# TERMODINÁMICA Y ESPONTANEIDAD DE REACCIÓN

a termodinámica es la ciencia que estudia las variaciones de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos, siendo la termoquímica la parte que se dedica al estudio termodinámico de las reacciones químicas.

En relación con los aspectos energéticos, la unidad está destinada a que los alumnos comprendan que los procesos químicos transcurren con un intercambio energético, generalmente en forma de calor, que se justifica al aplicar el principio de conservación de la energía al modelo de reacción: para romper enlaces es necesario aportar energía, mientras que en su formación se desprende. El balance global de este intercambio energético provocará que algunas reacciones necesiten absorber energía para poder producirse (endotérmicas), mientras que otras la desprenden (exotérmicas). En otras ocasiones los procesos químicos ocurren con intercambio de trabajo, relacionado con las expansiones o compresiones de los gases que en ellas intervienen.

El primer principio de la termodinámica, que relaciona el calor y el trabajo intercambiado, no es más que una reformulación del principio de conservación de la energía: si se entrega calor a un sistema este calor no se pierde, se transforma por entero en trabajo o bien queda almacenado en el sistema o bien las dos cosas a la vez. A continuación, se señala cómo se puede incluir el efecto energético dentro de la ecuación guímica (el signo y el valor numérico de la energía absorbida o desprendida en la reacción). En aquellos procesos que sucedan a presión constante (la mayoría de las reacciones guímicas) esta inclusión se realiza a través de la variación de entalpía de la reacción, que se puede calcular de diferentes maneras según cuáles sean los datos disponibles. La energía de los reactivos, la de los productos y la variación de entalpía de la reacción pueden representarse gráficamente constituyendo los diferentes diagramas entálpicos. El segundo principio sirve para entender hacia dónde evolucionan los procesos espontáneos (por ejemplo, las reacciones químicas irreversibles): hacia un mayor desorden molecular interno, es decir, aumentan la entropía del universo. La energía libre de Gibbs es la magnitud que permite averiguar si una determinada reacción química va a transcurrir de manera espontánea o es imposible que suceda.

Por último, la unidad trata las consecuencias sociales y medioambientales de las reacciones de combustión: degradación de la energía, incremento del efecto invernadero y lluvia ácida.

#### **Objetivos**

- Comprender el concepto de calor como método para transferir energía entre cuerpos en desequilibrio térmico o en proceso de cambio de estado. Conocer el equivalente mecánico del calor.
- Relacionar el calor con los conceptos de trabajo y energía mecánica.

- **3.** Aplicar el primer principio de la termodinámica a procesos de distinta naturaleza.
- 4. Interpretar una ecuación termoquímica.
- **5.** Saber calcular la variación de entalpía de una reacción (utilizando la ley de Hess, conociendo las entalpías de formación o las energías de enlace)
- **6.** Conocer la imposibilidad de transformar todo el calor en energía mecánica.
- Entender el concepto de entropía aplicado a las reacciones químicas
- 8. Entender el concepto de energía libre de Gibbs y su relación con la espontaneidad de las reacciones.
- **9.** Conocer las consecuencias sociales y medioambientales de las reacciones de combustión, así como proponer actitudes sostenibles relacionadas con la minoración de sus efectos.

## Relación de la unidad con las competencias clave

Los proyectos de investigación que se incluyen en la unidad van a servir para desarrollar la competencia lingüística, la competencia digital, la básica en ciencia y tecnología y el sentido de iniciativa y espíritu emprendedor.

La competencia matemática y la básica en ciencia y tecnología el alumnado las puede conseguir trabajando y resolviendo las múltiples actividades y tareas propuestas a lo largo de la unidad así como aprehendiendo la información de los distintos epígrafes.

La inclusión de trece ejercicios resueltos, la realización de la práctica de laboratorio propuesta así como la *Evaluación* del final de la unidad, van a servir para que el estudiante vaya examinando la adecuación de sus acciones y la aproximación a la meta: ser capaz de adquirir y asimilar nuevos conocimientos y llegar a dominar capacidades y destrezas propias del ámbito de las ciencias (aplicables, no obstante, a otros ámbitos); de esta forma desarrollará la competencia *aprender* a *aprender*.

La sección de *Química, tecnología y sociedad*, al describir dos aplicaciones inmediatas de las reacciones químicas, proporciona al alumno un conocimiento y actitud sobre la sociedad (dinámica, cambiante y compleja), con los que podrá interpretar fenómenos y problemas, elaborar respuestas y tomar decisiones, así como interactuar con otras personas y grupos conforme a normas basadas en el respeto mutuo; en definitiva trabajar las competencias social y cívica y conciencia y expresiones culturales.

#### **Temporalización**

Se aconseja dedicar diez sesiones al estudio de la unidad.

	P R O G R A M A C I Ó	N DIDÁCTICA DE LA UNI	DAD	
Contenidos	Criterios de evaluación	Estándares de aprendizaje	Relación de actividades del LA	Competencias clave
El sistema termodinámico: calor y trabajo.  El sistema termodinámico.  Variables del sistema termodinámico.  Clasificación de los procesos termodinámicos.  Procesos con intercambio de calor.  Procesos con intercambio de trabajo.	Reconocer la unidad del calor en el Sistema Internacional y su equivalente mecánico y saber clasificar a las variables termodinámicas en «variables de estado» o «variables de transferencia».      Realizar cálculos en procesos con intercambio de calor y de trabajo.	1.1. Explica razonadamente el procedimiento para determinar el equivalente mecánico del calor y conocer la unidad de calor, en el sistema internacional. 1.2. Sabe clasificar a las variables termodinámicas en «variables de estado » o «variables de transferencia». 2.1. Sabe calcular el calor y el trabajo en procesos sencillos.	A: 1-7 ER: 1,2 AT: 3-11	CMCCT
Primer principio dela termodinámica. Energía interna. Aplicación a diversos procesos termodinámicos.	3. Interpretar el primer principio de la termodinámica como el principio de conservación de la energía en sistemas en los que se producen intercambios de calor y trabajo.	3.1. Interpreta el primer principio de la termodinámica como el principio de conservación de la energía en sistemas en los que se producen intercambios de calor y trabajo	A: 8-13 ER: 3.4 AT: 12-17	СМССТ
Entalpía. Ecuaciones termoquímicas.  ■ Entalpía y variación de entalpía.  ■ Ecuación termoquímica. Diagramas entálpicos.  ■ Determinación de ΔH de una reacción química.	4. Interpretar ecuaciones termoquímicas y distinguir entre reacciones endotérmicas y exotérmicas y conocer las posibles formas de calcular la entalpía de una reacción química.	4.1. Interpreta ecuaciones termoquímicas, (con sus diagramas entálpicos), distingue entre reacciones endotérmicas y exotérmicas y conoce las posibles formas de calcular la entalpía de una reacción química.	A: 14-19 ER: 5, 6 AT: 18-27	CMCCT
Entropía. Segundo principio dela termodinámica.  Concepto de entropía.  El segundo principio de la termodinámica.  Degradación de la energía.  Espontaneidad y segundo principio.	5. Dar respuesta a cuestiones conceptuales sencillas sobre el segundo principio de la termodinámica en relación a los procesos espontáneos. Predecir, de forma cualitativa y cuantitativa, la espontaneidad de un proceso químico en determinadas condiciones a partir de la energía de Gibbs.	5.1. Predice la variación de entropía en una reacción química. 5.2. Da respuesta a cuestiones conceptuales sencillas sobre el segundo principio de la termodinámica, en relación con los procesos espontáneos y predecir, de forma cualitativa y cuantitativa, la espontaneidad de un proceso químico en determinadas condiciones a partir de la energía de Gibbs.	A: 21, 24-28 ER: 7, 8 AT: 28, 29, 31-34	CMCCT CSC
Energía libre de Gibbs.  Energía libre y espontaneidad de un proceso.  Cálculo de la variación de la energía libre de las reacciones químicas.  Procesos reversibles e irreversibles.	6. Distinguir los procesos reversibles e irreversibles y su relación con la entropía y el segundo principio de la termodinámica.	6.1. Distingue los procesos reversibles e irreversibles y su relación con la entropía.	A: 20 AT: 30	CMCCT
Consecuencias sociales y medioambientales de las reacciones de combustión.  Reacciones de combustión.  Consecuencias de las reacciones de combustión.	7. Analizar la influencia de las reacciones de combustión a nivel social, industrial y medioambiental y sus aplicaciones.	7.1. Comprende la importancia de las reacciones de combustión y sus consecuencias.	A: 29	CMCCT CSC

LA: libro del alumno; A: actividades; ER: estrategias de resolución; AT: actividades y tareas.

CCL: Competencia lingüística; CMCCT: Competencia matemática y competencias básicas en ciencia y tecnología; CD: Competencia digital; CAA: Aprender a aprender; CSC: Competencias sociales y cívicas; CSIEE: Sentido de iniciativa y espíritu emprendedor; CCEC: Conciencia y expresiones culturales.

ALUMNO

Ш

PARA

## MAPA DE CONTENIDOS DE LA UNIDAD

**Vídeo:** Las leyes de la termodinámica en 5 minutos

Presentación

**Enlaces web:** 1. Experimento de Joule; 2. Quimioluminiscencia; 3. Variables termodinámicas y funciones de estado;

4. Cambios de temperatura y de estado

**Vídeo:** James Prescott Joule & William Thomson: el descubrimiento de la energía

**Animaciones:** 1. Expansión isobárica; 2. Transformación isocora; 3. Expansión isotérmica

Vídeo: Primer principio de la termodinámica-Energía interna Animación: Primer principio de la

termodinámica

**Enlaces web:** 1. Concepto de entalpía; 2. Ley de Hess-Ejercicios

Vídeos: 1. Ley de Hess para la entalpía de formación del etanol; 2. Entalpía de formación; 3. Cálculo de la variación de entalpía;

4. Entalpía de enlace

**Enlaces web:** 

Segundo principio de la termodinámica.

Vídeo: Entropía

Enlaces web: Energía libre de

Gibbs

Vídeo: Espontaneidad de una

reacción química

## Unidad 6: Termodinámica y espontaneidad de reacción

- 1. El sistema termodinámico: calor y trabajo
  - 1.1. El sistema termodinámico
  - 1.2. Variables del sistema termodinámico
  - 1.3. Clasificación de los procesos termodinámicos
  - 1.4. Procesos con intercambio de calor
  - 1.5. Procesos con intercambio de trabajo

- 2. Primer principio de la termodinámica
  - 2.1. Energía interna
  - 2.2. Aplicación a diversos procesos termodinámicos
- 3. Entalpía. Ecuaciones termoquímicas
  - 3.1. Entalpía y variación de entalpía
  - 3.2. Ecuación termoquímica. Diagramas entálpicos
  - 3.3. Determinación de  $\Delta H$  de una reacción química
- 4. Entropía. Segundo principio de la termodinámica
  - 4.1. Concepto de entropía
  - 4.2. El segundo principio de la termodinámica
  - 4.3. Degradación de la energía
  - 4.4. Espontaneidad y segundo principio

- 5. Energía libre o de Gibbs
  - 5.1. Energía libre y espontaneidad de un proceso
  - 5.2. Cálculo de la variación de la energía libre de las reacciones químicas
  - 5.3. Procesos reversibles e irreversibles

#### Práctica de

laboratorio: Calores específicos de sólidos y determinación de su masa molar

**Presentación:** Calor y trabajo en procesos termodinámicos.

#### Documento:

Termodinámica y meteorología (I, II y III)

**Presentación:** Primer principio de termodinámica

#### Práctica de laboratorio:

Investigaciones curiosas para casa y el laboratorio (I)

**Presentación:** Energía de las reacciones químicas

## Práctica de laboratorio:

Investigaciones curiosas para casa y el laboratorio (II)

#### **BIBLIOGRAFÍA**

#### CANE, B. y SELWOOD, J.

*Química elemental básica (dos volúmenes).* Madrid: Reverté, 1978. Texto adecuado para introducirse en los conceptos químicos básicos.

#### $F_{\text{IDALGO}} \; S_{\text{\'ANCHEZ}}, \; J. \; A.$

*3000 cuestiones y problemas de física y química.* León: Everest, 1996. Una amplia colección de cuestiones y problemas, explicados y resueltos, presentados en orden de dificultad creciente.

GALLEGO PICÓ, A. et al.

Química Básica. Madrid: UNED, 2013.

Libro asequible para estudiantes que se inician en la Química.

## Rajadell, F. y Movilla, J. L.

Termodinámica química. Castelló de la Plana: U. Jaume I, 2005. Su alta calidad científica y didáctica viene asegurada por una amplia y cuidadosa selección de problemas y una no menos extensa e inmejorable relación de cuestiones, siempre con solución, que incluye ayudas e indicaciones cuando ello es aconsejable.

#### ROSENBERG, J. L.

Teoría y 611 problemas resueltos de química general. Madrid: Mc-Graw-Hill, 1989 (Serie Shaum).

Buena colección de cuestiones y problemas de Química.

#### **BIBLIOGRAFÍA**

WHITTEN, K. W., GAILEY, K. D. y DAVIS, R. E.

Química general. Madrid: McGraw-Hill, 1996.

Se trata de un buen texto de consulta con desarrollos claros y abundantes datos y tablas. Óptimo para alumnos y alumnas de los primeros cursos universitarios y también accesible al alumnado de bachillerato.

- 6. Consecuencias sociales y medioambientales de las reacciones de combustión
  - 6.1. Reacciones de combustión
  - 6.2. Consecuencias de las reacciones de combustión

Química, tecnología y sociedad

Dispositivos que generan frío y calor

Técnicas de trabajo y experimentación Entalpía de neutralización

Estrategias de resolución y Actividades y tareas Síntesis de la unidad v Autoevaluación

**Documento:** Biografía de Jöns Jacob Berzelius

Test de autoevalución interactiva Pruebas de evaluación

#### **WEBGRAFÍA**

http://apuntescientificos.org/conceptos-ibq.html

Tutorial en español que explica diversos conceptos termodinámicos.

http://www.elortegui.org/ciencia/datos/2BACHQUM/ejer/resueltos/ Ejercicios%20termoquimica%20con%20solucion.pdf

Tutorial en español que incluye varios ejercicios resueltos relacionados con la termodinámica.

http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/otros/joule/joule.htm Aplicación interactiva en español sobre el experimento de Joule.

http://aulaenred.ibercaja.es/contenidos-didacticos/calor/#ver Aplicación interactiva en español: cambios de temperatura y cambios de estado.

http://acer.forestales.upm.es/basicas/udfisica/asignaturas/fisica/ter-mo1p/trabajo.html

Tutorial en español que explica los procesos en los que hay intercambio de trabajo.

http://www.quimitube.com/vídeos/termodinamica-teoria-7-concepto-entalpia-transferencia-calor-presion-constante

Tutorial y vídeo en español relacionado con el concepto de entalpía.

http://e-ducativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/4750/4847/html/21\_aplicando\_la\_ley\_de\_hess.html Tutorial en español sobre la ley de Hess.

http://ejercicios-fyq.com/?Termoquimica-Entalpia-de-reaccion

Tutorial en español que muestra, mediante un ejercicio resuelto, el cálculo de la entalpía de una reacción a partir de las entalpías de enlace. http://definicion.de/entropia/

Tutorial en español: la entropía de diversos ámbitos.

http://www.educaplus.org/play-76-Energ%C3%ADa-libre-de-Gibbs.

Aplicación interactiva en español: energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas.

## SUGERENCIAS DIDÁCTICAS

# TERMODINÁMICA Y ESPONTANEIDAD DE REACCIÓN

A modo resumen se introduce la unidad con un texto que puede ser comentado en clase.

Sería interesante proponer a los alumnos que visualicen el vídeo introductorio sobre las leyes de la termodinámica para ir entrando en materia.

#### Vídeo: LAS LEYES DE LA TERMODINÁMICA EN 5 MINUTOS

Vídeo en español que resume los principios básicos de la termodinámica.

#### **PRESENTACIÓN**

Presentación en forma de diapositivas de recorrido de la unidad. El profesor la puede utilizar tanto al principio como al final de la unidad.

En el apartado *Conocimientos previos* sería importante preguntar a los alumnos si los recuerdan y que hagan las actividades propuestas en *Comprueba lo que sabes*, para así saber los conocimientos de partida.

# 1. El sistema termodinámico: calor y trabajo (página 123)

En este **epígrafe** se clarifican algunos conceptos estudiados en la ESO pero que, al ser difíciles de comprender, aquí se vuelven a repasar, aprendiendo a diferenciarlos; por otra parte, también se estudian nuevos conceptos.

#### 1.1. El sistema termodinámico

Debemos comenzar definiendo sistema termodinámico, para pasar a continuación a clasificar los distintos sistemas termodinámicos en función de la transferencia de materia y/o energía.

Al ser el calor y el trabajo dos de esas variables, se diferenciará entre ambas magnitudes: calor y trabajo no son «algo» que posean los cuerpos, sino «algo» que entre ellos se intercambian.

Se explicará el experimento de Joule (o se esperará a la exposición que los alumnos hagan del *Investiga*) que permitió establecer la equivalencia entre calor y trabajo: 1 cal = 4,18 J.

#### Enlace web: **EXPERIMENTO DE JOULE**

Página en español con la explicación del experimento de Joule y ejercicios.

#### Enlace web: QUIMIOLUMINISCENCIA

Tutorial y vídeos en español, que muestran como algunas reacciones químicas, en lugar de desprender calor, desprenden luz (que es otra forma de energía).

## Vídeo: JAMES PRESCOTT JOULE & WILLIAM THOMSON: EL DESCUBRIMIENTO DE LA ENERGÍA

Vídeo, en español, que muestra la obra de Joule, y de científicos anteriores a él, conducentes a resolver el enigma de ¿qué es el calor?

#### 1.2. Variables del sistema termodinámico

Hay que indicar cuáles son las variables que definen un sistema termodinámico, así como su clasificación en variables de estado o de transferencia. En este punto no nos detendremos demasiado, señalando a los alumnos que más adelante (en el epígrafe 1.5) entenderán por qué el calor y el trabajo no son variable de estado.

A continuación se definirá «proceso termodinámico».

# Enlace web: VARIABLES TERMODINÁMICAS Y FUNCIONES DE ESTADO

Tutorial y vídeo en español, que trata sobre las variables que definen un sistema termodinámico.

# 1.3. Clasificación de los procesos termodinámicos

Se clasificarán los procesos según dos criterios: si transcurren o no en un único sentido (irreversibles y reversibles) o si alguna de las variables termodinámicas permanece constante (isobáricos, isocóricos e isotérmicos). Los procesos adiabáticos se incluirán dentro de la segunda clasificación si bien, son procesos aparte. También se indicará que en este curso todos los procesos químicos estudiados van a ser irreversibles.

#### 1.4. Procesos con intercambio de calor

Se recordará al alumnado la ecuación que relaciona el calor agregado a una sustancia y su calor específico así como las diferentes unidades en las que debe expresarse uno u otro (calorías o julios). También se les evocará la forma de hallar el calor suministrado o extraído a un cuerpo que sufre un cambio de estado, explicándo-les el concepto de calor latente de cambio de estado.

Se harán ejercicios referentes a procesos en los que se intercambie calor (con y sin variación de temperatura).

#### Enlace web: CAMBIOS DE TEMPERATURA Y DE ESTADO

Simuladores sobre los cambios de temperatura y los procesos de cambios de estado.

#### 1.5. Procesos con intercambio de trabajo

Hay que comenzar el epígrafe obteniendo la ecuación que permite hallar el trabajo realizado por un gas al expandirse, explicándoles que puede ser positivo o negativo según el criterio de signos que se adopte. En este libro se ha optado por el que parece más fácil de recordar: lo que entra al sistema (Q o W) será de signo positivo y lo que sale, negativo.

A continuación se les puede proponer que resuelvan cómo quedaría dicha ecuación si el proceso fuese isobárico y luego isócoro.

En un proceso isotermo, el cálculo es más difícil y no disponen de las herramientas matemáticas para resolverlo por sí mismos, por lo que se optará por indicárselo sin más (en el libro del alumno figura la demostración, apareciendo integrales). Es importante aclarar que en este curso se calculará numéricamente el trabajo solo en procesos isobáricos, siendo una idealización de los procesos cuasiestáticos, como se aclara en el texto con el ejemplo del montoncillo de arena.

Es muy conveniente que el profesor realice en clase el ejercicio resuelto 1, u otro similar, con objeto de enseñarles la técnica de resolución de este tipo de ejercicios y además, es aquí donde se va a comprobar que el trabajo no es una variable de estado.

#### Animación: EXPANSIÓN ISOBÁRICA

Animación sobre la expansión de un gas a presión constante.

#### Animación: TRANSFORMACIÓN ISOCORA

Animación sobre una transformación a volumen constante

#### Animación: TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA

Animación sobre la expansión de un gas a temperatura constante.

## 2. Primer principio de la termodinámica

(página 127)

Si el epígrafe 1 ha mostrado cómo los sistemas intercambian calor y trabajo, en este analizaremos cómo esos intercambios afectan a la energía del sistema.

#### 2.1. Energía interna

Una vez definido el concepto de energía interna de un sistema, se pasará a convencerles de que es una función de estado y que es imposible determinar con exactitud dicha magnitud, pero sí es posible determinar sus variaciones.

A continuación se enunciará el primer principio de la termodinámica, escribiéndose la ecuación matemática que lo resume (que con el criterio de signos adoptados en este libro para Q y W, resultará fácil de recordar). Hay que explicarles que la formulación de Clausius de esta primera ley de la termodinámica constituye el enunciado general de la conservación de la energía, y avala el papel que desarrollan el calor y el trabajo como «métodos» para variar la energía interna de un sistema.

#### Vídeo: PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA-ENERGÍA INTERNA

Vídeo que muestra la expresión del primer principio de la termodinámica y explica lo que es la energía interna de un sistema.

# 2.2. Aplicación a diversos procesos termodinámicos

El profesor puede proponer a sus alumnos que analicen cómo se resume la formulación del primer principio de la termodinámica si el proceso es isotérmico (aclararemos que considerar  $\Delta U = 0$  en estos procesos solo es rigurosamente cierto en el caso de los gases ideales o los cristales paramagnéticos ideales, en el resto la energía interna no solo depende de la temperatura; sin embargo, para

los cometidos que se persiguen en este nivel, podemos considerar perfectamente válida e ilustrativa la aproximación que se hace), isocórico, isobárico o adiabático.

La idea de proceso adiabático, su importancia y sus implicaciones en el comportamiento de la atmósfera escapan a los objetivos de este nivel. Sin embargo, en este epígrafe se dan a conocer procesos cuasiadiabáticos a través de situaciones conocidas o cotidianas para los alumnos y alumnas.

Como ampliación, puede citarse también un hecho que quizá les resulte familiar si tienen bombonas de gas en el exterior de las viviendas: en invierno se forma escarcha en la bombona, que sirve de indicativo del nivel del gas que queda en su interior. La razón es que al expandirse el gas camino de las tuberías hacia el interior de la vivienda, disminuye la energía interna del gas de la bombona, y este se enfría, con lo que se posibilita la formación de escarcha alrededor del nivel del gas. Es otro ejemplo de proceso cuasiadiabático.

La idea que se ha seguido en este epígrafe ha sido la de ilustrar los distintos procesos con numerosos ejemplos cotidianos. La experiencia nos dice que, de lo contrario, los alumnos y alumnas no entienden el significado de los distintos procesos, al no asociarlos a su experiencia diaria.

## 3. Entalpía. Ecuaciones termoquímicas

(página 129)

El epígrafe 3 constituye una aplicación de la termodinámica a la química (termoquímica). Efectivamente, las reacciones químicas son buenos ejemplos de sistemas termodinámicos. Y como la mayoría de las reacciones químicas se desarrollan en recipientes abiertos, son procesos isobáricos. Entonces conviene definir una magnitud que tenga en cuenta la variación de energía que se dan en las reacciones químicas, esa magnitud es la entalpía.

#### Enlace web: CONCEPTO DE ENTALPIA

Tutorial y vídeo en español, que trata sobre el concepto de entalpia.

#### 3.1. Entalpía y variación de entalpía

Una vez definido el concepto de entalpía e indicado sus unidades, se mostrará al alumnado que, al igual que ocurría con la energía libre, la entalpía de un sistema es una función de estado imposible de medir; sin embargo, sí pueden medirse sus variaciones (que serán independientes del camino seguido para llevar al sistema de la situación inicial a la final) y que coinciden con el calor medido a presión constante.

#### Enlace web: LEY DE HESS-EJERCICIOS

Página web, en español, con ejercicios resueltos sobre el cálculo de la variación de entalpia en diferentes reacciones aplicando la ley de Hess.

## Vídeo: LEY DE HESS PARA LA ENTALPIA DE FORMACIÓN DEL ETANOL

Vídeo en español, que muestra los pasos a seguir para resolver un ejercicio de cálculo de la variación de entalpía de una reacción utilizando la ley de Hess.

#### Vídeo: ENTALPIA DE FORMACIÓN

Vídeo en español, que explica el concepto de entalpia de formación.

#### Vídeo: CALCULO DE LA VARIACIÓN DE ENTALPIA

Vídeo en español, que muestra cómo se calcula la variación de entalpía de una reacción conocidos los valores de entalpías de formación de todos y cada uno de los compuestos que la integran.

#### Vídeo: ENTALPIA DE ENLACE

Vídeo en español, que muestra el concepto de entalpia de enlace.

# **3.2. Ecuación termoquímica. Diagramas entálpicos**

El conocimiento de la variación de entalpía es fundamental para entender por qué unas reacciones absorben calor (endotérmicas) y otras lo desprenden (exotérmicas).

Se explicará al alumnado lo que son los diagramas entálpicos: gráficos que ofrecen información sobre el estado energético de los reactivos, de los productos y, por ende, de la reacción.

# 3.3. Determinación de △H de una reacción química

Este epígrafe se abordará desde el punto de vista práctico, realizando todos aquellos ejercicios que sean necesarios hasta lograr la comprensión del método indicado.

Para ello se les explicará el método experimental, la ley de Hess, el de los calores de formación (definiendo otros como el de combustión y el de hidrogenación) y el de las energías de enlace. El que se utilice uno u otro dependerá del enunciado del problema. El epígrafe contiene tres ejercicios resueltos para que el alumno, de manera autónoma, aprenda el camino a seguir ante un problema de cualquiera de los tres tipos anteriores.

# 4. Entropía. Segundo principio de la termodinámica (página 133)

Este epígrafe intenta dejar clara la idea de que, en la naturaleza, no todas las transformaciones energéticas son posibles de forma indiscriminada, que la naturaleza marca una dirección en todos los procesos y que todo el trabajo mecánico puede convertirse en calor (una piedra que cae al fondo de un río), pero no todo el calor puede convertirse en trabajo mecánico (¿una piedra que saltara desde el fondo de un río?).

#### 4.1. Concepto de entropía

Este concepto es uno de los más difíciles de comprender. Lo mejor es compararla con el calor (la entropía fluye de unos cuerpos a otros) y la temperatura (la entropía de un sistema aumenta con el grado de desorden molecular del mismo), si bien hay diferencias que se reflejan en el libro del alumno.

Se debe explicar que, a diferencia de la energía interna y la entalpía, sí puede medirse la entropía de un sistema a una temperatura y presión determinadas. Así mismo, al ser una función de estado, también puede hallarse su variación cuando el sistema pase de una situación inicial a otra final. Si se trata de una reacción química:  $\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = \Sigma n S^{\circ}_{\text{productos}} - \Sigma n' S^{\circ}_{\text{reactivos}}$ .

Cualitativamente, si los productos presentan un mayor desorden molecular (por ejemplo, son gases) que los reactivos (líquidos o sólidos), la variación de entropía de la reacción es positiva ( $\Delta S > 0$ ). Para indicarles las unidades de esta nueva magnitud (J/K), se hará uso de la definición de Clausius:  $\Delta S > Q/T$ .

#### Vídeo: ENTROPIA

Vídeo en español, que explica el difícil concepto de la entropia.

#### 4.2. El segundo principio de la termodinámica

Las reflexiones anteriores obligan a enunciar el segundo principio de la termodinámica. En el libro del alumno se recogen los enunciados técnicos de Kelvin y Clausius y una versión «popular» o divulgativa del enunciado físico de Boltzmann.

La realización del *Investiga* producirá en el alumnado curiosidad sobre el concepto de entropía.

#### Enlace web: SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Tutorial en español sobre el segundo principio de la termodinámica.

#### 4.3. Degradación de la energía

La entropía es uno de los conceptos de la física que más se presta a un debate en relación con el medio ambiente y la necesidad de conservarlo, pues de ello va a depender el futuro del desarrollo humano y de la vida en nuestro planeta en general. Cuánto más entropía creemos, mayor será la porción de energía no útil para realizar trabajo (energía degradada).

La sociedad debe evolucionar con una menor producción de entropía, para ello hay que potenciar una conciencia contraria al derroche energético.

#### 4.4. Espontaneidad y segundo principio

Este epígrafe pone de manifiesto que es posible averiguar si un proceso determinado ocurrirá de manera espontánea o, por el contrario, será imposible que suceda. Para ello hay que conocer la variación de entropía del proceso y la del entorno; si ambas consiguen que  $\Delta S_{universo} > 0$ , entonces el proceso será espontáneo.

### 5. Energía libre o de Gibbs (página 137)

Se debe empezar el epígrafe explicando que a J.W. Gibbs se le ocurrió definir una magnitud cuya variación (aplicada exclusivamente al sistema) sirviera para averiguar la espontaneidad de un proceso, de esta forma no habría que calcular nada relacionado con el entorno (cálculo que sí hay que hacer si utilizamos la variación de entropía como único recurso).

#### Enlace web: ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Tutorial en español con ejercicios resueltos.

# 5.1. Energía libre y espontaneidad de un proceso

Conocido el signo de  $\Delta G_{\text{sistema}}$ , donde  $\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$  se podrá saber si el proceso va a transcurrir de manera espontánea (será espontáneo si  $\Delta G_{\text{sistema}} < 0$ ).

#### Vídeo: ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

Vídeo en español que explica, de forma cualitativa, como averiquar la espontaneidad de una reacción química.

# **5.2.** Cálculo de la variación de la energía libre de las reacciones químicas

Puesto que G es una función de estado, se puede averiguar  $\Delta G_{\text{reacción}}$  de la siguiente forma:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n \Delta G^{\circ}_{\text{f productos}} - \sum n' \Delta G^{\circ}_{\text{f reactivos}}$$

Se harán ejercicios relacionados con este cálculo.

#### 5.3. Procesos reversibles e irreversibles

Con el desarrollo de este epígrafe se hará comprender al alumnado que conociendo el signo de  $\Delta G_{\rm reacción}$ , se podrá saber si la reacción química es irreversible, reversible o no sucederá.

En algunos casos tal estimación se puede hacer de forma cualitativa (actividad 27) y en otros, se deben realizar los cálculos pertinentes (actividad 28).

# 6. Consecuencias sociales y medioambientales de las reacciones de combustión (página 139)

Este epígrafe también se presta al debate indicado anteriormente, esta vez desde la perspectiva de las reacciones de combustión.

#### 6.1. Reacciones de combustión

Debemos comenzar este epígrafe informando al alumno de que la quema de combustibles fósiles para obtener energía es el método más antiguo que el ser humano ha desarrollado para obtener energía.

A continuación, definiremos este tipo de reacciones (sobre todo aplicado a los hidrocarburos).

## 6.2. Consecuencias de las reacciones de combustión

Los alumnos deben comprender los problemas que se derivan de la combustión de combustibles fósiles: lluvia ácida y aumento del efecto invernadero, así como proponer alternativas a ello.

## **SOLUCIONES DE LAS ACTIVIDADES (páginas 122/139)**

### Comprueba lo que sabes

- Indica si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:
  - a) Los cuerpos que están a mayor temperatura contienen más calor.
  - b) El calor es una sustancia que se transmite de unos cuerpos a otros.
  - c) El calor es una energía en tránsito que produce en los cuerpos cambios de temperatura o cambios de estado.

Es interesante ver qué ideas previas tienen los alumnos acerca del concepto de calor, pues los errores referidos a él están muy extendidos. La idea de que es algo contenido en los cuerpos está demasiado arraigada. Uno de los objetivos de esta unidad es que entiendan que solo tiene sentido hablar de calor como consecuencia de una interacción entre dos cuerpos o sistemas a diferente temperatura, que se manifestará en forma de transferencia de energía en las fronteras de ambos cuerpos o sistemas. De las tres preguntas que se plantean en el texto, la verdadera es la c).

2. ¿A qué se llama equivalente mecánico del calor?

A la relación entre el calor y el trabajo mecánico: 1 cal = 4.18 J.

3. ¿Qué es el calor específico de una sustancia? ¿Y el calor latente de cambio de estado?

El calor específico ( $c_e$ ) de una sustancia es la relación entre el calor agregado a su unidad de masa y la variación de temperatura que en ella se produce.

El calor latente de cambio de estado ( $L_{\rm fus}$  o  $L_{\rm vap}$ ) es la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia pura para que, sin variar su temperatura, cambie de estado.

#### **Actividades**

Para calentar 300 g de cierta sustancia desde 15°C hasta 35°C, se requieren 25000 cal. ¿Cuál es el calor específico de dicha sustancia?

El calor específico será:

$$c_o = Q/m\Delta T = 25\,000 \text{ cal/300 g} \cdot (35 - 15)^{\circ}\text{C} = 4,16 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$$

¿Cuánto calor debe suministrarse a 10 g de plata a 22 °C para fundirlos completamente? Expresa el resultado en calorías y en julios. Datos: calor latente de fusión de la plata  $(L_p)$  = 21,1 cal/g; temperatura de fusión de la plata = 961 °C

En la tabla 6.1 vemos que el calor específico de la plata es

$$c_0 = 0.056 \text{ cal/g} ^{\circ}\text{C}.$$

Por otro lado, para fundir los 10 g de plata, lo primero será llevarlos a la temperatura necesaria para que esto ocurra, esto es, desde los 22 °C hasta los 961 °C.

Para ello necesitaremos:

$$Q = mc\Delta T$$

$$Q = 10 \text{ g} \cdot 0,056 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C} \cdot (961 - 22)^{\circ}\text{C} = 525,84 \text{ cal}$$

Ahora tendremos que hallar la cantidad de calor necesaria para, sin variar de temperatura, cambiar de estado a la plata sólida y que pase a fase líquida:

$$Q_{1f} = mL = 10 \text{ g} \cdot 21,1 \text{ cal/g} = 211 \text{ cal}$$

Sumando ambas cantidades:

$$211 \text{ cal} + 525.84 \text{ cal} = 736.8 \text{ cal}$$

Si 3 L de gas se calientan a una presión constante de 1,5 atm hasta que su volumen se duplica, ¿cuál es, en julios, el trabajo realizado por el gas?

$$W = -p\Delta V = -p (V_{\rm f} - V_{\rm o}) = -1,5 \text{ atm} \cdot (6 - 3) L = -4,5 \text{ atm L} = -4,5 \text{ atm L} \cdot 101,3 \text{ J/atm L} = -455,85 \text{ J}$$

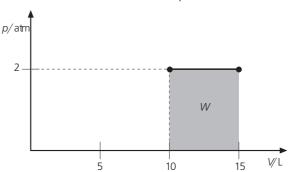
Un gas ideal ocupa un volumen de 10 L a una temperatura de 300 K. Si se calienta hasta 450 K, a una presión constante de 2 atm, ¿cuál es el trabajo realizado por el gas en la expansión? Represéntalo en un diagrama p-V.

Aplicando la ley de Charles al proceso, podemos conocer el volumen final:

$$V_f = \frac{V_o T_f}{T_o} = 15 \text{ L}$$

Por tanto, el trabajo realizado en el proceso será:

$$W = -p\Delta V = -p (V_f - V_0) = -2 \text{ atm} \cdot (15 - 10) L =$$
  
= -10 atm L = -10 atm L \cdot 101,3 J/atm L = -1013 J



Sea un sistema, formado por 0,5 mol de agua líquida a  $100\,^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión, que se calienta hasta alcanzar una temperatura de  $150\,^{\circ}\text{C}$ . Suponiendo que, en esas condiciones, el vapor de agua se comporta como un gas ideal y que el calentamiento se realiza a presión constante, calcula el trabajo de expansión. Dato:  $\rho_{\text{agua líquida}} = 1 \text{ g/cm}^3$ .

Hallamos el volumen inicial de agua líquida:

$$V_1 = m/\rho = 9 \text{ g/1 g/cm}^3 = 9 \text{ cm}^3 = 0,009 \text{ dm}^3$$

Hallamos el volumen final de vapor de agua:

$$V_2 = nRT/p = 0.5 \text{ mol} \cdot 0.082 \text{ atm L/mol K} \cdot 423 \text{ K/1 atm} = 17.343 \text{ L}$$

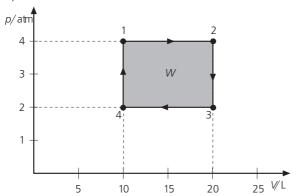
Aplicamos la ecuación del trabajo para los procesos isobáricos:

$$W = -p\Delta V = -1$$
 atm (17,343 L  $-$  0,009 L) =  $-17,334$  atm L =  $-17,334$  atm L  $\cdot$  101,3 J/atm L =  $-17,55,9$  J

- 6 Sometemos 10 L de un gas inicialmente a 4 atm a este proceso cíclico:
  - a) Se calienta a presión constante hasta que el volumen se duplica.
  - b) Se enfría a volumen constante hasta que la presión es de 2 atm.
  - c) Se comprime por enfriamiento a presión constante hasta que el volumen se iguala con respecto al inicial
  - d) Se calienta a V constante hasta que la presión aumenta y alcanza el valor inicial.

Calcula, por métodos gráficos, el trabajo realizado en todo el proceso.

El diagrama *p-V* correspondiente al proceso citado en cuatro etapas sería:



El trabajo realizado en todo el proceso es el área sombreada en el diagrama y matemáticamente será:

$$W = 2 \text{ atm} \cdot 101300 \text{ Pa/1 atm} \cdot 0.01 \text{ m}^3 = 2026 \text{ J}$$

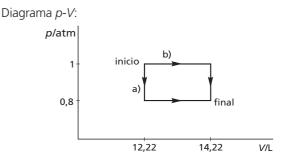
- Sea un sistema formado por 0,5 mol de dinitrógeno a una presión de 1 atm y una temperatura de 25°C. Calcula el trabajo transferido en los siguientes casos:
  - a) Se enfría a volumen constante hasta una presión de 0,8 atm y luego se calienta a presión constante hasta ocupar un volumen de 14,22 L.
  - b) Se calienta a presión constante hasta ocupar un volumen de 14,22 L y luego se enfría a volumen constante hasta que su presión es de 0,8 atm.

Construye los diagramas *p-V* correspondientes y explica por qué el trabajo no es una función de estado.

Hallamos el volumen inicial de dinitrógeno:  $V_1 = nRT/p = 0.5$  mol · 0,082 atm L/mol K · 298 K/1 atm = 12,22 L, entonces:

- a)  $W_{1\to 2} = W_{1\to 3}$  (proceso isócoro) +  $W_{3\to 2}$  (proceso isobárico) =  $0 + (-p\Delta V) = -0.8$  atm (14,22 L 12,22 L) = -1.6 atm L = -162.8 J (como W < 0, se trata de una expansión)
- **b)**  $W_{1\rightarrow 2} = W_{1\rightarrow 4}$  (proceso isobárico) +  $W_{4\rightarrow 2}$  (proceso isócoro) =  $-p\Delta V + 0 = -1$  atm (14,22 L -12,22 L) = -2 atm L = -202,6 J (como W < 0, se trata de una expansión).

Si el trabajo fuera una función de estado, ambos valores deberían haber coincidido.



8 ¿Cuánto vale la variación de energía interna en los sistemas aislados? ¿Por qué?

En los sistemas aislados solo se puede intercambiar energía en forma de trabajo ( $\Delta U = W$ ), pues los sistemas aislados no puede intercambiar calor con el exterior (Q = 0).

¿Qué relación hay entre el calor y el trabajo en un proceso isotérmico?

Si el proceso es isotérmico  $\Delta U = 0$ , entonces Q = -W. Hay que aclarar que esto solo es rigurosamente cierto en el caso de los gases ideales o los cristales paramagnéticos ideales. En el resto, la energía interna no solo depende de la temperatura. Sin embargo, para los cometidos que se persiguen en este nivel, podemos considerar perfectamente válida e ilustrativa la aproximación que se hace.

in ¿Puede un sistema realizar trabajo sin que se le suministre calor?

Sí, pues  $\Delta U = W$ , pero a costa de disminuir su energía interna, de forma que cuando se le acabe la energía interna ya no podrá hacer ningún trabajo. Un ejemplo lo constituye la alimentación de los seres vivos; si no nos alimentáramos, durante un tiempo podríamos hacer trabajos (respirar, mover el corazón...) a costa de disminuir nuestra energía interna, pero como esta no es ilimitada, llegaría un momento en que no podríamos realizar ninguno de los trabajos anteriores y sobrevendría la muerte.

il ¿Por qué es recomendable abrigarse después de haber hecho ejercicio?

Porque de esa manera, al aumentar la frontera entre el sistema y el entorno, disminuimos la transferencia de calor desde nuestro cuerpo (sistema de volumen constante durante el proceso) hacia el entorno o ambiente y evitamos una excesiva pérdida de energía interna que podría acarrear serios problemas.

Una oblea de silicio de 5 g de la celda de un panel solar, expuesta al sol, aumenta su temperatura desde 20°C hasta 110°C a la presión atmosférica. Si se desprecian los efectos de dilatación, ¿qué tipo de proceso tiene lugar? ¿Cuál es la variación, en julios, de la energía interna? Dato: calor específico del silicio = 0,168 cal/g°C

Según el primer principio, la oblea, al calentarse, está aumentando su energía interna, U, en la misma cantidad que el calor que acumula, dado que al no haber dilatación, W = 0.

$$\Delta U = \Delta Q = mc\Delta T = 5 \text{ g} \cdot 0,168 \text{ cal/g} ^{\circ}\text{C} \cdot (110 - 20) ^{\circ}\text{C} = 75,6 \text{ cal} = 316,3 \text{ J}$$

- 6
- Calcula la variación de energía interna del sistema en los siguientes casos:
  - a) Se suministran 5000 cal al sistema, y este realiza un trabajo de 32340 J.
  - b) Se disminuye la temperatura de 1,5 kg de agua líquida desde 20°C hasta 4°C.
  - a) Aplicando el primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q + W$$
, tenemos:  $\Delta U =$   
= 5000 cal · 4,184 J/cal + (-32 340 J) = -11420 J

**b)** Puesto que no hay variación de volumen, W = 0, por lo que  $\Delta U = Q$ .

$$\Delta U = mc \Delta T = 1,5 \text{ kg} \cdot 4184 \text{ J/kg} ^{\circ}\text{C} (-16 ^{\circ}\text{C})$$
  
 $\Delta U = -100416 \text{ J}$ 

En el proceso de combustión de 1 mol de metano (gas) para dar dióxido de carbono (gas) y agua líquida, la variación de entalpía a 25°C es –890,8 kJ. Calcula el calor liberado cuando el proceso tenga lugar a volumen constante y a 25°C.

La ecuación química es la siguiente:

$$CH_{4(q)} + 2O_{2(q)} \rightarrow CO_{2(q)} + 2H_{2}O_{(l)}$$

En dicha ecuación se cumple que:

$$\Delta n_{(g)} = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 1 - (1+2) = -2$$

Como  $\Delta H = Q_u + (\Delta n)RT$ , entonces:

$$Q_v = \Delta H - (\Delta n)RT = -890\,800 \text{ J} - (-2 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol K} \cdot 298 \text{ K}) = -890\,800 \text{ J} + 4953 \text{ J} = -885\,847 \text{ J} = -885,8 \text{ kJ}$$

En la descomposición de 2 mol de clorato de potasio sólido se obtienen 3 mol de oxígeno gaseoso y 2 mol de cloruro de potasio sólido. Sabiendo que el proceso anterior desprende 89,6 kJ, escribe la ecuación termoquímica que lo representa, haz el diagrama entálpico y calcula la energía desprendida al descomponer 112,5 g de KClO<sub>3</sub>.

2 KClO<sub>3 (s)</sub> 
$$\rightarrow$$
 3 O<sub>2 (g)</sub> + 2 KCl;  $\Delta H = -89.6$  KJ  
 $\stackrel{\circ}{\underbrace{\text{E}}}$   $\stackrel{\circ}{\underset{\text{reactivos}}{|}}$   $\frac{2 \text{ KClO}_{3 (s)}}{\text{reactivos}}$   $\Delta H = -89.6 \text{ kJ}$   $\frac{3 \text{ O}_{2 (g)} + 2 \text{ KCl}_{(s)}}{\text{productos}}$ 

coordenada de reacción

Establecemos la relación:

$$\frac{2 \text{ mol} \cdot 122,5 \text{ g/mol de KCIO}_{3}}{89,6 \text{ kJ}} = \frac{112,5 \text{ g de KCIO}_{3}}{x};$$
$$x = 41,1 \text{ kJ}$$

Calcula la variación de entalpía de la reacción de formación de 1 mol de NO(g) sabiendo que:

$$N_{2}(g) + 3 H_{2}(g) \rightarrow 2 NH_{3}(g); \Delta H = -92.2 kJ$$
  
 $H_{2}(g) + 1/2 O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(I); \Delta H = -285.8 kJ$   
 $2 NH_{3}(g) + 5/2 O_{2}(g) \rightarrow 2 NO(g) + 3 H_{2}O(I); \Delta H = -584.8 kJ$ 

Aplicamos la ley de Hess:

$$\begin{split} & \mathsf{N_{2\,(g)}} + \mathsf{3}\;\mathsf{H_{2\,(g)}} \to \mathsf{2}\;\mathsf{NH_{3\,(g)}};\; \Delta H = -92.2\;\mathsf{kJ} \\ & -3(\mathsf{H_{2\,(g)}} + 1/2\;\mathsf{O_{2\,(g)}} \to \mathsf{H_{2}O_{(j)}};\; \Delta H = -285.8\;\mathsf{kJ}) \\ & \mathsf{2}\;\mathsf{NH_{3\,(g)}} + \mathsf{5/2}\;\mathsf{O_{2\,(g)}} \to \mathsf{2}\;\mathsf{NO_{(g)}} + \mathsf{3}\;\mathsf{H_{2}O_{(j)}};\; \Delta H = -584.8\;\mathsf{kJ} \\ & \mathsf{N_{2\,(g)}} + \mathsf{O_{2\,(g)}} \to \mathsf{2}\;\mathsf{NO_{(g)}};\; \Delta H = 180.4\;\mathsf{kJ} \end{split}$$

Entonces para 1 mol·  $\Delta H = 90.2 \text{ kJ}$ 

Utilizando los datos de la tabla 6.2, calcula la variación de entalpía estándar del proceso de combustión del etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y comprueba tu resultado con el que viene en la tabla 6.3 de la página siguiente.

La ecuación que describe el proceso es:

$$C_2H_{6\,(g)} + 7/2\,O_{2\,(g)} \rightarrow 2\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(j)};\,\Delta H^o = ?$$

Aplicamos:

$$\Delta H^{o} = \Delta H^{o}_{f \, productos} = \Sigma \Delta H^{o}_{f \, reactivos} =$$

$$= \left(2 \cdot \Delta H^{o}_{f \, CO_{2} \, (g)} + 3 \cdot \Delta H^{o}_{f \, H_{2}O \, (l)}\right) - \Delta H^{o}_{f \, C_{2}H_{6} \, (g)} + 0 =$$

$$= \left[2(-393,5 \, \, \text{kJ}) + 3(-285,8 \, \, \text{kJ}) - (-84,7 \, \, \text{kJ}) + 0 \, \, \text{k}\right] =$$

$$= (-787 \, \, \text{kJ} - 857,4 \, \, \text{kJ}) - (-84,7 \, \, \text{kJ}) =$$

$$= -787 \, \, \text{kJ} - 857,4 \, \, \text{kJ} + 84,7 \, \, \text{kJ} =$$

$$= -1559.7 \, \, \text{kJ}$$

El valor es similar al reflejado en la tabla 6.3.

Utilizando los datos de la tabla 6.2, calcula la variación de entalpía estándar de la reacción entre el monóxido de nitrógeno gaseoso y el oxígeno cuando originan dos moles de dióxido de nitrógeno gaseoso.

La ecuación que describe el proceso es:

$$2 \text{ NO}_{(0)} + \text{O}_{2(0)} \rightarrow 2 \text{ NO}_{2(0)}; \Delta H^{\circ} = ?$$

Aplicamos:

$$\Delta H = \Delta H_{f \text{ productos}}^{\circ} = \Sigma \Delta H_{f \text{ reactivos}}^{\circ} =$$

$$= \left(2 \cdot \Delta H_{f \text{ NO}_2 \text{ (g)}}^{\circ}\right) - \left(2 \cdot \Delta H_{f \text{ NO (g)}}^{\circ}\right) + 0 =$$

$$= 2(33.2 \text{ kJ}) - 2(90.2 \text{ kJ}) + 0 \text{ kJ} = -114 \text{ kJ}$$

Utilizando los datos de la tabla 6.5, calcula la variación de entalpía estándar del proceso de hidrogenación del eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y comprueba tu resultado con el reflejado en la tabla 6.4.

La ecuación que describe el proceso es:

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}; \Delta H^\circ = ?$$

Enlaces rotos:  $4_{C-H'}$ ,  $1_{C-C}$  y  $1_{H-H'}$ ; enlaces formados:  $6_{C-H}$  y  $1_{C-C}$ .

Entonces:

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum \Delta H_{\text{enlaces nuevos}} =$$
  
= (4 · 412 + 612 + 436) kJ - (6 · 412 + 348) kJ = -124 kJ

La tabla 6.4 refleja un valor de: —137 kJ, de lo cual se deduce que el entorno atómico alrededor de un enlace es importante a la hora de establecer el valor de la entalpía de dicho enlace.

Calcula la variación de entropía que experimenta 1 mol de hielo cuando de manera reversible funde a 0°C y a la presión de 1 atm. Datos:  $L_c = 334400 \text{ J/kg}$ .

Para fundir 1 mol de hielo se necesita:

$$334400 \text{ J/kg} \cdot 0,018 \text{ kg/mol} = 6 019,2 \text{ J/mol}$$

Entonces:

$$\Delta S = Q/T = 6019,2 \text{ J/mol/273 k} = 22,05 \text{ J/mol K}$$

Utilizando los datos de la tabla 6.6, calcula la variación de entropía estándar de la reacción de formación de H<sub>2</sub>O(g).

Escribimos la ecuación que describe el proceso:

$$H_{2}(g) + 1/2 O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(g)$$

Aplicamos la ecuación:

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \Sigma n \ S_{\text{productos}}^{\circ} = \Sigma n' \ \Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} =$$

$$= \left(1 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}(g)}^{\circ}\right) - \left(1 \cdot S_{\text{H}_2(g)}^{\circ} + \frac{1}{2} \cdot S_{\text{O}_2(g)}^{\circ}\right) =$$

$$= (1 \text{ mol} \cdot 188, 8 \text{ J/mol K}) - (1 \text{ mol} \cdot 130, 7 \text{ J/mol K})$$

$$+ \frac{1}{2} \text{ mol} \cdot 205, 1 \text{ J/mol K})$$

$$= 188, 8 \text{ J/K} - 233, 3 \text{ J/K} = -44, 5 \text{ J/K}$$

Una máquina térmica realiza 120 J de trabajo con una eficiencia del 35%. ¿Cuánto calor absorbe en cada ciclo de la operación? ¿Cuánto calor expele en cada ciclo?

En una máquina térmica, el rendimiento es:

$$e = \frac{W}{Q_c}$$

Luego:

$$0.35 = \frac{120 \text{ J}}{Q_c} \Rightarrow Q_c = 342.86 \text{ J}$$

Por otro lado.

$$e = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \Rightarrow 0.35 = \frac{342.86 \text{ J} - Q_f}{342.86 \text{ J}} \Rightarrow Q_f = 222.86 \text{ J}$$

- Observando el estado físico de las sustancias y su complejidad, predice el signo que tendrá la variación de entropía de los siguientes procesos:
  - a)  $\frac{1}{2} N_{2}(g) + O_{2}(g) \rightarrow NO_{2}(g)$
  - b)  $N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$
  - c)  $H_{2}(g) + \frac{1}{2}O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(l)$
  - d)  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
  - a) Se pasa de 1, 5 mol de dos reactivos gaseosos a 1 mol de un solo producto gaseoso, entonces podemos concluir que aumenta el orden, por tanto:  $\Delta S < 0$ .
  - b) Como se pasa de tener 1 mol de reactivo gaseoso a tener 2 mol de producto gaseoso, podemos concluir que aumenta el desorden, por tanto:  $\Delta S > 0$ .
  - c) Como se pasa de 1,5 mol de dos reactivos gaseosos a 0 mol de producto gaseoso, podemos concluir que aumenta el orden, por tanto:  $\Delta S < 0$ .
  - d) Como se pasa de 1 mol de un reactivo gaseoso de una cierta complejidad a 1 mol de un producto gaseoso de mayor complejidad (mayor número de enlaces), podemos concluir que aumenta el desorden, por tanto:  $\Delta S > 0$ .
- La combustión del carbono (grafito) produce dióxido de carbono gaseoso y es exotérmica. Escribe la ecuación termoquímica correspondiente y razona en qué condiciones será espontánea.

$$C(s) + O_{2}(g) \rightarrow CO_{2}(g); \Delta H^{o} < 0$$

Como se pasa de 1 mol de un reactivo gaseoso de una cierta complejidad a 1 mol de un producto gaseoso de mayor complejidad (mayor número de enlaces), podemos concluir que aumenta el desorden, por tanto:  $\Delta S_{\rm sistema} > 0$ .

Por otro lado sabemos que  $\Delta H^{\rm o}<0$ , con lo que aumenta la entropía del entorno:  $\Delta S_{\rm entorno}>0$ 

Teniendo en cuenta que  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$ , y los dos razonamientos anteriores, podemos concluir que  $\Delta S_{\text{universo}}$  siempre será mayor que cero, es decir, la reacción siempre será espontánea.

25) El  $\Delta H^{\circ}$  de la reacción entre el  $\mathrm{CH_4}$  y el  $\mathrm{Cl_2}$  para dar  $\mathrm{CH_3Cl}$  y HCl es -114 kJ/mol. Sabiendo que la variación de entropía estándar es 11,1 J/mol K, escribe la ecuación química que representa el proceso, calcula  $\Delta G^{\circ}$ , a 25 °C, e indica si el proceso será o no espontáneo en esas condiciones.

$$CH_{4}(g) + CI_{2}(g) \rightarrow CH_{2}CI(g) + HCI(g)$$

Utilizamos la ecuación  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$  y sustituimos:

$$\Delta G^{\circ} = -114 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 11,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K} = -117,3 \text{ kJ/mol}$$

- A partir de los datos de la tabla 6.8, calcula la variación de energía libre estándar de las siguientes reacciones:
  - a)  $2 CO (g) + O_{2} (g) \rightarrow 2 CO_{2} (g)$
  - b) 4 HCl (g) +  $O_2$  (g)  $\rightarrow$  2  $H_2O$  (g) + 2  $Cl_2$  (g)

En los dos apartados aplicaremos:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = \sum_{f} n \Delta G_{f \text{ productos}}^{\circ} - \sum_{f} n' \Delta G_{f \text{ reactivos}}^{\circ}$$

a)

$$\begin{split} \Delta G_{1}^{\circ} &= \left(2 \ \Delta G_{f \in O_{2}(g)}^{\circ}\right) - \left(2 \ \Delta G_{f \in O(g)}^{\circ} + \Delta G_{f O_{2}(g)}^{\circ}\right) = \\ &= 2 \ \text{mol} \cdot (-394, 4 \ \text{kJ/mol}) - [2 \ \text{mol} \cdot (-137, 28 \ \text{kJ/mol}) + 0 \ \text{kJ}] = \\ &= (-788, 8 \ \text{kJ}) - (-274, 56 \ \text{kJ}) = -514, 24 \ \text{kJ} \end{split}$$

h)

$$\begin{split} \Delta G_{2}^{\circ} &= \left(2 \ \Delta G_{fH_{2}O(g)}^{\circ} + 2 \ \Delta G_{fCl_{2}(g)}^{\circ}\right) - \left(4 \ \Delta G_{fHCl(g)}^{\circ} + \Delta G_{fO_{2}(g)}^{\circ}\right) = \\ &= \left[2 \ \text{mol} \cdot (-228, 6 \ \text{kJ/mol}) + 0 \ \text{kJ}\right] - \\ &- \left[4 \ \text{mol} \cdot (-95, 3 \ \text{kJ/mol}) + 0 \ \text{kJ}\right] = \\ &= (-457, 2 \ \text{kJ}) - (-381, 2 \ \text{kJ}) = -76 \ \text{kJ} \end{split}$$

- 27) Sin hacer ningún cálculo, evalúa la espontaneidad de los siguientes procesos:
  - a)  $\frac{1}{2}$  N<sub>2</sub> (g) + O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> (g);  $\Delta H = 33.2$  kJ
  - b)  $N_2O_4$  (g)  $\to 2 NO_2$  (g);  $\Delta H = 57,1 kJ$
  - c)  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ ;  $\Delta H = -285.8 \text{ kJ}$
  - d) C(s) + O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> (g);  $\Delta H = -393.5 \text{ kJ}$
  - a) Como  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$  (pues aumenta el orden), entonces  $\Delta G > 0$  y nunca será espontánea.
  - b) Como  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$  (pues aumenta el desorden), será espontánea si  $T > |\Delta H|/|\Delta S|$ .
  - c) Como  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$  (pues aumenta el orden), será espontánea si  $T < |\Delta H|/|\Delta S|$ .
  - d) Como  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$  (pues aumenta el desorden) entonces  $\Delta G < 0$  y, por tanto, será espontánea siempre.



A partir de las tablas 6.2 y 6.6, determina la temperatura a la que deja de ser espontánea la reacción de formación estándar del H<sub>2</sub>O (g).

Escribimos la ecuación que refleja el proceso:

$$\mbox{H}_2\mbox{ (g)}+\mbox{${}^{1\!\!/}_2$}\mbox{O}_2\mbox{ (g)} \rightarrow \mbox{H}_2\mbox{O}\mbox{ (g)}; \mbox{$\Delta H^o$}=-241,8\mbox{ kJ}$$
 Hallamos  $\Delta S^o_{\mbox{\tiny reacción}}$ :

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\text{o}} = \sum_{\text{n}} S_{\text{productos}}^{\text{o}} - \sum_{\text{n}} S_{\text{reactivos}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{fH}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} - \left(1 \cdot S_{\text{H}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}}\right) = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{O}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}\text{O}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot S_{\text{o}_{2}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} + 1/2 \cdot \Delta S_{\text{n}}^{\text{o}} = 1 \cdot \Delta S_{\text$$

= 1 mol·188,8 J/mol K - (1 mol·130,7 J/mol K +

$$+ 1/2 \text{ mol} \cdot 205,1 \text{ J/mol K}) = 188,8 \text{ J/K} - 233,25 \text{ J/K} =$$
  
=  $-44,45 \text{ J/K} = -0,044 \text{ kJ/K}$ 

Para que deje de ser espontánea ha de cumplirse:  $\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} > 0$ ; es decir:

 $-241,8 \text{ kJ} + T \cdot 0,044 \text{kJ/K} \ge 0$ ;  $T \ge 241,8 \text{ kJ/0,044 kJ K}^{-1}$ ;  $T \ge 5495,5 \text{ K}$ 

29) Elabora un resumen sobre los efectos para el medio ambiente que tienen las reacciones de combustión.

La lluvia ácida y el incremento del efecto invernadero (ver libro del alumno).

# SOLUCIÓN DE LAS ACTIVIDADES CIENCIA, TECNOLOGÍA Y SOCIEDAD (página 140)

#### Lectura: DISPOSITIVOS QUE GENERAN FRIO Y CALOR

Lectura sobre los dispositivos que generan frio y calor.

#### **Análisis**

1) ¿Por qué se echa sal a las carreteras heladas?

La sal tiende a disolverse lentamente en el agua formada al fundirse el hielo pero como el proceso es endotérmico (deben vencerse las fuerzas que unen a los iones de  $Na^+$  y de  $Cl^-$  y después conseguir su hidratación) necesita absorber calor, el cual obtiene del agua y del hielo que la rodean, de esta forma el punto de congelación del hielo disminuye hasta unos  $-10\,^{\circ}$ C (ver Unidad 3); entonces, al existir una diferencia térmica entre el ambiente (que estará, por ejemplo a  $-5\,^{\circ}$ C) y la disolución (que estará a  $-10\,^{\circ}$ C), se derretirá más

nieve, y así sucesivamente hasta que se igualen las dos temperaturas (hecho que será difícil que ocurra, a menos que el ambiente esté excesivamente frío, por ejemplo a -10°C).

Si queremos producir frío, ¿qué tipo de reacción química emplearemos, endotérmica o exotérmica?

Emplearemos una reacción endotérmica.

¿Y si lo que queremos es producir calor? Emplearemos una reacción exotérmica.

### Propuesta de investigación

Prepara una presentación sobre los dispositivos que generan frío y calor y preséntala en clase.

RESPUESTA LIBRE.

# SOLUCIÓN DE LAS ACTIVIDADES TÉCNICAS DE TRABAJO Y EXPERIMENTACIÓN (página 141)

#### Practica de laboratorio: ENTALPIA DE NEUTRALIZACIÓN

El objetivo de esta práctica es determinar el equivalente en agua de un calorímetro y, posteriormente, medir el calor de neutralización de un ácido fuerte (HCI) con una base fuerte (NaOH).

#### **Cuestiones**

i ¿Coincide el valor calculado de  $\Delta H$  con el que dan las tablas? Si hay alguna diferencia, ¿a qué puede deberse?

Lo más seguro es que no coincida, el error puede deberse a varias causas, entre las que citamos:

- Las concentraciones de las disoluciones no son exactamente 1 M.
- El hidróxido de sodio tiene impurezas.

- A efecto de calor específico y densidad hemos supuesto que las dos disoluciones son iguales y están formadas exclusivamente por agua pura.
- El calorímetro tiene fugas de calor.
- Si utilizáramos otros ácidos u otras bases, ¿se obtendría el mismo resultado?

Sí, siempre que sean fuertes, ya que si empleamos ácidos o bases débiles parte del calor de neutralización se va a emplear en disociar la base o el ácido débil. Por ello, los valores del calor de neutralización de ácidos o bases débiles frente a bases o ácidos fuertes, dan valores inferiores al de formación del agua a partir de sus iones ( $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ).

Elabora un informe de la práctica.

RESPUESTA LIBRE.

## **SOLUCIONES DE ACTIVIDADES Y TAREAS** (páginas 144/145)

# El sistema termodinámico. Calor y trabajo

¿Qué tipo de sistema es: una célula viva, una botella de vidrio cerrada, una planta, el cuerpo humano, la atmósfera terrestre, el universo?

Una célula viva, una planta, el cuerpo humano y la atmósfera terrestre son sistemas abiertos que pueden intercambiar materia y energía con el entorno. Por el contrario, una botella de vidrio cerrada es un sistema cerrado, solo intercambia energía. El universo es un sistema aislado, al no tener entorno no puede intercambiar ni materia ni energía.

¿Es el calor una forma de energía, como lo son la energía potencial o la cinética?

No, el calor es un método o forma de transferir energía entre dos cuerpos.

Si la cubeta de Joule contiene 3 L de agua y se deja caer una pesa de 25 kg desde una altura de 5 m, ¿cuánto aumentará la temperatura del agua?

La energía potencial inicial de la pesa acaba siendo transferida en forma de calor a la cubeta de agua, lo que produce un aumento de la temperatura de esta. Así:

$$mgh = m_{aq}c_e\Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{mgh}{m_{aq}c_e} = 0,098$$
°C

Para ello, hemos expresado la energía potencial de la pesa en calorías y se ha considerado que  $c_{\rm a}=4\,184\,{\rm J/kg}\,^{\circ}{\rm C}$ .

¿Desde qué altura deberían descender dos pesas de 30 kg cada una si la cubeta de Joule contiene 0,75 L de agua y se desea elevar su temperatura en 1°C?

El calor necesario para elevar un grado la temperatura de 0.75 L de agua (m = 750 g) es:

$$Q = mc\Delta T = 750 \text{ cal} = 3 138 \text{ J}$$

Esa debe ser, pues, la energía potencial inicial de ambas pesas, por lo que:

$$2m'gh = 3138 J$$

Despejando la altura, resulta:

$$h = \frac{3138 \text{ J}}{2 \cdot 30 \text{ kg} \cdot 9.8 \text{ m/s}^2} = 5.3 \text{ m}$$

Al calentar 800 g de cierta sustancia, la temperatura se eleva de 15°C a 35°C. Si el proceso ha requerido 11 200 cal, ¿cuál es el calor específico de dicha sustancia? ¿Y la capacidad calorífica de esos 800 g?

El calor específico de dicha sustancia será:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} = 0.7 \text{ cal/g} ^{\circ}\text{C}$$

La capacidad calorífica de esa cantidad de sustancia es:

$$C = mc = 800 \text{ g} \cdot 0.7 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C} = 560 \text{ cal/}^{\circ}\text{C}$$

6) ¿Por qué presentan los climas costeros menos variación de temperatura entre el día y la noche?

Ello es debido al elevado calor específico del agua, que actúa de regulador térmico, absorbiendo calor del ambiente durante el día y cediéndolo al ambiente durante la noche.

De ese modo, la temperatura del ambiente no suele tener los contrastes tan altos como en zonas del interior.

El helio líquido ebulle a 4,2 K, y su calor latente de vaporización es de 4,99 cal/g. Se pretende evaporar 20 L de He líquido mediante un calefactor eléctrico sumergido de 15 W de potencia. Si la densidad del helio líquido es 0,125 g/cm³, ¿cuánto tiempo se empleará en el proceso de evaporación?

La masa del helio que pretendemos evaporar es:

$$m = pV = 0.125 \text{ g/cm}^3 \cdot 20 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 = 2500 \text{ g}$$

Cantidad de calor que necesitamos para evaporarla:

$$Q = mL_V = 2500 \text{ g} \cdot 4,99 \text{ cal/g} =$$
  
= 12 475 cal · 4,18 J/cal = 52 kJ

Por otro lado,

$$t = \frac{W}{P} = \frac{52\ 000\ J}{15\ W} = 3\ 467\ s = 58\ min$$

Cuando un sistema pasa de un estado a otro, ¿el trabajo realizado solo depende de cuáles sean dichos estados? Pon ejemplos que ilustren tu respuesta.

No. Depende de la trayectoria seguida, como se explica en el libro del alumno

9 Un mol de gas ideal es sometido al proceso reversible en tres etapas que se detallan a continuación:

1. Compresión isotérmica.

2. Calentamiento a p = cte.

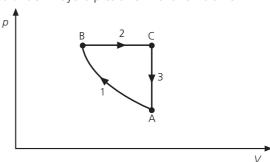
3. Enfriamiento a V = cte hasta el estado inicial.

Representa el proceso en un diagrama p-V.

Etapa 1: aumenta p y disminuye  $V \Rightarrow pV$  constante.

Etapa 2: aumenta el volumen sin variar la presión.

Etapa 3: disminuye la presión sin variar el volumen.



Un mol de gas ideal se somete a las siguientes transformaciones:

a) Expansión isotérmica.

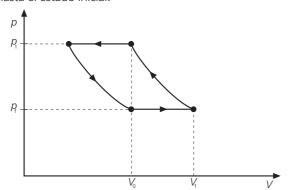
b) Calentamiento isobárico.

c) Compresión isotérmica hasta el volumen final de la etapa a).

d) Enfriamiento isobárico hasta el estado inicial.

#### Representa el proceso global en un diagrama p-V.

- a) Expansión isotérmica: aumenta V y disminuye p, según pV = constante.
- **b)** Calentamiento isobárico: aumenta *V* y *p* se mantiene constante.
- c) Compresión isotérmica: aumenta p y disminuye V, según pV = constante.
- d) Enfriamiento isobárico: disminuye V a presión constante hasta el estado inicial.



Un gas ideal ocupa un volumen de 32 L a una temperatura de 310 K y una presión de 1,8 atm. ¿Qué trabajo se realiza si se aumenta la temperatura hasta 390 K manteniendo constante la presión?

Por aplicación de la ley de Charles y Gay-Lussac, podemos determinar el volumen final:

$$V' = \frac{VT'}{T} = 40,26 \text{ L}$$

Por tanto:  $\Delta V = 8,26 \text{ L} = 0,008 \text{ 26 m}^3$ 

Así pues, el trabajo realizado es:

$$W = -p\Delta V =$$
= -1,8 atm · 101300 Pa/1 atm · 0,00826 m<sup>3</sup> =
= -1506,13 J

¿Por qué el aire que escapa por el pinchazo de una colchoneta parece más frío que el del ambiente?

Dado que el proceso es lo suficientemente rápido como para poder suponer que no hay transferencia de calor, podemos considerarlo como adiabático, por lo que el trabajo de expansión (positivo) del aire que escapa supone una disminución de la energía interna y, por tanto, un enfriamiento.

¿Qué tipo de proceso ocurre en una olla a presión? ¿Qué fundamento puede tener la válvula de la olla?

Es un proceso a presión constante. La válvula permite que la presión se mantenga constante cuando la olla está en pleno funcionamiento.

- Un cilindro contiene 1 mol de  $O_2$  a una temperatura de 27 °C y una presión de 1 atm. Se calienta el gas a p = cte hasta que su temperatura es de 127 °C:
  - a) Dibuja el proceso en un diagrama p-V.
  - b) ¿Qué trabajo realiza el gas en este proceso?
  - c) ¿Cuál es la variación de energía interna del gas?
  - d) ¿Qué calor se le ha transferido?

Dato:  $c_y$  del  $O_y = 5,04$  cal/mol°C

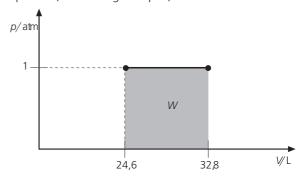
El volumen inicial se obtiene a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$V = \frac{nRT}{p} = 24,6 \text{ L}$$

Y el volumen final podemos obtenerlo por la ley de Charles y Gay-Lussac:

$$V' = \frac{VT'}{T} = 32.8 \text{ L}$$

a) El proceso, en un diagrama p-V, será:



b) Así pues:

$$W = -p (V' - V) = -101300 \text{ Pa} \cdot 0,0082 \text{ m}^3 = -830,66 \text{ J}$$

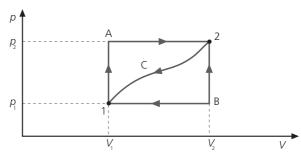
c) La variación de energía interna es:

$$\Delta U = nc_{o}T = 504 \text{ cal} = 2108,7 \text{ J}$$

d) En consecuencia:

$$O = \Delta U - W = 2939.4 \text{ J}$$

Al pasar del estado 1 al 2 siguiendo la trayectoria A de la figura, se le transfiere al sistema 500 cal y este realiza un trabajo de 800 J, mientras que siguiendo la trayectoria B se le transfiere 360 cal.



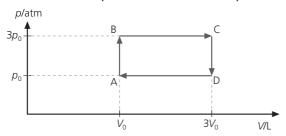
- a) ¿Cuánto vale el trabajo en el recorrido B?
- b) Si en la transformación inversa de 2 a 1 a través de C se realiza sobre el sistema un trabajo de 400 J, ¿cuánto vale el calor transferido en este proceso?
- a) En el trayecto A: Q = 500 cal = 2092 J, mientras que W = -800 J, por lo que  $\Delta U = Q + W = 2092$  J -800 J = = 1292 J.

La energía interna es función de estado y su variación no depende de la trayectoria seguida, luego:

$$W_{\rm B} = \Delta U - Q_{\rm B} = 1292 \text{ J} - 360 \text{ cal} \cdot 4,184 \text{ J/cal} = -214,24 \text{ J}$$

b) En la transformación inversa:  $\Delta U = -1292$  J, mientras que W = 400 J, por lo que  $Q = \Delta U - W = -1292$  J -400 J = -1692 J.

Un gas ideal, cuyas condiciones iniciales son:  $p_0$ ,  $T_0$  y  $V_{0}$ , es sometido a un proceso cíclico como el que se muestra.



Calcula:

- a) El trabajo neto realizado por el gas en cada ciclo.
- b) El calor transferido al sistema en cada ciclo.
- c) Obtén un valor numérico para el trabajo realizado por ciclo para 2 mol de gas inicialmente a 10 °C.
- a) El proceso A-B tiene lugar a volumen constante, luego no hay trabajo,  $W_{\rm B\to C} = -p\Delta V = -3p_0\cdot(3V_0-V_0) = -6p_0V_0;$   $W_{\rm C\to D} = 0$  (proceso isocoro);  $W_{\rm D\to A} = -p\Delta V = -p_0\cdot(V_0-3V_0) = 2p_0V_0$

Trabajo total:  $W_{ABCD} = -4p_0V_0$ 

- **b)** Al tratarse de un proceso cíclico,  $\Delta U = 0$ , por lo que Q = -W e igual a  $4p_0V_0$ .
- c) Tenemos 2 mol de gas y una  $T_0 = 283$  K, entonces:  $W_{\text{total}} = -4p_0V_0 = -4 \text{ } nRT = -18,8 \text{ kJ}$
- II) En una reacción química entre gases ideales a 300°C disminuye el número de moles de los gases en 0,2; si la variación de energía interna es de 6,2 Kcal, ¿cuál es la variación de entalpía de la reacción?

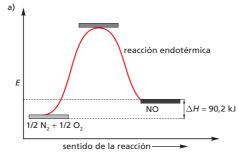
Sabemos que:  $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n = 25916 \text{ J} + 8,31 \text{ J/mol K} \cdot 573 \text{ K} \cdot 0,2 \text{ mol} = 26868,3 \text{ J} = 26,9 \text{ kJ}$ 

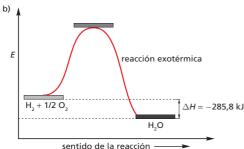
## Entalpía. Ecuaciones termoquímicas

Representa las siguientes ecuaciones termoquímicas en diagramas de entalpía:

a)  $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow NO(g); \Delta H = 90.2 \text{ kJ}$ 

b)  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(1)$ ;  $\Delta H = -285.8 \text{ kJ}$ 





Cuando se disuelven 0,5 mol de ácido sulfúrico en 1 L de agua, se observa un incremento de la temperatura de 20°C a 30,9°C. Considerando que el calor específico de la disolución es igual al del agua, calcula la entalpía de disolución del ácido.

0,5 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> equivale a 49 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por tanto la masa de disolución es:

$$1000 \text{ g}$$
 de agua + 49 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1,05 kg

Aplicamos:  $Q = mc_e \Delta T = 1,05 \text{ kg} \cdot 4180 \text{ J/kg} ^{\circ}\text{C} (30,9 ^{\circ}\text{C} - 20 ^{\circ}\text{C}) = 47840 \text{ J}$ ; eso es para 0,5 mol, entonces para 1 mol será el doble: 95680 J; por tanto:

$$\Delta H = -95,7 \text{ kJ/mol}$$

- 20 Sean las siguientes ecuaciones termoquímicas:
  - a)  $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ ;  $\Delta H = -297 \text{ kJ}$
  - b)  $H_2S(g) + 3/2 O_2(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$ ;  $\Delta H = -560 \text{ kJ}$

Calcula la variación de entalpía de la reacción entre el sulfuro de hidrógeno (gas) y el dióxido de azufre (gas) que permite obtener azufre (s) y agua (l).

Aplicamos la ley de Hess:

$$-3 (S (s) + O2 (g) \rightarrow SO2 (g); \Delta H1 = -297 kJ)$$

2 (H<sub>2</sub>S (g) + 3/2 O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 SO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub>O (l);  $\Delta H_2 = -560$  kJ)

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3S(s) + 2H_2O(l)$$

$$\Delta H = -3 (-297) + 2 (-560) = -229 \text{ kJ}$$

Sabiendo los calores de combustión del C (grafito) y del CH<sub>4</sub> (g), y el de formación del H<sub>2</sub>O (l), averigua el calor de formación del metano.

Aplicamos la ley de Hess. Primero escribimos la ecuación problema:

$$C(s) + 2H_{2}(g) \rightarrow CH_{4}(g); \Delta H^{\circ} = ?$$

Ahora las ecuaciones dato:

- a) C (s) + O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> (g);  $\Delta H^{\circ} = -393.5 \text{ kJ}$
- **b)**  $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l);$

$$\Delta H^{\circ} = -890.8 \text{ kJ}$$

c)  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ ;  $\Delta H^0 = -285.8 \text{ kJ}$ 

Realizamos los siguientes cambios en las ecuaciones dato y sumamos:

(a): C (s) + 
$$O_2$$
 (g)  $\to$  CO<sub>2</sub> (g);  $\Delta H^{\circ} = -393,5 \text{ kJ}$ 

$$-$$
(b): CO<sub>2</sub>(g) + 2 H<sub>2</sub>O (l) → CH<sub>4</sub>(g) + 2 O<sub>2</sub>(g);  $\Delta H^{\circ}$ = 890,8 kJ

2(c): 
$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(l)$$
;  $\Delta H^0 = -571.6 \text{ kJ}$ 

$$C(s) + 2H2(g) \rightarrow CH4(g)$$

$$\Delta H^{\circ} = -393.5 + 890.8 + (-571.6) = -74.3 \text{ kJ}$$

- Calcula la variación de entalpía correspondiente a la reacción entre el ácido sulfúrico y el cinc, conociendo las siguientes ecuaciones termoquímicas:
  - a)  $H_2SO_4$  (aq) + ZnO (s)  $\rightarrow$  ZnSO<sub>4</sub> (aq) +  $H_2O(I)$ ;  $\Delta H = -211,2 \text{ kJ}$
  - b)  $Zn(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$ ;  $\Delta H = -409,1 \text{ kJ}$
  - c)  $H_{2}(g) + \frac{1}{2}O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(l); \Delta H = -285.8 \text{ kJ}$

Aplicamos la ley de Hess. Primero escribimos la ecuación química problema:

$$H_2SO_4$$
 (aq) + Zn (s)  $\rightarrow$  ZnSO<sub>4</sub> (aq) +  $H_2$  (g);  $\Delta H = ?$ 

Ahora modificamos la tercera ecuación dato hasta que sumada a las otras se origine la problema:

(a): 
$$H_2SO_4$$
 (aq) + ZnO (s)  $\rightarrow$  ZnSO<sub>4</sub> (aq) +  $H_2O$  (l);  $\Delta H = -211,2$  kJ

(b): Zn (s) + 
$$\frac{1}{2}$$
 O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  ZnO (s);  $\Delta H = -409,1$  kJ

$$(-c)$$
:  $H_2O(I) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ ;  $\Delta H = 285.8 \text{ kJ}$ 

$$H_2SO_4$$
 (aq) + Zn (s)  $\rightarrow$  ZnSO<sub>4</sub> (aq) +  $H_2$  (g);

$$\Delta H = -211,2 + (-409,1) + 285,8 = -334,5 \text{ kJ}$$

A partir de las tablas citadas en la unidad, calcula la entalpía de formación estándar del etino o acetileno  $(C_2H_2)$  sabiendo las entalpías de combustión del C (s), del etino (g) y la de formación del agua (l).

Aplicamos la ley de Hess, primero escribimos la ecuación química problema:

2C (s) + H<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (g);  $\Delta H^{\circ} = ?$ 

Ahora las ecuaciones químicas dato:

- a)  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ ;  $\Delta H^{\circ} = -393.5 \text{ kJ}$
- **b)**  $C_2H_2(g) + 5/2 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(l); \Delta H^0 = -1301,1 kJ$

c) 
$$H_{2}(g) + \frac{1}{2}O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(l); \Delta H^{\circ} = -285.8 \text{ kJ}$$

Modificamos la primera (multiplicándola por dos) y la segunda (invirtiendo el signo):

2 (a): 2 C (s) + 2 
$$O_2$$
 (g)  $\rightarrow$  2  $CO_2$  (g);  $\Delta H^{\circ} = -787$  kJ

$$-$$
(b): 2CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>O(l) → C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g) + 5/2 O<sub>2</sub>(g);  $\Delta H^{\circ}$  = 1301,1 kJ

(c): 
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$
;  $\Delta H^0 = -285.8 \text{ kJ}$ 

2C (s) + 
$$H_2$$
 (g)  $\rightarrow$   $C_2H_2$  (g);  $\Delta H^\circ = -787 + 1301, 1 - 285, 8 = 228,3 kJ$ 

A partir de las siguientes variaciones de entalpía:

$$\Delta H_{f \, CH_4 \, (g)}^{\circ} = -74.8 \, \text{kJ}$$

$$\Delta H_{f CO_2 (g)}^{\circ} = -393,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{f H_{2}O (g)}^{\circ} = -285,8 \text{ kJ}$$

calcula la variación de entalpía de combustión estándar del metano y comprueba que utilizando la ley de Hess se obtiene el mismo resultado.

Primero escribimos la ecuación problema:

$$CH_{4}(g) + 2 O_{2}(g) \rightarrow CO_{2}(g) + 2 H_{2}O(l); \Delta H^{\circ} = ?$$

 a) Dado que todas las entalpías dato son de formación, aplicamos la ecuación:

$$\begin{split} \Delta H^{\circ} &= \Sigma n \cdot \Delta H^{\circ}_{f, \text{productos}} - \Sigma n' \cdot \Delta H^{\circ}_{f, \text{reactivos}} = \\ &= \left(\Delta H^{\circ}_{f, \text{CO}_{2} \text{ (g)}} + 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{f, \text{H}_{2} \text{O} \text{ (j)}}\right) - \left(\Delta H^{\circ}_{f, \text{CH}_{4} \text{ (g)}} + 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{f, \text{O}_{2} \text{ (g)}}\right) = \\ &\left[ (-393, 5 \text{ kJ}) + 2(-285, 8 \text{ kJ}) \right] - \left[ (-74, 8 \text{ kJ}) + 0 \text{ kJ} \right] = \\ &-393, 5 \text{ kJ} - 571, 6 \text{ kJ} + 74, 8 \text{ kJ} = -890, 3 \text{ kJ} \end{split}$$

b) Aplicando la ley de Hess. Escribimos las ecuaciones químicas dato:

$$C(s) + 2 H_{2}(g) \rightarrow CH_{4}(g); \Delta H^{\circ} = -74.8 \text{ kJ}$$

$$C(s) + O_{2}(g) \rightarrow CO_{2}(g); \Delta H^{o} = -393,5 \text{ kJ}$$

$$H_{2}(g) + \frac{1}{2}O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(l); \Delta H^{\circ} = -285,8 \text{ kJ}$$

Modificamos la primera (invirtiendo el signo) y la tercera (multiplicándola por dos):

$$CH_{4}(g) \rightarrow C(s) + 2 H_{2}(g); \Delta H^{\circ} = 74.8 \text{ kJ}$$

$$C(s) + O_{2}(g) \rightarrow CO_{2}(g); \Delta H^{\circ} = -393,5 \text{ kJ}$$

$$2 H_{2}(g) + O_{2}(g) \rightarrow 2 H_{2}O(l); \Delta H^{\circ} = -571.6 \text{ kJ}$$

CH<sub>4</sub> (g) + 2 O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 CO<sub>2</sub> (g) + 2 H<sub>2</sub>O (l);  $\Delta H^{\circ}$  = 74,8  $-$  393,5  $-$ 571,6 =  $-$ 890,3 kJ (sale lo mismo)

Calcula el calor de formación estándar del alcohol etílico sabiendo que su calor de combustión estándar es de –1366,8 kJ/mol, el del carbono (grafito) es –393,5 kJ/mol y el calor de formación estándar del agua líquida es –285,8 kJ/mol.

Aplicamos la ley de Hess. Primero escribimos la ecuación química problema:

2C (s) + 3 H<sub>2</sub> (g) + 
$$\frac{1}{2}$$
 O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (l);  $\Delta H^{\circ}$  =?

Ahora las ecuaciones químicas dato:

$$C_{2}H_{5}OH(I) + 3 O_{2}(g) \rightarrow 2 CO_{2}(g) + 3 H_{2}O(I); \Delta H^{o} = -1366,8 kJ$$

$$C (s) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g); \Delta H^{\circ} = -393,5 \text{ kJ}$$

$$H_{2}(g) + \frac{1}{2}O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(l); \Delta H^{0} = -285.8 \text{ kJ}$$

Modificamos la primera (invirtiendo el signo), la segunda (multiplicándola por dos) y la tercera (multiplicándola por tres):

$$2 CO_{2}(g) + 3 H_{2}O(l) \rightarrow C_{2}H_{5}OH(l) + 3 O_{2}(g); \Delta H^{o} = 1366,8 kJ$$

$$2 C (s) + 2 O_{2} (g) \rightarrow 2 CO_{2} (g); \Delta H^{o} = -787 \text{ kJ}$$

$$3 H_2(q) + 3/2 O_2(q) \rightarrow 3 H_2O(l); \Delta H^0 = -857.4 \text{ kJ}$$

2C (s) + 3 H<sub>2</sub> (g) + ½ O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (l);  $\Delta H^{\circ}$  = 1366,8  $-$  787  $-$  857,4 =  $-$ 277,6 kJ

Sabiendo (ver tablas) las entalpías estándar de enlace, calcula la variación de entalpía para la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno.

Primero se escribe la ecuación termoquímica «problema»:

$$\begin{aligned} \mathsf{CH}_2 = \mathsf{CH} - \mathsf{CH} = \mathsf{CH}_2 + 2 \ \mathsf{H}_{2 \ (9)} &\rightarrow \mathsf{CH}_3 - \mathsf{CH}_2 - \mathsf{CH}_2 - \mathsf{CH}_3 \\ &(\Delta H^{\circ} = ?) \end{aligned}$$

Se observa, enlaces rotos: 2 C = C y 2 H - H, enlaces formados: 2 C - C y 4 C - H.

Entonces:

$$\Delta H^{o} = \Sigma \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \Delta H_{\text{enlaces nuevos}} =$$

$$= (2 \cdot 612 \text{ kJ} + 2 \cdot 436 \text{ kJ}) - (2 \cdot 348 + 4 \cdot 412) =$$

$$= 1224 + 872 - (696 + 1648) = 2096 - 2344 = -248 \text{ kJ}$$

Calcula la entalpía de formación del ácido nitroso conociendo las siguientes ecuaciones termoquímicas a 25°C:

a) 
$$NH_4NO_2(s) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2O(l); \Delta H = -300,1 kJ$$

b) 
$$H_{2}(g) + \frac{1}{2}O_{2}(g) \rightarrow H_{2}O(l); \Delta H = -285.8 \text{ kJ}$$

c) 
$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(aq); \Delta H = -170,3 kJ$$

d) NH<sub>2</sub> (aq) + HNO<sub>2</sub> (aq) 
$$\rightarrow$$
 NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (aq);  $\Delta H = -38,1 \text{ kJ}$ 

e) 
$$NH_4NO_2$$
 (s)  $\rightarrow NH_4NO_2$  (aq);  $\Delta H = 20.0 \text{ kJ}$ 

Aplicamos la ley de Hess. Primero escribimos la ecuación química problema:

$$\frac{1}{2}$$
 N<sub>2</sub> (g) +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub> (g) + O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  HNO<sub>2</sub> (aq);  $\Delta$ H = ?

Modificamos convenientemente las ecuaciones químicas dato:

$$N_{2}(g) + 2 H_{2}O(I) \rightarrow NH_{4}NO_{2}(s); \Delta H = 300,1 \text{ kJ}$$
 $2 H_{2}(g) + O_{2}(g) \rightarrow 2 H_{2}O(I); \Delta H = -571,6 \text{ kJ}$ 
 $NH_{3}(aq) \rightarrow \frac{1}{2}N_{2}(g) + \frac{3}{2}H_{2}(g); \Delta H = 85,2 \text{ kJ}$ 
 $NH_{4}NO_{2}(aq) \rightarrow NH_{3}(aq) + HNO_{2}(aq); \Delta H = 38,1 \text{ kJ}$ 
 $NH_{4}NO_{2}(s) \rightarrow NH_{4}NO_{2}(aq); \Delta H = 20,0 \text{ kJ}$ 

$$\frac{}{\frac{1}{2} \text{ N}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{ H}_2 \text{ (g)} + \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{HNO}_2 \text{ (aq)}}$$

$$\Delta H = 300.1 - 571.6 + 85.2 + 38.1 + 20.0 = -128.2 \text{ kJ}$$

# Entropía. Segundo principio de la termodinámica

- 28) Razona el signo que cabe esperar para la variación de entropía de los siguientes procesos:
  - a)  $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$
  - b) Na (s) +  $\frac{1}{2}$  Cl<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  NaCl (s)
  - c) NaCl (s) → NaCl (aq)
  - d)  $3 H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$
  - e) 2 HBr (g)  $\rightarrow$  Br<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub> (g)
  - a)  $\Delta S > 0$ , pues  $\Delta n_{\text{(gas)}} = 1$  (aumenta el desorden).
  - **b)**  $\Delta S < 0$ , pues  $\Delta n_{\text{(gas)}} = -1/2$  (aumenta el orden).
  - c) En el NaCl (s) los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> se encuentran perfectamente ordenados dentro de la red cristalina iónica, sin embargo, en disolución ambos iones se encuentran hidratados Na<sup>+</sup>(aq) y Cl<sup>-</sup> (aq) moviéndose por toda la disolución; es decir se pasa de una situación ordenada a otra más desordenada, por tanto  $\Delta S > 0$ .
  - d) La variación del número de moles de sustancias gaseosas es:  $\Delta n_{\rm gas} = -2$ , es decir, se pasa de una situación más desordenada a otra algo más ordenada, por tanto  $\Delta S < 0$ .
  - e)  $\Delta n_{\rm gas} = 0$ ; en este caso no disponemos de suficientes datos para poder predecir el signo de  $\Delta S$ .
- 29) Sabiendo la entropía molar estándar de las sustancias que intervienen en las siguientes reacciones, calcula la variación de entropía de ambas reacciones:
  - a) 2 NO (g) +  $O_2$ (g)  $\to$  2 NO<sub>2</sub> (g)
  - b) HgO (s)  $\rightarrow$  Hg (l) +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> (g)

Aplicamos la ecuación:  $\Delta S_{\text{reacción}}^{\text{o}} = \sum n \cdot S_{\text{productos}}^{\text{o}} - \sum n' \cdot S_{\text{reactivos}}^{\text{o}}$ 

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \left(2 \cdot S_{\text{NO}_{2}(g)}^{\circ}\right) - \left(2 \cdot S_{\text{NO}(g)}^{\circ} + 1 \cdot S_{\text{O}_{2}(g)}^{\circ}\right) =$$

$$= (2 \cdot 240,1) - (2 \cdot 210,8 + 205,1) =$$

$$= 480,2 - 626,7 = -146,5 \text{ J/K}$$

b) 
$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \left(1 \cdot S_{\text{Hg (I)}}^{\circ} + \frac{1}{2} \cdot S_{O_{2} \text{ (g)}}^{\circ}\right) - \left(1 \cdot S_{\text{HgO (g)}}^{\circ}\right) =$$

$$= (76 + \frac{1}{2} \cdot 205, 1) - (1 \cdot 70, 3) =$$

$$= 178, 6 - 70, 3 = 108, 3 \text{ J/K}$$

### Energía libre de Gibbs. Espontaneidad

¿Qué ocurre con la variación de entropía del universo en una reacción espontánea?

Si  $\Delta G < 0$  entonces:  $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ .

Conociendo las energías libres de formación estándar de las sustancias que intervienen en la reacción de hidrogenación del etino para dar etano, calcula la variación de energía libre de dicha reacción.

Escribimos la ecuación química problema:

$$\begin{aligned} & \mathsf{C_2H_2}\left(\mathbf{g}\right) + 2\;\mathsf{H_2}\left(\mathbf{g}\right) \to \mathsf{C_2H_6}\left(\mathbf{g}\right) \\ \text{Aplicamos la ecuación: } \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} &= \sum n \; \cdot \; \Delta G^{\circ}_{\text{f productos}} \; - \; \sum n^{'} \; \cdot \\ \Delta G^{\circ}_{\text{f reactivos}} &= (-32,8) \; - \; (209,6+2 \cdot 0) = -242,4 \; \text{kJ} \end{aligned}$$

Utilizando los valores de entropía de la tabla 6.6 y sabiendo que, en condiciones estándar, la combustión total de 1 mol de carbono desprende 393,5 kJ, calcula, a  $25\,^{\circ}$ C, el  $\Delta G^{\circ}$  de dicho proceso e indica si para esa temperatura la reacción es espontánea.

Escribimos la ecuación química problema:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ}$$

Ahora hallamos  $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$ :

$$\Delta S_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum n \cdot S_{\text{productos}}^{\circ} - \sum n' \cdot S_{\text{reactivos}}^{\circ} = (S_{\text{CO}_{2}(g)}^{\circ}) - (S_{\text{C}(s)}^{\circ} + S_{\text{O}_{2}(g)}^{\circ})$$

$$= 213.7 - (5.7 + 205.1) = 2.9 \text{ J/K} = 0.003 \text{ kJ/K}$$

Aplicamos la ecuación: 
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -393,5 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 0,003 \text{ kJ/K} = -394,4 \text{ kJ}$$

Al ser  $\Delta G^{\circ}$  < 0 la reacción será espontánea.

¿Por qué muchas reacciones endotérmicas transcurren espontáneamente a altas temperaturas?

Sabemos que  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ; si como consecuencia de las altas temperaturas:  $|T\Delta S^\circ| > |\Delta H^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$ 

El proceso que ocurre en las llamadas «bolsas de calor» es el siguiente:

 $CaCl_2(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$ ;  $\Delta H = -83 \text{ kJ}$ Indica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) El proceso solo es espontáneo si  $T < |\Delta H|/|\Delta S|$ .
- b) El proceso siempre será espontáneo.

La solución correcta es la *b*), pues en  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta G$  va a ser siempre menor que cero ya que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , pues aumenta el desorden.

## SOLUCIONES DE LA EVALUACIÓN (página 147)

1. ¿Qué masa total debería colgarse en el dispositivo de Joule si deseamos aumentar en un grado la temperatura de 5 L de agua y la altura de caída es de 10 m?

Calculamos la masa a partir de la ecuación:

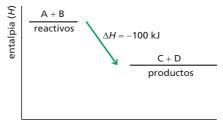
$$m = \frac{m_{aq} \cdot c_e \cdot \Delta T}{gh} = \frac{5 \text{ kg} \cdot 4184 \text{ J/kg}^{\circ} \text{C} \cdot 1^{\circ} \text{C}}{9,8 \text{m/s}^2 \cdot 10 \text{ m}} = 213,5 \text{ kg}$$

2. ¿Qué ocurre, desde el punto de vista termodinámico, cuando nos frotamos las manos para calentárnoslas?

El trabajo de rozamiento se transforma en calor, lo que produce un aumento de energía interna y la consiguiente elevación de temperatura.

- 3. ¿Cómo podemos aumentar la temperatura de un gas ideal encerrado en un recipiente con un émbolo móvil? Calentándolo (Q > 0) o comprimiéndolo (W < 0) o mediante ambos procesos a la vez.
- **4.** En el diagrama entálpico de la reacción:  $A + B \rightarrow C + D$ ,  $|\Delta H| = 100$  kJ, se observa que los productos tienen un contenido energético inferior a los reactivos. Dibuja dicho diagrama indicando el valor y signo de  $\Delta H$  y señala si la reacción es endotérmica o exotérmica.

Es exotérmica.



coordenada de reacción

5. Calcula la variación de entalpía que acompaña a la reacción entre el FeS<sub>2</sub> (s) y el O<sub>2</sub> (g) para formar SO<sub>2</sub> (g) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s). Datos:  $\Delta H^{\circ}_{f \text{FeS}_2} = -296,4 \text{ kJ}; \Delta H^{\circ}_{f \text{SO}_2} = -296,1 \text{ kJ}; \Delta H^{\circ}_{f \text{Fe}_2\text{S}_3} = -822,2 \text{ kJ}$ 

Escribimos la ecuación que representa a la reacción problema y la ajustamos:

2 
$$FeS_2$$
 (s) + 11/2  $O_2$  (g)  $\rightarrow$  4  $SO_2$  (g) +  $Fe_2O_3$  (s);  $\Delta H^o = ?$  Aplicamos la siguiente ecuación:

$$\begin{split} \Delta H^{o} &= \Sigma n \cdot \Delta H^{o}_{f \, \text{productos}} - \Sigma n' \cdot \Delta H^{o}_{f \, \text{reactivos}} = \\ \left( 4 \cdot \Delta H^{o}_{f \, \text{SO}_{2} \, (g)} + \Delta H^{o}_{f \, \text{Fe}_{2} \, \text{O}_{3} \, (s)} \right) - \left( 2 \cdot \Delta H^{o}_{f \, \text{FeS}_{2} \, (g)} + \frac{11}{2} \cdot \Delta H^{o}_{f \, \text{O}_{2} \, (g)} \right) = \end{split}$$

 $[4 \cdot (-296,1) + (-822,2)] - [2 \cdot (-296,4)] = -1413,8 \text{ kJ}$ 

6. Conociendo las siguientes ecuaciones termoquímicas:

a) 4 Fe (s) + 3 O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s);  $\Delta H_1 = -400$  cal

b) 4 Al (s) + 3 O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s);  $\Delta H_2 = -800$  cal

Calcula, en kJ, la entalpía de la reacción por la que se obtiene un mol de hierro a partir de óxido de hierro(III) (s) y aluminio (s). La reacción también produce óxido de aluminio sólido.

Escribimos la ecuación que representa a la reacción problema y la ajustamos:

$$\frac{1}{2} \text{ Fe}_2 O_3 (s) + \text{Al} (s) \rightarrow \frac{1}{2} \text{Al}_2 O_3 (s) + \text{Fe} (s); \Delta H^\circ = \frac{1}{2}?$$

Aplicamos la ley de Hess, realizando los siguientes cambios en las ecuaciones dato y sumando:

$$-1/4$$
 (4 Fe (s) +  $3O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Fe}_2O_3$  (s);  $\Delta H_1 = -400 \text{ cal}$ )

$$\frac{1}{4} (4 \text{ Al (s)} + 30_{2} (g) \rightarrow 2 \text{ Al}_{2}O_{3}(s); \Delta H_{2} = -800 \text{ cal})$$

 $\frac{1}{2}$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) + AI (s)  $\rightarrow \frac{1}{2}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) + Fe (s);  $\Delta H^{\circ} = -\frac{1}{4}$  (-400 cal) +  $\frac{1}{4}$  (-800 cal) =  $\frac{1}{4}$  400 cal -  $\frac{1}{4}$  800 cal = 100 cal - 200 cal = -100 cal = -418 J = -0.42 kJ

- Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
  - a) Las reacciones exotérmicas en las que la entropía aumenta son imposibles a cualquier temperatura.
  - b) Las reacciones endotérmicas que se producen con aumento de entropía del sistema pueden ser espontáneas a temperaturas suficientemente bajas.
  - c) Las bajas temperaturas favorecen a las reacciones exotérmicas que hacen disminuir la entropía del universo.

Todas son falsas.

8. Las entropías molares estándar del NaCl (s) y (aq) son 72,5 J/K y 115,5 J/K, respectivamente, y la variación de energía libre molar estándar del proceso de disolución a 25°C es -8,9 kJ. Halla la variación de entalpía estándar del proceso de disolución y señala si será reversible o irreversible.

NaCl (s) 
$$\rightarrow$$
 NaCl (aq);  $\Delta H^{\circ} = ?$ 

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
;  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -8900 \text{ J} + 298 \text{ K} (115,5 \text{ J/K} - 72,5 \text{ J/K}) = 3914 \text{ J}$ 

Como  $\Delta G < 0$ , el proceso será espontáneo y, por tanto, irreversible.

**9.** Indica la utilidad de las reacciones de combustión y explica sus consecuencias medioambientales.

Las reacciones de combustión, primero de la madera, luego del carbón, después del gas natural y, por último (en el siglo xx y principios del xxi) del petróleo y sus derivados, se han venido utilizando como forma de obtener energía. El carácter exotérmico de estas reacciones unido al hecho de la existencia de una compleja organización industrial (la petroquímica) dedicada exclusivamente a la obtención de estos combustibles fósiles y que mueve grandes capitales, explica la importancia de las mismas, tanto a nivel social como industrial.

Pero su uso plantea dos problemas: son recursos no renovables, es decir, la humanidad los está utilizando a un ritmo superior al que la naturaleza los forma, por lo que terminarán por agotarse; y sus repercusiones medioambientales: lluvia ácida e incremento del efecto invernadero.

# RÚBRICA DE ESTÁNDARES DE APRENDIZAJE

A 3 Explica de manera adecuada		Explica los	Satisfactorio 2 Explica los conceptos de manera	Explica los conceptos con	No logrado 0 Responde de	Puntos
5-11 Expired 5-11 los cont A: 1-7 todos lo ER: 1, 2	xpiica os con odos la oporta	Expired use mailer a discussion los conceptos, identificando todos los elementos importantes y sus relaciones.	Explica los conceptos de filanela algo incompleta, aunque válida, identificando bastantes de los elementos importantes y sus relaciones.	expired to softeep to soft errores, identificando pocos de los elementos importantes y sus relaciones.	nesponde de manera totalmente errónea o no responde.	
Resuelve corred las actividades.	esuelve corn is actividade	Resuelve correctamente todas las actividades.	Resuelve correctamente la mayoría de las actividades, con algunos fallos.	Resuelva las actividades pero tiene fallos en bastantes de ellas.	Responde de manera totalmente errónea o no responde.	
A: 8-13 Explica de manera adecuada ER: 3, 4 los conceptos, identificando todos los elementos importantes y sus relaciones	xplica de mar os conceptos, odos los elem nportantes y	Explica de manera adecuada los conceptos, identificando todos los elementos importantes y sus relaciones.	Explica los conceptos de manera algo incompleta, aunque válida, identificando bastantes de los elementos importantes y sus relaciones.	Explica los conceptos con errores, identificando pocos de los elementos importantes y sus relaciones.	Responde de manera totalmente errónea o no responde.	
A: 14-19 Explica de manera adecuada ER: 5, 6 los conceptos, identificando todos los elementos AT: 18-27 importantes y sus relaciones.	xplica de man os conceptos, i odos los eleme nportantes y s	era adecuada dentificando entos us relaciones.	Explica los conceptos de manera algo incompleta, aunque válida, identificando bastantes de los elementos importantes y sus relaciones.	Explica los conceptos con errores, identificando pocos de los elementos importantes y sus relaciones.	Responde de manera totalmente errónea o no responde.	
A: 21, 24-28 Explica de manera adecuada los conceptos, identificando todos los elementos AT: 28, 29, importantes y sus relaciones. 31-34	xplica de mane so conceptos, ico odos los elemen nportantes y su	ra adecuada lentificando tos is relaciones.	Explica los conceptos de manera algo incompleta, aunque válida, identificando bastantes de los elementos importantes y sus relaciones.	Explica los conceptos con errores, identificando pocos de los elementos importantes y sus relaciones.	Responde de manera totalmente errónea o no responde.	
A: 20 Explica de manera adecuada los conceptos, identificando todos los elementos importantes y sus relaciones.	xplica de manera so conceptos, ide sodos los elementa portantes y sus	a adecuada entificando cos relaciones.	Explica los conceptos de manera algo incompleta, aunque válida, identificando bastantes de los elementos importantes y sus relaciones.	Explica los conceptos con errores, identificando pocos de los elementos importantes y sus relaciones.	Responde de manera totalmente errónea o no responde.	
A: 29 Explica de manera adecuada los conceptos, identificando todos los elementos importantes y sus relaciones.	xplica de maner os conceptos, ido odos los elemen oportantes y sus	a adecuada entificando tos relaciones.	Explica los conceptos de manera algo incompleta, aunque válida, identificando bastantes de los elementos importantes y sus relaciones.	Explica los conceptos con errores, identificando pocos de los elementos importantes y sus relaciones.	Responde de manera totalmente errónea o no responde.	

A: actividades; ER: estrategias de resolución; AT: actividades y tareas.

Unidades didácticas Física y Química 1.º Bachillerato

## PRUEBA DE EVALUACIÓN A

- Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
  - a) El calor es la energía interna que tienen los cuerpos en función de su temperatura.
  - b) La temperatura es la medida del calor contenido en un cuerpo.
  - c) La cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de 10 kg de agua es la misma que la que necesitaríamos con 1 kg.
  - a) Falso. El calor es la energía térmica (cinética) transferida entre dos cuerpos en desequilibrio térmico.
  - b) Falso. Los cuerpos no contienen calor, del mismo modo que no contienen trabajo. La temperatura es una medida de la energía cinética media (energía térmica) de las partículas de la sustancia.
  - c) Falso. Como se deriva del concepto de capacidad calorífica o de las propias unidades en que se mide el calor específico de las sustancias, la cantidad necesaria para aumentar un grado la temperatura de 10 kg de agua es diez veces mayor.
- 2. ¿Qué proceso crees que requiere más cantidad de calor: fundir un kilogramo de hielo a 0°C o aumentar 50°C la temperatura de 1 kg de agua?

Datos: 
$$L_{\text{fus}}$$
 (H<sub>2</sub>O) = 334,4 kJ/kg;  $c$  (H<sub>2</sub>O) = 4184 J/kg °C

Requiere más cantidad de calor fundir 1 kg de hielo, dado el elevado valor del calor de fusión del agua. Lo podemos comprobar comparando estos dos resultados:

$$Q_{\text{fus}} = mL_{\text{fus}} = 334400 \text{ J}$$
  
 $Q = mc.\Delta T = 209200 \text{ J}$ 

3. ¿Sabrías citar dos maneras de comprimir un gas? ¿Y dos maneras de expandirlo?

Podemos comprimir un gas enfriándolo, haciendo que transfiera calor, o aumentando la presión al realizar un trabajo sobre él. Por el contrario, podemos expandirlo invirtiendo los procesos, es decir, transfiriéndole calor o disminuyendo la presión.

- Razona si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
  - a) Cuando un sistema pasa de un estado inicial, A, a otro final, B, la cantidad de calor transferida en el cambio es siempre la misma, independientemente del proceso seguido.
  - b) Cuando un sistema pasa de un estado inicial, A, a otro final, B, el trabajo realizado en la transformación es siempre el mismo, independientemente del proceso seguido.
  - c) Cuando un sistema pasa de un estado inicial, A, a otro final, B, la variación de energía interna es siempre la misma, independientemente del proceso sequido.

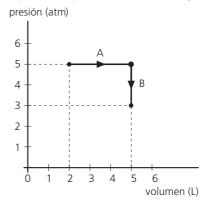
Las proposiciones a) y b) son falsas, pues tanto el calor como el trabajo son «funciones de trayectoria» que dependen del proceso seguido para pasar de un estado a otro. Por el con-

trario, la proposición c) es cierta, pues la energía interna sí es una función de estado.

- 5. Un mol de gas ideal cuyas condiciones iniciales son  $p_0 = 5$  atm,  $V_0 = 2$  L y  $U_0 = 512$  J es sometido al siguiente proceso:
  - Expansión a presión constante hasta que su volumen es de 5 L.
  - Enfriamiento a volumen constante hasta una presión final de 3 atm.

Si la energía interna final, U, es de 975 J:

- a) Dibuja el proceso total en un diagrama p-V.
- b) Determina el trabajo realizado en el proceso, especificando quién lo realiza (el gas o el entorno).
- c) Calcula el calor transferido en el proceso, indicando si el gas lo absorbe o lo desprende.
- a) El diagrama p-V es el que se muestra en la figura.



b) El trabajo puede calcularse a partir del área encerrada en la gráfica, o bien a partir del desarrollado en el proceso A (en el proceso B es nulo):

$$W = -p \Delta V = -1519,5 \text{ J}$$

Al ser una expansión, es el propio gas el que lo realiza.

- c) El calor transferido en el proceso es  $Q = \Delta U W = 1982,5$  J. Dado que es positivo, es absorbido por el gas.
- Calcula la variación de entalpía de la reacción de formación de 1 mol de CO<sub>2 (a)</sub> conociendo estas reacciones:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)};$$
  $\Delta H = -110, 5 \text{ kJ}$   
 $CO_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)};$   $\Delta H = -283 \text{ kJ}$ 

Sumamos las dos reacciones dato y obtenemos la reacción problema:  $C_{(s)} + O_{2\,(g)} \to CO_{2\,(g)}$ .

$$\Delta H = -110,5 \text{ kJ} + (-283 \text{ kJ}) = -393,5 \text{ kJ}$$

7. Las reacciones siguientes, ¿transcurren con un aumento de la entropía del sistema?:

a) 4 Fe (s) + 3 
$$O_2$$
 (g)  $\rightarrow$  2 Fe<sub>2</sub> $O_3$  (s);  $\Delta H_1 = -400$  cal

b) 4 Al (s) + 3 O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s);  $\Delta H_2 = -800$  cal;

No, las dos transcurren con una disminución de la entropía ya que en los reactivos hay gases y en los productos no. Además, se pasa de un cierto desorden (un metal sólido reaccionando con un gas) a un cierto orden (un compuesto sólido).

## PRUEBA DE EVALUACIÓN B

Señala la respuesta correcta en cada uno de los ejercicios:

- 1. En un sistema cerrado:
  - a) La energía se conserva siempre.
  - b) No hay intercambio de materia con el entorno.
  - c) El volumen no puede variar.
- 2. Del calor y del trabajo puede decirse que:
  - a) Son formas de energía intercambiables.
  - b) Son dos métodos de transferir energía.
  - c) Todo el calor puede convertirse en trabajo, pero no todo el trabajo puede convertirse en calor.
- 3. Las sustancias con menor calor específico:
  - a) Tardan más en calentarse que las de mayor calor específico a igualdad de calor transferido.
  - b) Se calientan más rápidamente, pero también se enfrían antes.
  - c) Varían poco su temperatura frente a las transferencias de calor.
- 4. Cuando un sistema pasa de un estado inicial a otro final:
  - a) El calor transferido solo depende de los estados inicial y final.
  - b) El calor transferido depende de la trayectoria o proceso seguido.
  - c) El calor transferido siempre es una función de estado.
- 5. Cuando un sistema pasa de un estado inicial a otro final:
  - a) El trabajo realizado solo depende de los estados inicial y final.
  - b) El trabajo realizado depende de la trayectoria o proceso seguido.
  - c) El trabajo realizado siempre es una función de estado.
- 6. Cuando un sistema pasa de un estado inicial a otro final:
  - a) La variación de energía interna es la misma, independientemente de las etapas intermedias.
  - b) La variación de energía interna depende del número de etapas intermedias.
  - c) La variación de energía interna depende de si el proceso es a presión o a volumen constantes.
- 7. Sabiendo que para la reacción H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g) → H<sub>2</sub> (g) + O<sub>2</sub> (g) ΔH = −196 kJ, el calor desprendido cuando se descompone 5 g de peróxido de hidrógeno es:
  - a) 34 kJ
  - **b)** 98 kJ
  - c) 28,8 kJ
- 8. La variación de entropía de la reacción entre el litio sólido y el cloro gas para dar cloruro de litio sólido es:
  - a) Positiva.
  - b) Cero.
  - c) Negativa.
- 9. A pesar de que el proceso de disolución del nitrato de amonio sólido en agua es endotérmico, a temperatura ambiente ocurre de manera espontánea. Eso es porque:
  - a) La variación de entropía del proceso es menor que cero y  $T > |\Delta H|/|\Delta S|$ .
  - b) La variación de entropía del proceso es mayor que cero y  $T < |\Delta H| / |\Delta S|$ .
  - c) La variación de entropía del proceso es mayor que cero y  $T > |\Delta H|/|\Delta S|$ .
- 10. El proceso de disolución del nitrato de amonio sólido en agua necesita absorber 26,2 kJ/mol; sabiendo que las entropías molares estándar del nitrato de amonio sólido y acuoso son 151,1 J/K y 259,8 J/K, respectivamente, entonces la variación de energía libre estándar a 25°C correspondiente a la disolución del nitrato de amonio (s) es:
  - a) -6.2 kJ.
  - **b)** 16,5 kJ.
  - c) 0,5 kJ.