema Internacional:

$$W = -1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (2-5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = +450 \text{ J}$$

El signo del trabajo es positivo. Hay que realizar un trabajo sobre el sistema para que se comprima. Este trabajo aumenta la energía interna del sistema.

- Un gas encerrado en un recipiente pasa desde un estado 1 a un estado 2 por dos caminos:
  - Camino A: 1 3 2
  - Camino B: 1 4 2
  - a) Calcula el trabajo de expansión por cada camino.

sistema es a presión constante o a volumen constante:





- $1 \rightarrow 3$ : Expansión a presión constante:  $W = -p \cdot (V_f V_i)$ .
- $3 \rightarrow 2$ : Se reduce la presión a volumen constante: W = 0.

$$W_{1\rightarrow 2} = W_{1\rightarrow 3} + W_{3\rightarrow 2} = W_{1\rightarrow 3} + 0 = W_{1\rightarrow 3}$$

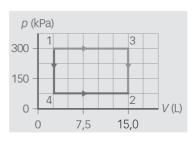
Para calcular  $W_{1 o 3}$ , leemos los datos de cada estado en el gráfico y sustituimos los valores, expresándolos en unidades del sistema internacional:

$$W = -3.10^5 \text{ Pa} \cdot (15,0-2,5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -3750 \text{ J} = -3,75 \text{ kJ}$$

- Camino B:
  - $1 \rightarrow 4$ : Se reduce la presión a volumen constante: W = 0.
  - $4 \rightarrow 2$ : Expansión a presión constante:  $W = -p \cdot (V_f V_i)$ .

$$W_{1\to 2} = W_{1\to 4} + W_{4\to 2} = 0 + W_{4\to 2} = W_{4\to 2}$$

Para calcular  $W_{\scriptscriptstyle 4 o 2}$  , leemos los datos de cada estado en el gráfico y sustituimos los valores, expresándolos en unidades del sistema internacional:





$$W = -7.5 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot (15.0 - 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -937.5 \text{ J}$$

### b) Demuestra que el trabajo no es función de estado.

Una función de estado es aquella magnitud cuyo valor depende solo del estado en el que se encuentre el sistema y no de cómo ha evolucionado para llegar a él. A partir de los resultados del apartado anterior, se deduce que el trabajo no es función de estado, ya que el resultado obtenido al seguir caminos diferentes entre los mismos puntos (estados) ha sido diferente.

**ACTIVIDADES (página 128)** 

# 8. Razona si es posible que un sistema realice trabajo sin que se le suministre calor. ¿Podrá hacerlo indefinidamente?

El primer principio de la termodinámica dice que, cuando un sistema experimenta una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor y el trabajo que intercambia con el entorno:

$$\Delta U = Q + W$$

Si el sistema realiza trabajo, ese trabajo es negativo, pues supone una disminución de la energía interna del sistema. Si el sistema no recibe calor, podrá realizar trabajo a expensas de su energía interna, hasta que esta se agote. Al agotarse al energía interna, cesa su capacidad de hacer trabajo.

Por eso para seguir trabajando será necesario suministrar calor, variación positiva de la energía interna.

## 9. Un sistema termodinámico sufre un proceso isotérmico en el que libera 500 kJ de calor. ¿Qué valor tendrá el trabajo de expansión que intercambia con el entorno? Interpreta el signo.

Cuando un sistema realiza un proceso sin que varíe su temperatura, tampoco variará su energía interna.

En un proceso isotérmico, y considerando que el sistema realiza únicamente trabajo de expansión, resulta que:

$$\Delta U = 0 \implies 0 = Q + W \implies Q = -W$$

El calor que el sistema desprende al entorno se considera negativo. En el enunciado se indica que el calor se libera, luego su signo es negativo.

$$Q = -500 \text{ kJ} \implies W = -Q = -(-500 \text{ kJ}) = +500 \text{ kJ}$$

El signo del trabajo es positivo, lo cual indica que el entorno realiza un trabajo sobre el sistema y aumenta la energía interna del sistema.

**ACTIVIDADES** (página 129)

# 10. Escribe la ecuación termoquímica del proceso en que tres moles de CaCO<sub>3</sub> (s) se descomponen en la cantidad correspondiente de CaO y CO<sub>2</sub>, a 25 °C y 1 atm.

En el texto se indica la ecuación termoquímica correspondiente a la descomposición del CaCO3 (s):

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

La entalpía es una magnitud extensiva, depende de la cantidad de material. Si debemos escribir el proceso correspondiente a la descomposición de 3 moles de CaCO<sub>3</sub>, se liberará el triple de energía que cuando se descompone 1 mol:

$$3 \text{ CaCO}_3(s) \rightarrow 3 \text{ CaO}(s) + 3 \text{ CO}_2(g)$$
  $\Delta H = 3 \text{ mol} \cdot \left( +179, 2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = +537,6 \text{ kJ}$ 

# 11. Escribe la ecuación termoquímica del proceso en que tres moles de CaO se combinan con la cantidad correspondiente de CO<sub>2</sub> para dar CaCO<sub>3</sub> (s), a 25 °C y 1 atm.

Este proceso es el inverso del que se cita en el ejercicio anterior, por tanto, la variación de entalpía debe tener signo opuesto:

$$3 \operatorname{CaO}(s) + 3 \operatorname{CO}_{2}(g) \rightarrow 3 \operatorname{CaCO}_{3}(s)$$

$$\Delta H = -537,6 \,\mathrm{kJ}$$

 $\Delta H = +179,2 \text{ kJ}$ 



**ACTIVIDADES (página 130)** 

- 12. El butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, es uno de los combustibles más utilizados en el ámbito doméstico. Se quema por acción del oxígeno del aire formando dióxido de carbono y agua. Cada vez que se quema 1 mol de butano se desprenden 2878 kJ. Calcula:
  - a) La cantidad de energía que se obtiene cuando se queman los 12,5 kg de butano de una bombona.
  - b) Los moles de CO<sub>2</sub> que se vierten a la atmósfera cada vez que se quema una bombona de butano.

Planteamos la ecuación termoquímica del proceso. Coincidiendo con el dato de la energía desprendida, la ajustamos para que se gueme 1 mol de butano:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(I)$$
  $\Delta H = -2878 \text{ kJ}$ 

a) Calculamos los moles de butano que contiene una bombona y luego la energía que se obtiene cuando se queman en su totalidad.

Calculamos la masa molar del butano y luego lo utilizamos como factor de conversión:

$$M(C_4H_{10}) = 12,00 \cdot 4 + 1,008 \cdot 10 = 58,08 \text{ g/mol}$$

$$12.5 \text{ kg de } \underbrace{C_4 H_{10}} \cdot \frac{1000 \text{ g de } \underbrace{C_4 H_{10}}}{1 \text{ kg de } \underbrace{C_4 H_{10}}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \underbrace{C_4 H_{10}}}{58,08 \text{ g de } \underbrace{C_4 H_{10}}} \cdot \left(-2878 \frac{\text{kJ}}{\text{mol de } \underbrace{C_4 H_{10}}}\right) = -6.19 \cdot 10^5 \text{ kJ} \approx -6.2 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

b) La estequiometría indica que por cada mol de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> que se quema, se vierten a la atmósfera 4 moles de CO<sub>2</sub>. Utilizamos esta información para construir el factor de conversión adecuado y resolver:

$$12,5 \text{ kg de } C_{4}H_{10} \cdot \frac{1000 \text{ g de } C_{4}H_{10}}{1 \text{ kg de } C_{4}H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_{4}H_{10}}{58,08 \text{ g de } C_{4}H_{10}} \cdot \frac{4 \text{ mol de } CO_{2}}{1 \text{ mol de } C_{4}H_{10}} = 860,88 \text{ mol de } CO_{2} \approx 861 \text{ mol de } CO_{2}$$

13. Para cocer unos huevos necesitamos 1700 kJ. Calcula la masa de butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, necesaria para esta operación si cada mol de butano quemado desprende 2878 kJ y el rendimiento de la cocina es el 60%.

Utilizamos la ecuación termoquímica empleada en el ejercicio anterior.

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(I)$$
  $\Delta H = -2878 \text{ kJ}$ 

El cálculo se inicia en la cantidad de energía que necesitamos. Hay que tener en cuenta que la cocina solo aprovecha el 60% de la energía obtenida de la combustión:

1700 kL reales 
$$\cdot \frac{100 \text{ kJ teóricos}}{60 \text{ kL reales}} = 2833, 3 \text{ kJ teóricos}$$

Calculamos los moles de butano que debemos quemar para obtener esta energía:

$$2833, \widehat{3} \cancel{M} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_4 H_{10}}{2878 \cancel{M}} = 0,98448 \text{ mol de } C_4 H_{10}$$

La masa molar del butano nos indicará su equivalente en gramos:

$$M(C_4H_{10}) = 12,00 \cdot 4 + 1,008 \cdot 10 = 58,08 \text{ g/mol}$$
 
$$0,98448 \text{ mol de } C_4H_{10} \cdot \frac{58,08 \text{ g de } C_4H_{10}}{1 \text{ mol de } C_4H_{10}} = 57,18 \text{ g de } C_4H_{10} \approx 57,2 \text{ g de } C_4H_{10}$$

14. Se puede obtener H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calentando H<sub>2</sub>O con O<sub>2</sub>. El proceso requiere un aporte de calor de 196 kJ por mol de O<sub>2</sub>. ¿Qué cantidad de energía precisaremos para que reaccionen 40 g de H<sub>2</sub>O con 15 L de O<sub>2</sub> en condiciones estándar?

Escribimos la ecuación termoquímica ajustada de forma que intervenga 1 mol de O2:

$$2 H_2 O + O_2 \rightarrow 2 H_2 O_2$$
  $\Delta H = +196 \text{ kJ}$ 



Podemos suponer que un gas en condiciones estándar está a 10<sup>5</sup> Pa de presión y 0 °C. Pasamos estos dados al sistema internacional:

$$p = 10^5 \text{ Pa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0,987 \text{ atm} ; T = (0 + 273) \text{ K} = 273 \text{ K}$$

Calculamos los moles de O<sub>2</sub> utilizando la ecuación de estado de los gases ideales. Sustituimos los datos, expresándolos en unidades coherentes, y resolvemos:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$
  $\Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0.987 \text{ atm} \cdot 15 \cancel{k}}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \cancel{k}}{\text{mol} \cdot \cancel{k}} \cdot 273 \cancel{k}} = 0.661 \text{ mol de } O_2$ 

Calculamos la cantidad en mol que corresponde con la masa de 40 g de H<sub>2</sub>O. Previamente, necesitamos calcular su masa molar:

$$M(H_2O) = 1,008 \cdot 2 + 16,00 = 18,016 \text{ g/mol}$$

$$40 \text{ g de H}_2O \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2O}{18,016 \text{ g de H}_2O} = 2,22 \text{ mol de H}_2O$$

La estequiometría de la reacción indica que intervienen 2 mol de  $H_2O$  por cada mol de  $O_2$ . La cantidad en mol de cada una de estas sustancias indica que el  $O_2$  es el reactivo limitante. Por tanto, debemos calcular la cantidad de energía necesaria para que reaccionen 0,661 mol de  $O_2$ . Construimos el factor de conversión con la información de la ecuación termoquímica:

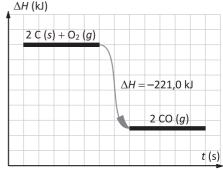
$$0,661 \text{ mol de } O_2 \cdot \frac{196 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } O_2} = 129,6 \text{ kJ}$$

**ACTIVIDADES (página 131)** 

15. Haz el diagrama entálpico del proceso en el que se forman 2 mol de CO (g) a partir de las cantidades adecuadas de las sustancias simples que lo forman. Sabemos que a 25 °C y 1 atmósfera se desprenden 110,5 kJ por cada mol de CO formado.

Escribimos la ecuación termoquímica del proceso ajustada para que se formen 2 mol de CO (g). Como es un proceso exotérmico, la variación de entalpía es negativa. Su valor es el doble del que corresponde a la formación de 1 mol de CO (g).

$$2 C(s) + O_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$$
  $\Delta H = -221 \text{ kJ}$ 

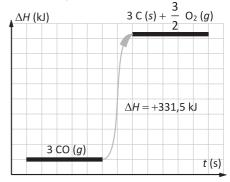


16. Haz el diagrama entálpico del proceso en que se descomponen 3 mol de CO (g) en las sustancias simples que lo forman. Se sabe que a 25 °C y 1 atm se desprenden 110,5 kJ por cada mol de CO que se forma.

La descomposición del CO en las sustancias simples que lo forman es el proceso inverso al descrito en la actividad anterior. Será un proceso endotérmico con una variación de entalpía positiva.

Escribimos la ecuación termoquímica del proceso ajustada para que se descompongan 3 mol de CO (g). Su valor es el triple del que corresponde a la descomposición de 1 mol de CO (g).

$$3 CO(g) \rightarrow 3 C(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$$
  $\Delta H = 331,5 \text{ kJ}$ 





**ACTIVIDADES (página 132)** 

17. Para medir la entalpía de disolución del NaOH se colocan 100 g de agua en un calorímetro y se comprueba que la temperatura es 19 °C. Se añaden 2 g de NaOH (s), se tapa el calorímetro y se comprueba que la temperatura llega a ser de 21 °C. ¿Cuál es el valor de la entalpía?

Datos:  $c_{e,agua} = 4180 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ , masa equivalente del calorímetro en agua = 20 g.

Para calcular la entalpía de disolución del NaOH (s) debemos obtener el calor que se desprende cuando se disuelve 1 mol de NaOH (s) en agua.

En esta experiencia se calcula el calor que se desprende cuando se disuelven 2 g de NaOH en 100 mL de agua. En el proceso se calienta el sistema, por tanto, podremos calcular la cantidad de calor que se desprende. Luego, debemos relacionarlo con el número de moles de NaOH que se han disuelto.

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}$$

La disolución de NaOH es un proceso exotérmico. El calor desprendido hace que aumente la temperatura del sistema. Por tanto, su signo será negativo.

Calculamos la cantidad de calor liberada en el proceso. Debemos incluir el calor absorbido por el calorímetro:

$$Q = m_{\text{sistema}} \cdot c_{\text{e}} \cdot (t_{\text{f}} - t_{\text{i}}) + m_{\text{eq,calorimetro}} \cdot c_{\text{e}} \cdot (t_{\text{f}} - t_{\text{i}})$$

Como se trata de una disolución acuosa diluida podemos suponer que su calor específico y su densidad coinciden con los del agua.

$$Q = (100 + 2) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (21 - 19) \text{K} + 0.02 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (21 - 19) \text{K} = 1019.9 \text{ J}$$

Calculamos los moles de NaOH que se han disuelto. Necesitamos conocer su masa molar:

$$M(NaOH) = 23,00 + 16,00 + 1,008 = 40,01 \text{ g/mol}$$

$$2 g de NaOH \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40,01 g de NaOH} = 0,05 \text{ mol de NaOH}$$

Sustituimos los datos para calcular la entalpía de disolución del NaOH (s).

$$\Delta H = -\frac{1019,9 \text{ J}}{0,05 \text{ mol}} = -20,4 \text{ kJ/mol}$$

18. En un calorímetro se ponen 100 mL de disolución de HCl 0,5 M y se le añaden 2 g de NaOH.

Se cierra el calorímetro y se comprueba que la temperatura en su interior ha pasado de 19 °C a 27,5 °C.

¿Para qué proceso medimos la variación de entalpía? ¿Cuál es su valor?

Datos:  $c_{e,agua} = 4180 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ , masa equivalente del calorímetro en agua = 20 g.

Al añadir NaOH (s) a la disolución de HCl, se produce la neutralización entre ambos, según la ecuación:

$$NaOH(s) + HCI(aq) \rightarrow NaCI(aq)$$

Según indica la estequiometría, 1 mol de NaOH se neutraliza con 1 mol de HCl. Verificamos que la cantidad de moles es la misma para ambos compuestos.

$$M(NaOH) = 23,00 + 16,00 + 1,008 = 40,01 \text{ g/mol}$$

$$2 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40,01 \text{ g de NaOH}} = 0,05 \text{ mol de NaOH}$$

Por definición de molaridad:

$$M = \frac{n}{V(L)}$$
  $\Rightarrow$   $n(HCI) = 0.5 \,\text{M} \cdot 0.1 \,\text{L} = 0.05 \,\text{mol}$ 

Calculamos ahora la cantidad de calor liberada en el proceso, incluyendo en el cálculo el calor absorbido por el calorímetro:



$$Q = m_{\text{sistema}} \cdot c_{\text{e}} \cdot (t_{\text{f}} - t_{\text{i}}) + m_{\text{eq. calorimetro}} \cdot c_{\text{e}} \cdot (t_{\text{f}} - t_{\text{i}})$$

Como se trata de una disolución acuosa diluida podemos suponer que su calor específico y su densidad coinciden con los del agua.

$$Q = \left(0,002 \text{ kg} + 0.1 \text{ kg}\right) \cdot 4180 \frac{J}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \left(27,5 - 19\right) \text{K} + 0.02 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{J}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \left(27,5 - 19\right) \text{K} = 4,33 \text{ kJ}$$

Este resultado representa el calor desprendido cuando se neutralizan 0,05 mol de cada sustancia. Obtendremos a partir de él la entalpía molar de neutralización del proceso. El valor de su signo será negativo, puesto que se trata de un proceso exotérmico (el enunciado indica que la temperatura ha aumentado).

$$\Delta H = -\frac{Q}{n} = -\frac{4,33 \text{ kJ}}{0,05 \text{ mol}} = -86,7 \text{ kJ/mol}$$

**ACTIVIDADES (página 133)** 

Dependiendo de las condiciones, los gases hidrógeno y oxígeno se pueden combinar dando agua o agua oxigenada. Conociendo la variación de entalpía de estos procesos, determina la del proceso en que el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno:

A: 
$$2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(I)$$

$$\Delta H_{\rm A} = -571,0 \text{ kJ}$$

B: 
$$H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2(I)$$

$$\Delta H_{\rm B} = -187,5 \text{ kJ}$$

Comenzamos escribiendo la ecuación del proceso cuya entalpía queremos obtener:

$$H_2O_2(I) \rightarrow H_2O(I) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Combinaremos las ecuaciones A y B hasta obtener la que buscamos. En el proceso que buscamos, H2O2 aparece como reactivo, por lo que tendremos que invertir la ecuación termoquímica B, incluyendo su  $\Delta H_B$ . Además, buscamos H<sub>2</sub>O como producto y tenemos 2 H<sub>2</sub>O en la ecuación A. Dividiremos por 2 esta ecuación, incluyendo su  $\Delta H_A$ . Por lo tanto, obtenemos:

$$\frac{1}{2}$$
A:  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ 

$$\frac{1}{2} \cdot \Delta H_A = \frac{1}{2} \cdot (-571,0 \text{ kJ}) = -285,5 \text{ kJ}$$

-B: 
$$H_2O_2(I) \rightarrow H_2(g) + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)O_2(g)$$
  $-\Delta H_B = -\left(-187,5 \text{ kJ}\right) = +187,5 \text{ kJ}$ 

$$-\Delta H_{\rm B} = -(-187,5\,{\rm kJ}) = +187,5\,{\rm kJ}$$

$$\frac{1}{2}A - B:$$
  $H_2O_2(I) \rightarrow H_2O(I) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 

$$\Delta H = \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{A} - \Delta H_{B} = -285,5 \,\text{kJ} + 187,5 \,\text{kJ} = -98 \,\text{kJ}$$

El fósforo sólido se puede combinar con gas cloro para dar dos compuestos diferentes. Conociendo la variación de entalpía de los procesos que se indican, calcula la variación de entalpía del proceso en que el PCl<sub>3</sub> (I) se combina con Cl<sub>2</sub> (g) para dar PCl<sub>5</sub> (s):

A: 
$$P_4(s) + 6 Cl_2(g) \rightarrow 4 PCl_3(I)$$

$$\Delta H_{\rm A} = -1270 \text{ kJ}$$

B: 
$$P_4(s) + 10 Cl_2(g) \rightarrow 4 PCl_5(s)$$

$$\Delta H_{\rm B} = -548 \text{ kJ}$$

Comenzamos escribiendo la ecuación ajustada del proceso cuya entalpía queremos obtener:

$$PCl_{s}(I) + Cl_{s}(g) \rightarrow PCl_{s}(s)$$

Combinaremos las ecuaciones A y B hasta obtener la que buscamos. En el proceso que buscamos, PCl₃ aparece como reactivo, por lo que tendremos que invertir la ecuación termoquímica A, incluyendo su ΔHA.

$$-A:$$
  $4 PCl_3 \rightarrow P_4 + 6 PCl_2$ 

$$-\Delta H_A = -(-1270 \text{ kJ}) = +1270 \text{ kJ}$$

B: 
$$P_4' + (\cancel{B} + 4) \text{Cl}_2 \rightarrow 4 \text{PCl}_5$$
  $\Delta H_B = -548 \text{ kJ}$ 

B:  $4 \text{PCl}_3 + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow 4 \text{PCl}_5$   $\Delta H = -\Delta H_A + \Delta H_B = -\Delta H_A + \Delta H_A +$ 

$$\Delta H_{\rm p} = -548 \, \text{kJ}$$

$$-A + B$$
:  $4 PCl_3 + 4 Cl_2 \rightarrow 4$ 

$$\Delta H = -\Delta H_A + \Delta H_B = +1270 \text{ kJ} - 548 \text{ kJ} = 722 \text{ kJ}$$