

# **QUÍMICA GENERAL**

PROBLEMAS RESUELTOS

Dr. D. Pedro A. Cordero Guerrero

TERMODINÁMICA QUÍMICA

# TERMODINÁMICA QUÍMICA

## CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

### PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA:

**Principio 0:** "Cuando dos cuerpos se ponen en contacto, al cabo de un cierto tiempo igualan sus temperaturas"

**Primer principio:** "En todo proceso, la energía total es siempre la misma. Puede transformarse de una forma a otra, pero ni se crea ni se destruye".

**Segundo principio:** No existe ninguna máquina que transforme íntegramente el calor en energía mecánica"

- **PRIMER PRINCIPIO:**  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ ;

Si el proceso tiene lugar a presión constante:  $\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$ ;

-  $\Delta U$  : **ENERGÍA INTERNA:** Es la energía total almacenada dentro del sistema.

-  $\Delta Q$  : **Calor intercambiado por el sistema.**

-Si hay cambio de estado:  $\Delta Q = m \cdot c_L$ . Siendo:  $c_L$  el calor latente de cambio de estado. Para el agua es:  $C_{L, FUSIÓN} = 80 \text{ cal/g}$ ;  $C_{L, VAPORIZACIÓN} = 540 \text{ cal/g}$

-Si no hay cambio de estado:  $\Delta Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$ . Siendo:  $c_e$  el calor específico o capacidad calorífica. Para el agua es:  $C_{e, HIELO} = 0,5 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ;  $C_{e, LÍQUIDO} = 1,0 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ;  $C_{e, VAPOR} = 0,47 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

-  $\Delta W$  : **Trabajo mecánico, de expansión:**  $\Delta W = - \Delta (P \cdot V)$

- Procesos a presión constante:  $\Delta W = - P \cdot \Delta V$

-  $\Delta H$  : **ENTALPÍA.** Es el calor intercambiado por un sistema cuando el proceso tiene lugar a presión constante:

$\Delta H = \Delta Q$  : Al este calor de reacción se le suele llamar:  $\Delta Q_p$

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Si  $\Delta H > 0$ : El proceso es endotérmico (Se absorbe calor)

Si  $\Delta H < 0$ : El proceso es exotérmico (Se desprende calor)

- Procesos a volumen constante:  $\Delta U = \Delta Q$  :

El calor de reacción es igual a la variación de energía interna del sistema. Se le suele llamar:  $\Delta Q_v$

**RELACIÓN ENTRE AMBOS CALORES DE REACCIÓN. :**  $\Delta Q_p = \Delta Q_v + P \cdot \Delta V \implies$

Cuando se trata de gases:  $\Delta Q_p = \Delta Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$

**CALORES ESPECÍFICOS DE GASES:**  $\Delta Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$ ;  $\Delta Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T \implies C_p = C_v + R$

## SEGUNDO PRINCIPIO

- **Máquina térmica:** Es cualquier dispositivo que transforme el calor en energía mecánica. Funcionan cogiendo calor de un foco caliente, cediendo parte a un foco frío y transformando el resto en energía mecánica.

- **Rendimiento de una máquina térmica:**  $R = \frac{Q_{GANADO} - Q_{CEDIDO}}{Q_{GANADO}}$ ;  $R = \frac{T_{FOCO CALIENTE} - T_{FOCO FRIO}}{T_{FOCO CALIENTE}}$ ;

-  $\Delta S$  : **ENTROPÍA:** Es el cociente entre el calor intercambiado en un proceso y la temperatura a la cual se produce dicho intercambio. Nos da una idea del desorden del sistema, así cualquier evolución del mismo será tanto más probable cuanto más aumente su desorden, y por tanto, cuanto más aumente la entropía.

Puede predecirse estas variaciones teniendo en cuenta que el aumento de entropía se producirá cuando:

a) Al producirse la reacción o el cambio aumente en número de especies químicas

b) Al producirse la reacción o el cambio se formen enlaces menos rígidos, teniendo en cuenta que esta rigidez de los enlaces sigue el orden siguiente: Sólidos > Líquidos > Gases.

- Procesos a Temperatura constante: (Cambios de estado) :  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ ;  $\Delta S = \frac{\Delta m \cdot c_{LATENTE}}{T}$

- Procesos con variación de temperatura:  $\Delta S = m \cdot c_{ESPECIFICO} \cdot \ln \frac{T_{FINAL}}{T_{INICIAL}}$

Si  $\Delta S > 0$ : El proceso es probable que se produzca

$\Delta S < 0$ : Es probable que se produzca el proceso contrario

## ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES

- **ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA:** Ecuación de Gibbs-Helmholtz:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

-  $\Delta G$  : **ENERGÍA LIBRE DE GIBBS:** ( $G = H - T \cdot S$ ):

Sus variaciones nos permiten saber si el proceso es espontáneo o no:

Si  $\Delta G < 0$ : El proceso es espontáneo

$\Delta G > 0$ : Es espontáneo el proceso contrario

$\Delta G = 0$ : El proceso está en equilibrio

---

**AGRUPACIÓN DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS** (Algunos de ellos se podían incluir en varios grupos)

Grupo **A**: Primer principio de la termodinámica

Grupo **B**: Segundo principio de la termodinámica

## ENUNCIADOS DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS

### Grupo A: PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- A-01** - Calcular el trabajo de expansión, así como la variación de energía interna que tiene lugar cuando se calienta 1 Kg de hielo desde  $-2^{\circ}\text{C}$  hasta  $25^{\circ}\text{C}$ . DATOS: densidad del hielo a  $-2^{\circ}\text{C}$  = 0,915 g/ml ; Densidad del agua a  $25^{\circ}\text{C}$  = 1,000 g/ml ; Calor latente de fusión del hielo = 80 cal/g ; Calor específico del hielo = 0,50 cal/g. $^{\circ}\text{C}$  ; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g. $^{\circ}\text{C}$
- A-02** - Considere la reacción:  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(\text{g})}$ ;  $\Delta H = -184,6 \text{ KJ}$ . Si reaccionan en un recipiente 3 moles de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  y 5 moles de  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ , manteniendo la presión constante de 1 atm y a la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . a) Calcular el trabajo realizado y dar el resultado en julios. b) Calcular la variación de la energía interna del sistema.
- A-03** - Un haz de electrones de velocidad 80000 Km/s choca contra una lámina de platino de 0,5 g de masa. Sabiendo que la temperatura de esta placa se eleva  $60^{\circ}\text{C}$  durante el primer minuto, calcule:  
a) La energía cinética de cada electrón.  
B) La cantidad de calor que absorbe la lámina  
c) El número de electrones que inciden sobre la lámina en ese tiempo, admitiendo que toda su energía se convierte en calor y éste se emplea solamente en calentar la placa.  
DATOS: Masa del electrón:  $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$  ; Calor específico del platino:  $C_e = 0,0324 \text{ cal/g.}^{\circ}\text{C}$  ;  
1 cal = 4,18 J ,  $N^{\circ}$  de Avogadro:  $6,023 \cdot 10^{23}$  ; Carga del electrón:  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Culombios}$
- 

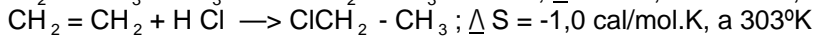
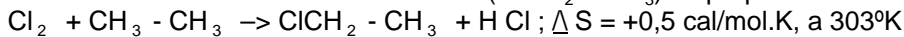
### Grupo B: SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- B-01** - ¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas:  $\Delta G^{\circ}$ ;  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$  y la temperatura (T) que permite predecir si una reacción es o no espontánea?. Ponga un ejemplo característico
- B-02** - Conteste de modo razonado a las siguientes preguntas:  
a) Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?  
B) ¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a  $25^{\circ}\text{C}$  fuese espontánea a una temperatura más alta?
- B-03** - Indique, razonando la respuesta, en cada caso, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:  
a) La entalpía estándar de formación del  $\text{Hg}(\text{s})$  es cero.  
b) Todas las reacciones químicas en las que  $\Delta G < 0$  son muy rápidas.  
c) La absorción de calor por parte de un sistema contribuye al aumento de su energía interna.
- B-04** - Un motor que funciona según el ciclo de Carnot tiene su foco caliente a una temperatura de  $127^{\circ}\text{C}$ , y toma del mismo 100 calorías cediendo 80 calorías al foco frío. Determinar el rendimiento de dicho motor y la temperatura a la que opera en foco frío.
- B-05** - Determine las variaciones de calor, trabajo de expansión, energía interna y entropía, que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1 atm. DATOS: Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g . Densidad del hielo: 0,984 Kg/litro. Densidad del agua líquida: 1 g/ml
- B-06** - Calcular la variación de energía interna y de entropía que se produce cuando se evaporan 50,0 g de octano a  $125,6^{\circ}\text{C}$  y 1 atm, sabiendo que el calor molar de vaporización del octano a  $125,6^{\circ}\text{C}$  es 9221 cal y que la densidad del octano líquido es 0,98 g/ml.
- B-07** - Calcular la temperatura final de la mezcla obtenida con 1 Kg de agua líquida a  $100^{\circ}\text{C}$  con 1 Kg de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$ . ¿Cual es la variación de entropía que tiene lugar en este proceso? DATOS: Calor latente de vaporización del agua: 540 cal/g Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g; Calor específico del hielo: 0,50 cal/g. $^{\circ}\text{C}$  ; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g. $^{\circ}\text{C}$  ; Calor específico del vapor de agua: 0,25 cal/g. $^{\circ}\text{C}$
- B-08** - Se añaden 20 g de hielo a  $-14^{\circ}\text{C}$  a 150 g de agua a  $15^{\circ}\text{C}$ . Determine la temperatura y estado final de la mezcla, así como la variación de entropía en el proceso.  
DATOS: Calor específico del agua líquida = 1 cal/g. $^{\circ}\text{C}$   
Calor específico del hielo = 0,50 cal/g. $^{\circ}\text{C}$   
Calor latente de fusión del agua a 1 atm = 80 cal/g
- B-09** - Determine la energía necesaria para calentar una masa de 100 g de hielo que está a una temperatura de

0°C y 1 atm de presión, hasta 4°C si el proceso transcurre a presión constante, calcule también el trabajo realizado y las variaciones de la energía interna y de la entropía en el proceso expresando los resultados en unidades del sistema internacional

DATOS: Calor latente de fusión del hielo = 80 cal/g ; Calor específico del agua líquida = 1 cal/g.°K ; Densidad del hielo 0,9 g/cm<sup>3</sup> ; Densidad del agua líquida a 4°C = 1 g/cm<sup>3</sup> ; 1 atm = 101400 Pa

**B-10** - Para la obtención de cloruro de etilo (ClCH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>) se proponen los dos procesos siguientes:



Calcular el  $\Delta H$  para cada una de esas reacciones, así como su carácter exotérmico o endotérmico.

Establecer si ambos procesos son espontáneos, a 30°C.

Datos: Energías de disociación de enlace en kcal/mol, a 30°C: Cl-Cl = 58,0; C-H = 99,0; C-Cl = 80,0; Cl-H = 103,0; C=C = 146,0; C-C = 83,0

**B-11 - (\*)** En un proceso en continuo de fabricación de yeso hemihidratado, se introducen en un horno, 0,5 t/h de mineral de selenita (sulfato cálcico dihidratado) del 85% de riqueza, con un 10% de humedad y otro 5% de materia inerte, que se calienta exteriormente a la temperatura adecuada.

1) ¿ Escriba la reacción en que se basa el proceso. ¿ Cual es la variación de energía libre estándar de la reacción, demuestre que en estas condiciones la reacción no es espontánea?

2) Cual sería la temperatura mínima para que la reacción sea termodinámicamente posible.

3) Calcule los flujos másico en kg/h de sólidos y de gases que salen del horno y la pureza del yeso hemihidratado considerando que los inertes forman parte del sólido.

DATOS: Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , de la selenita, del yeso hemihidratado y del agua, son respectivamente: - 2023 kJ/mol y 194 J/mol K; -1577 kJ/mol y 130 J/mol K; y -286 kJ/mol y 70 J/mol K. Estos valores no varían apreciablemente con la temperatura. Masas atómicas del H; O; S y Ca: 1,0; 16,0; 32,0 y 40,0 g/mol.

**B-12 - (\*)** El titanio metal se puede obtener a partir del mineral rutilo (dióxido de titanio) mediante los siguientes procesos: a) Reacción en caliente del dióxido de titanio con carbono en presencia de cloro gaseoso, para obtener tetracloruro de titanio volátil, además de otro compuesto X b) El tetracloruro de titanio separado por condensación, se introduce en un reactor donde se vaporiza en presencia de virutas de magnesio metal, obteniéndose titanio en forma de polvo impurificado con un compuesto Y, que se separa fácilmente mediante lavado con agua caliente. Se pide:

1) Las reacciones ajustadas que se producen en ambos procesos, identificando los compuestos X e Y

2) Calcule los valores de  $\Delta H^\circ$  y de  $\Delta G^\circ$  de la reacción "b"

3) Estime cual será la temperatura necesaria para que la reacción del apartado -b- se invierta.

Datos: Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son los siguientes (considere que no varían apreciablemente con la temperatura):

Compuesto	$\Delta H^\circ$ (Kj/mol)	$S^\circ$ (J/mol.°K)
TiCl <sub>4</sub>	- 763,2	253,3
Y	- 641,3	89,6
Ti	---	30,6
Mg	---	32,7

## Grupo A: Primer principio de la termodinámica

A-01 - Calcular el trabajo de expansión, así como la variación de energía interna que tiene lugar cuando se calienta 1 Kg de hielo desde  $-2^{\circ}\text{C}$  hasta  $25^{\circ}\text{C}$ .

DATOS: densidad del hielo a  $-2^{\circ}\text{C}$  =  $0,915 \text{ g/ml}$  ; Densidad del agua a  $25^{\circ}\text{C}$  =  $1,000 \text{ g/ml}$  ; Calor latente de fusión del hielo =  $80 \text{ cal/g}$  ; Calor específico del hielo =  $0,50 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$  ; Calor específico del agua líquida:  $1,0 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$

### RESOLUCIÓN

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ , donde sabemos que  $\Delta Q$  es la cantidad de calor que se intercambia en el proceso. En este caso, es la suma de la cantidad de calor que hay que suministrarle al hielo para calentarlo desde  $-2^{\circ}\text{C}$  hasta  $0^{\circ}\text{C}$  más la cantidad de calor que se necesita para fundirlo más la cantidad de calor que se necesita para calentar el agua, ya en estado líquido, desde  $0^{\circ}\text{C}$  hasta  $25^{\circ}\text{C}$ .

$\Delta W$  es el trabajo de expansión, el cual dado que el proceso tiene lugar a presión constante, es:  $\Delta W = -P \cdot \Delta V$ .

Así, tendremos que:

$$\begin{aligned}\Delta Q_1 &= m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \cdot 0,50 \cdot (0 - (-2)) = 1000 \text{ calorías} = + 4180 \text{ Julios} \\ \Delta Q_2 &= m \cdot c_L = 1000 \cdot 80 = 80000 \text{ calorías} = + 334400 \text{ Julios} \\ \Delta Q_3 &= m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \cdot 1,00 \cdot (25 - 0) = 25000 \text{ calorías} = + 104500 \text{ Julios}\end{aligned}$$

Por lo que  $\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = 4180 + 334400 + 104500 = \mathbf{443080 \text{ julios}}$

El trabajo de expansión es:  $\Delta W = -P \cdot \Delta V = -P \cdot (V_2 - V_1)$ , por lo que necesitamos calcular los volúmenes inicial y final de la muestra, los cuales obtenemos a partir de la definición de la densidad:

$$d = \frac{m}{V} \begin{cases} V_{\text{HIELO}} = \frac{m}{d} = \frac{1000}{0,915} = 1093 \text{ ml} = 1,093 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ V_{\text{AGUA LIQ}} = \frac{m}{d} = \frac{1000}{1,00} = 1000 \text{ ml} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases} \quad \text{Y con estos datos podemos calcular ya el trabajo de}$$

expansión, el cual al producirse a la presión constante de  $1 \text{ atm} = 109400 \text{ Pascales}$ , es:

$$\Delta W = -P \cdot \Delta V = -109400(1 \cdot 10^{-3} - 1,093 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{+ 10,17 \text{ Julios}}$$

Y así, la variación de energía interna del sistema es:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 443080 + 10,17 = \mathbf{443090,17 \text{ Julios}}$$

A-02 - Considere la reacción:  $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(g)}$ ;  $\Delta H = -184,6 \text{ KJ}$ . Si reaccionan en un recipiente 3 moles de  $\text{H}_{2(g)}$  y 5 moles de  $\text{Cl}_{2(g)}$ , manteniendo la presión constante de  $1 \text{ atm}$  y a la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . a) Calcular el trabajo realizado y dar el resultado en julios. b) Calcular la variación de la energía interna del sistema.

### RESOLUCIÓN

A) El trabajo de expansión realizado a presión constante viene dado por la expresión:  $\Delta W = P \cdot \Delta V$ .

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos que, cuando se completa la misma hay:

Nº moles	$\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2 \text{HCl}_{(g)}$	Nº total
Iniciales	3		5		-----	8 moles
Finales	-----		2		6	8 moles

Como vemos, el número total de moles no varía en el transcurso de la reacción por lo que tampoco lo hará el volumen total ocupado.

Así, dado que  $\Delta V = 0$ , resultará que el trabajo de expansión será :  $\Delta W = P \cdot \Delta V = 0$  julios., es decir, el sistema no realiza trabajo de expansión al producirse esta reacción.

**B)** Para calcular la variación de energía interna del sistema, le aplicamos al mismo la expresión del primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$  Donde, como acabamos de calcular,  $\Delta W = 0$

Así, nos queda que  $\Delta U = \Delta Q$  Y dado que el calor de reacción a presión constante es la entalpía:  $\Delta Q = \Delta H$ , Cuyo valor nos lo dan, que es:  $\Delta Q = \Delta H = -184,6 \text{ Kj}$ ,

#### NOTA

Al darnos el valor de  $\Delta H$  para la reacción, se trata del correspondiente a esa reacción tal y como nos la dan, con el número de moles que figuren en ella.

Este dato de entalpías suele ofrecerse en ocasiones referido a 1 mol ( se expresaría entonces como KJ/mol), y en este caso sí tendríamos que tener en cuenta el número de moles que se formen en la reacción

---

**A-03 - Un haz de electrones de velocidad 80000 Km/s choca contra una lámina de platino de 0,5 g de masa. Sabiendo que la temperatura de esta placa se eleva 60°C durante el primer minuto, calcule:**

**a) La energía cinética de cada electrón.**

**B) La cantidad de calor que absorbe la lámina**

**c) El número de electrones que inciden sobre la lámina en ese tiempo, admitiendo que toda su energía se convierte en calor y éste se emplea solamente en calentar la placa..**

**DATOS:** Masa del electrón:  $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$  ; Calor específico del platino:  $C_e = 0,0324 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$  ;  
 $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$  ,  $N^\circ$  de Avogadro:  $6,023 \cdot 10^{23}$  ; Carga del electrón:  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Culombios}$

#### RESOLUCIÓN

a) El electrón es una partícula en movimiento, por lo que su energía cinética vendrá dada por:

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \cdot \left( 8 \cdot 10^7 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 = 2,91 \cdot 10^{-15} \text{ Julios}$$

b) La cantidad de calor que absorbe la lámina de platino será la necesaria para elevar su temperatura esos 60°C, y viene dada por la expresión:

$$\Delta Q = m \cdot c_{\text{espec}} \cdot \Delta T = 0,5 \text{g} \cdot 0,0324 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot 60^\circ\text{K} = 0,972 \text{ calorías} = 4,06 \text{ julios}$$

c) Si toda la energía cinética de los electrones se transforma en calor esas 0,972 calorías o 4,06 julios que absorbe la lámina de platino corresponderán a la energía cinética de TODOS los electrones que han chocado contra la placa , y dado que cada electrón llevaba una energía de  $2,91 \cdot 10^{-15}$  julios, tendremos:

$$\Delta Q_{\text{absorbido por la placa}} = \Delta Q_{\text{cedido por todos los electrones}} = n^\circ_{\text{electrones}} \cdot E_{\text{cinetica de cada electron}}$$

$$4,06 = n \cdot 2,91 \cdot 10^{-15} \Rightarrow n = \frac{4,06}{2,91 \cdot 10^{-15}} = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ electrones}$$

## Grupo B: Segundo principio de la termodinámica

**B-01 - ¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas:  $\Delta G^\circ$ ;  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y la temperatura (T) que permite predecir si una reacción es o no espontánea?. Ponga un ejemplo característico.**

RESOLUCIÓN

La ecuación fundamental de la termodinámica:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ . La espontaneidad de la reacción se produce cuando  $\Delta G^\circ < 0$ , lo cual está favorecido cuando una reacción es exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) y tiene  $\Delta S^\circ > 0$ , o bien cuando la combinación de los valores de éstas con T nos dé un valor para  $\Delta G^\circ < 0$ ,

**B-02 - Conteste de modo razonado a las siguientes preguntas:**

- Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?
- ¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a 25°C fuese espontánea a una temperatura más alta?

RESOLUCIÓN:

- a) La espontaneidad de una reacción cualquiera viene determinada por el valor de la energía libre, cuyo valor viene dado por la expresión :  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Los valores que puede tomar son:

$\Delta G < 0$  El proceso es espontáneo en esas condiciones

$\Delta G = 0$  El proceso se encuentra en equilibrio

$\Delta G > 0$  El proceso espontáneo es el proceso contrario al propuesto.

Por tanto, para que un proceso sea espontáneo, el valor de la Energía libre,  $\Delta G$  ha de ser negativo, lo cual depende tanto del valor de  $\Delta H$  como del de  $\Delta S$ , pues T es siempre positivo (Temperatura absoluta), a saber:

$\Delta H$  : su variación depende fundamentalmente de los enlaces rotos y formados en el proceso. En general podemos decir que cualquier proceso evolucionará siempre que sea posible hacia estados de menor contenido energético, por lo que un valor negativo de  $\Delta H$  favorece la tendencia de una reacción a producirse espontáneamente, ya que hace que el valor de  $\Delta G$  sea más negativo

$\Delta S$  : El  $\Delta S$  se incluye la influencia de la entropía, que es una medida del desorden del sistema, y sabemos que cualquier evolución de un sistema es tanto más probable cuanto más aumente el desorden del mismo. La evolución de este término puede evaluarse cualitativamente teniendo en cuenta que viene favorecido ya sea por el aumento del número de especies químicas presentes o por la disminución de la rigidez de los enlaces. Menor en los gases que en los líquidos y en éstos que en los sólidos, por ello podemos establecer dos puntos de referencia:

a) Si el número de especies químicas existentes en los productos de la reacción es mayor que en los reactivos, será también mayor el desorden, por lo que contribuirá a un aumento de la entropía ( $\Delta S$ ) y con ello, a una disminución de la Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

b) El otro factor que nos puede indicar las variaciones de entropía es la libertad de movimientos de los átomos dentro de la molécula. Así, cuanto más rígidos sean los enlaces dentro de una molécula, menos libertad de movimientos tendrán los átomos que la formen. Por ello, la entropía de un sistema aumentará cuando al producirse la reacción se formen enlaces menos rígidos. En general se puede decir que en paso de sólido a líquido y de este a vapor, disminuye la rigidez de los enlaces, por lo que aumentará la entropía ( $\Delta S$ ) y por tanto disminuirá la Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

- b) Si tenemos en cuenta la expresión que nos da el valor de la Energía libre :  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  y si sabemos que el proceso no es espontáneo:  $\Delta G > 0$  pueden darse varias posibilidades:

- $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$  en este caso sea cual sea el valor de T, siempre obtendremos un valor de  $\Delta G > 0$ , por lo que en este caso siempre será espontáneo el proceso contrario
- $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$  en este caso, sea cual sea el valor de T, siempre obtendremos un valor de  $\Delta G < 0$  por lo que este proceso será siempre espontáneo
- $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$  Para que el proceso sea espontáneo:  $\Delta G < 0$  ha que cumplirse que:  $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$  En



este caso puede suceder que a temperatura baja suceda que  $\Delta H > T \cdot \Delta S$ , por lo que  $\Delta G$  será mayor de cero (positivo), por lo que el proceso no es espontáneo, pero si la temperatura aumenta hasta que su valor haga que  $\Delta H < T \cdot \Delta S$ , resultará que  $\Delta G$  será menor de cero (negativo) y el proceso es ya espontáneo.

Por tanto, sí puede darse el caso indicado, y será cuando se trate de un proceso en el cual  $\Delta H$  sea positivo (reacción endotérmica) y  $\Delta S$  sea también positivo, por lo que el valor global (positivo o negativo) dependerá de la Temperatura absoluta a la cual tenga lugar el proceso ya que tiene que cumplirse que el valor de la Energía libre sea:  $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$  y por tanto:  $\Delta H < T \cdot \Delta S$ , de donde deducimos que para que el

proceso sea espontáneo, el valor de la temperatura absoluta debe ser:  $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

**B-03 - Indique, razonando la respuesta, en cada caso, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:**

- La entalpía estándar de formación del Hg(s) es cero.
- Todas las reacciones químicas en las que  $\Delta G < 0$  son muy rápidas.
- La absorción de calor por parte de un sistema contribuye al aumento de su energía interna

RESOLUCIÓN

- A) **FALSA: La Entalpía estandar de formación:** Es la variación de entalpía que se produce cuando se forma una sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable en condiciones estándar (25°C y 1 atm). Por convenio se establece que la entalpía estándar de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar (25°C y 1 atm) es cero. Dado que el mercurio en esas condiciones es líquido, **la entalpía estándar de formación del Hg(s) (SÓLIDO) no es cero**
- B) **FALSA:** La Energía libre de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  es una función de estado que engloba las dos variables termodinámicas que nos indican la viabilidad o no de un proceso:  $\Delta H$  e  $\Delta S$  los cuales hemos de tener en cuenta para poder afirmar si un proceso va a evolucionar espontáneamente o no sin más que tener en cuenta su valor, el cual será tanto más espontaneo cuanto más negativo sea. La velocidad de reacción depende de otros muchos factores: estado físico de los reactivos, temperatura, tipo de enlace, etc, por lo que las variaciones de la energía libre de Gibbs;  $\Delta G$  no nos indican por sí solas la velocidad de reacción
- C) **VERDADERO** La energía interna de un sistema (**U**) está asociada a la composición de las sustancias que lo forman. Depende de la masa del sistema, de los enlaces entre átomos, de la temperatura, etc. Podemos decir que "**Es la energía total almacenada dentro del sistema**". Es una función de estado, por lo que sus variaciones dependen exclusivamente de los estados inicial y final del sistema. Además, es una variable extensiva, pues depende de la cantidad de materia.

Sus variaciones vienen regidas por el primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$  es decir, que la variación de la energía interna del sistema (**U**) es igual al calor absorbido por el sistema (**Q**) mas el trabajo realizado por el mismo (**W**). Por tanto, cualquier intercambio de calor o de trabajo realizado por o sobre el sistema llevará como consecuencia una variación de su energía interna, EXCEPTO si las variaciones de calor se compensan exactamente con las del trabajo.

**B-04 - Un motor que funciona según el ciclo de Carnot tiene su foco caliente a una temperatura de 127°C, y toma del mismo 100 calorías cediendo 80 calorías al foco frío. Determinar el rendimiento de dicho motor y la temperatura a la que opera en foco frío.**

RESOLUCIÓN

En el ciclo de Carnot, la relación entre las temperaturas de los focos caliente y frío y las cantidades de calor absorbida del foco caliente y cedida al foco frío, y que a la vez nos dan el rendimiento del motor son:

$$\frac{Q_{\text{GANADO}} - Q_{\text{CEDIDO}}}{Q_{\text{GANADO}}} = \frac{T_{\text{CALIENTE}} - T_{\text{FRÍO}}}{T_{\text{CALIENTE}}} = \text{RENDIMIENTO}$$

$$\text{RENDIMIENTO} = \frac{100 - 80}{100} = 0,2 ; \text{RENDIMIENTO} = 20\%$$

Para calcular la temperatura del foco frío:

$$\frac{100 - 80}{100} = \frac{400 - T_{\text{FRÍO}}}{400} \Rightarrow T_{\text{FRÍO}} = 320^{\circ}\text{K} = 47^{\circ}\text{C}$$

**B-05 - Determine las variaciones de calor, trabajo de expansión, energía interna y entropía, que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a 0°C y 1 atm.**

**DATOS: Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g . Densidad del hielo: 0,984 Kg/litro. Densidad del agua líquida: 1 g/ml**

RESOLUCIÓN

Se trata de un proceso reversible y que, además, transcurre a temperatura constante, por lo que la variación de calor es  $\Delta Q = m \cdot c_{\text{LATENTE}} = 18.80 = 1440 \text{ calorías} = 6019,2 \text{ julios}$

Para determinar el trabajo de expansión hemos de calcular el volumen de la muestra inicial: (18 g de hielo) y de la muestra al final del proceso (18 g de Agua líquida) partiendo de la densidad de ambos:

$$d = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}}; V = \frac{\text{masa}}{d} ; \begin{cases} V_{\text{HIELO}} = \frac{18 \text{ g}}{0,984 \text{ g/ml}} = 18,3 \text{ ml} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \\ V_{\text{AGUA L.}} = \frac{18 \text{ g}}{1,0 \text{ g/ml}} = 18,0 \text{ ml} = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \end{cases}$$

por lo que el trabajo de expansión será:

$$\Delta W = -P \cdot \Delta V = -101400 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (1,80 \cdot 10^{-5} - 1,83 \cdot 10^{-5}) \text{ m}^3 = +0,030 \text{ julios}$$

Y la variación de energía interna la obtenemos de la aplicación de la expresión del primer principio de la

termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 6019,2 + 0,030 = +6019,23 \text{ julios}$

Para calcular la variación de entropía, hemos de tener en cuenta que al tratarse de un cambio de estado, se realiza a temperatura constante, por lo que la variación de entropía vendrá dada por la expresión:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{m \cdot c_{\text{LATENTE}}}{T}$$

La cantidad de calor intercambiado la hemos calculado ya antes: 1440 calorías

Por lo que la variación de entropía será:  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{+1440 \text{ cal}}{273^{\circ}\text{K}} = +5,27 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{K}}$

**B-06 - Calcular la variación de energía interna y de entropía que se produce cuando se evaporan 50,0 g de octano a 125,6 °C y 1 atm, sabiendo que el calor molar de vaporización del octano a 125,6°C es 9221 cal y que la densidad del octano líquido es 0,98 g/ml.**

RESOLUCIÓN

Para determinar la variación de energía interna hemos de tener en cuenta la expresión del primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow \Delta U = \Delta Q - P \Delta V$  En la que hemos de determinar tanto la

variación del calor de reacción:  $\Delta Q$  como el trabajo de expansión:  $P \Delta V$

Para el cálculo del calor de reacción hemos de tener en cuenta que se evaporan 50,0 g , que el calor molar de vaporización es 9221 cal y que la masa molar del octano:  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  es 114; así:

$\Delta Q = 9221 \cdot \frac{50,0}{114} = 4044,30 \text{ calorías} = 16905,17 \text{ Julios}$  Calor éste que es POSITIVO, ya que se trata de una calor recibido por el sistema.

Para la determinación del trabajo de expansión hemos de calcular los volúmenes inicial y final del octano.

Para el volumen inicial hemos de tener en cuenta que se trata de un líquido cuya densidad es 0,98 g/ml, por lo

que será:  $d = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}}$ ;  $V = \frac{\text{Masa}}{\text{densidad}} = \frac{50,0}{0,98} = 51,02 \text{ ml} = 5,102 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

Para el cálculo del volumen final le aplicamos la ecuación general de los gases ideales:

$$P \cdot V = \frac{g}{P_m} \cdot R \cdot T \Rightarrow 1 \cdot V = \frac{50,0}{114} \cdot 0,082 \cdot 398,6 \Rightarrow V = 14,33 \text{ litros} = 0,01433 \text{ m}^3$$

Teniendo en cuenta que la presión es 1 atm = 101400 Pascales, el trabajo de expansión en este proceso es:

$$\Delta W = - P \Delta V = - 101400 \cdot (0,01433 - 5,102 \cdot 10^{-5}) = - 1447,89 \text{ Julios}$$

Y por tanto, la variación de la energía interna es:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 16905,17 - 1447,89 = +15457,28 \text{ Julios}$$

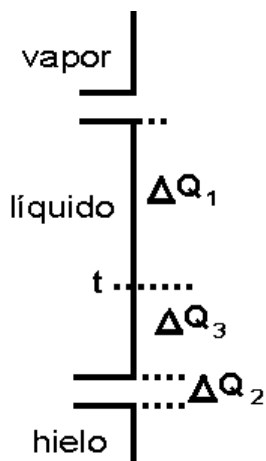
Para calcular la variación de entropía hemos de tener en cuenta que se trata de un proceso que tiene lugar a temperatura constante, por lo que la variación de entropía vendrá dada por la expresión:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{+ 4044,30 \text{ cal}}{398,6 \text{ }^\circ\text{K}} = + 10,14 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

**B-07 - Calcular la temperatura final de la mezcla obtenida con 1 Kg de agua líquida a 100°C con 1 Kg de hielo a 0°C. ¿Cual es la variación de entropía que tiene lugar en este proceso?**

**DATOS:** Calor latente de vaporización del agua: 540 cal/g Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g; Calor específico del hielo: 0,50 cal/g.°K; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g.°K; Calor específico del vapor de agua: 0,45 cal/g.°K

RESOLUCIÓN



Suponemos que esta mezcla queda como agua líquida, a una temperatura "t" comprendida entre 0°C y 100°C.

En este caso, el calor cedido por el agua líquida al enfriarse desde 100°C hasta la temperatura t (etapa Q<sub>1</sub>) ha de ser igual al calor absorbido por el hielo al fundirse (Etapa Q<sub>2</sub>) más el calor que necesita este hielo, una vez fundido, para pasar desde agua líquida a 0°C hasta la temperatura T (Etapa (Q<sub>3</sub>)).

$$\Delta Q_{\text{AGUA LÍQUIDA}} = \Delta Q_{\text{HIELO}} \implies \Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta Q_3$$

$$1000 \cdot 1 \cdot (100 - t) = 1000 \cdot 80 + 1000 \cdot 1 \cdot (t - 0); \quad t = \frac{20000}{2000} = 10^\circ\text{C}$$

b) La variación de entropía total será la suma de la que tiene lugar en las tres etapas:

- **Etapa 1:** Tiene lugar con variación de temperatura: desde los 100°C iniciales hasta la temperatura final de 10°C:

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{especifico}} \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = 1000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{283}{373} = - 276,13 \frac{\text{CAL}}{^\circ\text{K}}$$

- **Etapa 2:** Es el cambio de estado (fusión del hielo) el cual transcurre a temperatura constante de  $0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$

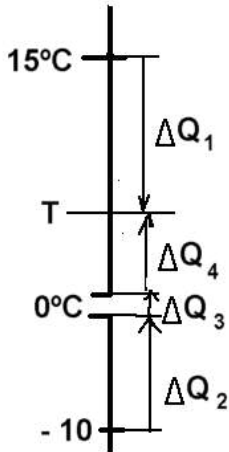
$$\Delta S_1 = \frac{m \cdot c_{\text{latente}}}{T} = \frac{1000 \cdot (+80)}{273} = +293,04 \frac{\text{CAL}}{^{\circ}\text{K}}$$

- **Etapa 3:** Tiene lugar con variación de temperatura: desde los  $0^{\circ}\text{C}$  en que se encuentra el agua procedente del hielo recién fundido y los  $10^{\circ}\text{C}$  que es la temperatura final:

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{especifico}} \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = 1000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{283}{273} = +35,98 \frac{\text{CAL}}{^{\circ}\text{K}}$$

**B-08 - Se añaden 20 g de hielo a  $-14^{\circ}\text{C}$  a 150 g de agua a  $15^{\circ}\text{C}$ . Determine la temperatura y estado final de la mezcla, así como la variación de entropía en el proceso.**

**DATOS:** Calor específico del agua líquida =  $1 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$   
 Calor específico del hielo =  $0,50 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$   
 Calor latente de fusión del agua a 1 atm =  $80 \text{ cal/g}$



**RESOLUCIÓN:**

Al mezclar esas dos cantidades, dado que se trata de un proceso adiabático, sin intercambio de calor con el exterior, se ha de cumplir que  $\Delta Q = 0$ .

En el proceso global, el agua líquida se enfriará, cediendo calor al hielo, el cual se va a fundir para, posteriormente y ya en estado líquido, aumentar su temperatura hasta la temperatura T, cuyo valor suponemos que se encuentra entre 0 y  $15^{\circ}\text{C}$

Así, tendremos:  $\Delta Q_1 (\text{AGUA}) + \Delta Q_2 (\text{CALENT. HIELO}) + \Delta Q_3 (\text{FUS. HIELO}) + \Delta Q_4 (\text{CALENT. AGUA}) = 0$

$$150 \cdot 1 \cdot (T - 15) + 20 \cdot 0,5 \cdot (0 - (-14)) + 20 \cdot 80 + 20 \cdot 1 \cdot (T - 0) = 0 \text{ de donde: } T = 3^{\circ}\text{C}$$

**Por tanto tendremos 170 g de agua líquida a  $3^{\circ}\text{C}$**

Para determinar la variación de la entropía, hemos de tener presente que el calor se intercambia en cuatro etapas, la Etapa 3 es un cambio de estado, el cual tiene lugar a temperatura constante, por lo que la expresión

que hemos de emplear para determinar la variación de entropía es:  $\Delta S = \frac{m \cdot c_{\text{LATENTE}}}{T}$ , mientras que en las

otras tres etapas el intercambio de calor se produce con variación de la temperatura, por lo que la expresión a

utilizar en ellas debe ser:  $\Delta S = m \cdot c_{\text{ESPECIF}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$ , y la variación total de la entropía será la suma de las

variaciones producidas en estas cuatro etapas.

$$\text{Etapa 1: } \Delta S_1 = 150 \cdot 1 \cdot \ln \frac{276}{288} = -6,384 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$\text{Etapa 2: } \Delta S_2 = 20 \cdot 0,5 \cdot \ln \frac{273}{259} = +0,526 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$\text{Etapa 3: } \Delta S_3 = \frac{20 \cdot 80}{273} = +5,861 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$\text{Etapa 4: } \Delta S_4 = 20 \cdot 1 \cdot \ln \frac{276}{273} = +0,219 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$\text{Por tanto: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = -6,384 + 0,526 + 5,861 + 0,219 = +0,222 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S = +0,222 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

Y por tanto, la entropía total de esta mezcla será la suma de las tres variaciones:

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -276,13 + 293,04 + 35,98 = +52,89 \frac{\text{CALORIAS}}{^{\circ}\text{K}}$$

**B-09 - Determine la energía necesaria para calentar una masa de 100 g de hielo que está a una temperatura de 0°C y 1 atm de presión, hasta 4°C si el proceso transcurre a presión constante, calcule también el trabajo realizado y las variaciones de la energía interna y de la entropía en el proceso expresando los resultados en unidades del sistema internacional**

**DATOS:** Calor latente de fusión del hielo = 80 cal/g ;  
 Calor específico del agua líquida = 1 cal/g.°K ;  
 Densidad del hielo 0,9 g/cm<sup>3</sup> ;  
 Densidad del agua líquida a 4°C = 1 g/cm<sup>3</sup> ;  
 1 atm = 101400 Pa

### RESOLUCIÓN

El calor empleado en todo el proceso será el necesario para fundir el hielo más el que se necesita después para calentar esa masa de agua desde 0°C hasta 4°C:

$$\Delta Q_{\text{FUSIÓN}} = m \cdot C_{\text{LATENTE}} = 100\text{g} \cdot 80 \text{ cal/g} = 8000 \text{ cal}$$

$$\Delta Q_{\text{AGUA}} = m \cdot C_{\text{LATENTE}} \cdot (T_2 - T_1) = 100\text{g} \cdot 1 \text{ cal/g} \cdot \text{°K} \cdot (277 - 273) \text{°K} = 400 \text{ cal}$$

Por tanto, el calor necesario será:  $\Delta Q_{\text{TOTAL}} = 8000 + 400 = 8400 \text{ CALORÍAS} = 8400 \cdot 4,18 = + 35112 \text{ julios}$

$$\Delta Q_{\text{TOTAL}} = + 35112 \text{ julios}$$

Para calcular los volúmenes del hielo y del agua líquida, hemos de tener en cuenta la expresión de la

densidad:  $d = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}} \Rightarrow \text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} ;$

así, para el hielo:  $V_{\text{HIELO}} = \frac{100\text{g}}{0,9 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 111,11 \text{ mL} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

Para el agua líquida:  $V_{\text{AGUA LIQ}} = \frac{100\text{g}}{1,0 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 100,00 \text{ mL} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

El trabajo de expansión es:  $\Delta W = -P \cdot \Delta V = -101400 \cdot (1 \cdot 10^{-4} - 1,11 \cdot 10^{-4}) = + 1,11 \text{ Julios}$

$$\Delta W_{\text{TOTAL}} = + 1,11 \text{ julios}$$

De acuerdo con la expresión del primer principio:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = +35112 + 1,11 = 35113,11 \text{ Julios}$

$$\Delta U = + 35113,11 \text{ Julios}$$

La variación de entropía tiene lugar en dos etapas, la primera de las cuales, fusión del hielo, tiene lugar a temperatura constante, por lo que :

Etapla 1:  $\Delta S_1 = \frac{100 \cdot 80}{273} = + 29,30 \text{ cal/°K} = 29,30 \text{ cal/°K} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = + 122,49 \text{ Jul/°K}$

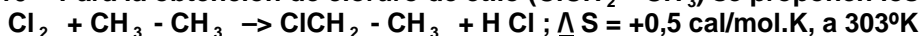
Etapla 2:  $\Delta S_2 = 100 \cdot 1 \cdot \ln \frac{277}{273} = + 1,45 \text{ cal} = 1,45 \text{ cal/°K} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = + 6,06 \text{ Jul/°K}$

Y por tanto, la variación total de entropía en el proceso será:

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = +122,49 + 6,06 = + 128,55 \text{ J/°k} ;$$

$$\Delta S = + 128,55 \text{ Julios/°K}$$

**B-10 - Para la obtención de cloruro de etilo (CICH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>) se proponen los dos procesos siguientes:**



**Calcular el  $\Delta H$  para cada una de esas reacciones, así como su carácter exotérmico o endotérmico.**

**Establecer si ambos procesos son espontáneos, a 30°C.**

**Datos:** Energías de disociación de enlace en kcal/mol, a 30°C: Cl-Cl = 58,0; C-H = 99,0; C-Cl = 80,0; Cl-H = 103,0; C=C = 146,0; C-C = 83,0

## RESOLUCIÓN

Para establecer la espontaneidad de ambas reacciones hemos de tener en cuenta que viene dada por el valor de la energía libre:  $\Delta G$ , y esta se calcula por la fórmula:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , por tanto, hemos de calcular el valor de la entalpía ( $\Delta H$ ) para ambas reacciones, dado que conocemos el valor de la entropía ( $\Delta S$ ) y la temperatura  $T$ :  $30^\circ\text{C} = 303^\circ\text{K}$ . El proceso será espontáneo siempre que se cumpla que  $\Delta G < 0$

### 1ª REACCIÓN:

$\text{Cl}_2 + \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{ClCH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl}$  el valor de la entalpía de reacción, calculado a partir de las entalpías medias de enlace viene dado por:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

- 1 enlace Cl - Cl  $\Rightarrow \Delta H = 58,0 \text{ Kcal}$
- 1 enlace C - C  $\Rightarrow \Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$
- 6 enlaces C - H  $\Rightarrow \Delta H = 6 \cdot 99,0 = 594,0 \text{ Kcal}$
- Total enlaces rotos:  $58 + 83 + 594 = 735 \text{ Kcal}$

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

- 1 enlace C - Cl  $\Rightarrow \Delta H = 80 \text{ Kcal}$
- 5 enlaces C - H  $\Rightarrow \Delta H = 5 \cdot 99 = 495 \text{ Kcal}$
- 1 enlace C - C  $\Rightarrow \Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$
- 1 enlace Cl - H  $\Rightarrow \Delta H = 103 \text{ Kcal}$
- Total enlaces formados =  $80 + 495 + 83 + 103 = 761 \text{ Kcal}$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 735 - 761 = -26 \text{ Kcal}$$

**$\Delta H = -26 \text{ Kcal/mol}$ . Es, por tanto, un proceso exotérmico**

Por tanto el valor de la energía libre ( $\Delta G$ ) para esta primera reacción es:

$$: \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -26000 - 303 \cdot 0,5 = -26151,5 \text{ cal/mol} = -26,15 \text{ Kcal/mol}$$

**$\Delta G = -26,15 \text{ Kcal/mol}$  es decir, se trata de un proceso espontáneo**

### 2ª REACCIÓN:

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{ClCH}_2 - \text{CH}_3$  el valor de la entalpía de reacción, calculado a partir de las entalpías medias de enlace viene dado por:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

- 1 enlace Cl - H  $\Rightarrow \Delta H = 103 \text{ Kcal}$
- 1 enlace C = C  $\Rightarrow \Delta H = 146 \text{ Kcal}$
- 4 enlaces C - H  $\Rightarrow \Delta H = 4 \cdot 99,0 = 396,0 \text{ Kcal}$
- Total enlaces rotos:  $103 + 146 + 396 = 645 \text{ Kcal}$

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

- 1 enlace C - Cl  $\Rightarrow \Delta H = 80 \text{ Kcal}$
- 5 enlaces C - H  $\Rightarrow \Delta H = 5 \cdot 99 = 495 \text{ Kcal}$
- 1 enlace C - C  $\Rightarrow \Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$
- Total enlaces formados =  $80 + 495 + 83 = 658 \text{ Kcal}$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 645 - 658 = -13 \text{ Kcal}$$

**$\Delta H = -13 \text{ Kcal/mol}$ . Es también, un proceso exotérmico**

Por tanto el valor de la energía libre ( $\Delta G$ ) para esta primera reacción es:

$$: \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -13000 - 303 \cdot (-31,0) = -3607 \text{ cal/mol} = -3,607 \text{ Kcal/mol}$$

**$\Delta G = -3,607 \text{ Kcal/mol}$  es decir, se trata también de un proceso espontáneo**

B-11 - (\*) En un proceso en continuo de fabricación de yeso hemihidratado, se introducen en un horno, 0,5 t/h de mineral de selenita (sulfato cálcico dihidratado) del 85% de riqueza, con un 10% de humedad y otro 5% de materia inerte, que se calienta exteriormente a la temperatura adecuada.

- 1) ¿ Escriba la reacción en que se basa el proceso. ¿ Cual es la variación de energía libre estándar de la reacción, demuestre que en estas condiciones la reacción no es espontánea?
- 2) Cual sería la temperatura mínima para que la reacción sea termodinámicamente posible.
- 3) Calcule los flujos másicos en kg/h de sólidos y de gases que salen del horno y la pureza del yeso hemihidratado considerando que los inertes forman parte del sólido.

DATOS: Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , de la selenita, del yeso hemihidratado y del agua, son respectivamente: - 2023 kJ/mol y 194 J/mol K; -1577 kJ/mol y 130 J/mol K; y -286 kJ/mol y 70 J/mol K. Estos valores no varían apreciablemente con la temperatura. Masas atómicas del H; O; S y Ca: 1,0; 16,0; 32,0 y 40,0 g/mol.

#### RESOLUCIÓN

La reacción de deshidratación de la selenita es:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$

Para calcular el valor de  $\Delta G^\circ$ , hemos de utilizar la ecuación fundamental de la termodinámica :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Los valores de estas dos variables  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  los deducimos a partir de los datos que nos ofrecen ya que en ambos casos se trata de variables de estado, por lo que para ambas se cumple que:

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta H^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H^\circ_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = - 1577 + 3/2 \cdot (- 286) - (- 2023) = + 17 \text{ Kj} ; \Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = + 17000 \text{ Julios}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S^\circ_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = 130 + 3/2 \cdot 70 - 194 ; \Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = + 41 \text{ Julios}^\circ\text{K}$$

Y por tanto:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = + 17000 - 298 \cdot 41 ; \Delta G^\circ = + 4782 \text{ Julios/mol}$

Por lo que como  $\Delta G^\circ > 0$  la reacción no es termodinámicamente posible (espontánea)

B) Para que la reacción fuera espontánea en esas condiciones debería cumplirse que  $\Delta G^\circ < 0$ , por lo que será espontánea para cualquier temperatura superior a aquella en la cual  $\Delta G^\circ = 0$ , por tanto, tendremos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ ; 0 = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ ; 0 = + 17000 - T \cdot 41 ; \Rightarrow T = 414,6^\circ\text{K} = 141,6^\circ\text{C}, \text{ por lo que la reacción es espontánea para } T > 414,6^\circ\text{K} = 141,6^\circ\text{C}$$

C) Para calcular los flujos másicos de salida hemos de tener en cuenta que en el horno solamente entra el mineral (500 Kg/h) el cual se descompone y sale en forma de gas (vapor de agua) tanto la humedad que lleva como el agua procedente de la reacción de descomposición de la selenita, mientras que en forma sólida salen el yeso hemihidratado y las impurezas que llevaba el mineral. Tanto el yeso que sale como el agua procedente de la reacción las obtenemos a partir de la estequiometría de la reacción, que es:

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} +$	$\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$
Cantidades estequiométricas	1 mol = 172 g	1 mol = 145 g	3/2 mol = 27 g
Cantidades reaccionantes	425 Kg	X	Y

$$\text{De donde: } X = \frac{425 \cdot 145}{172} = 358,29 \text{ Kg de yeso que se obtiene}$$

$$Y = \frac{425 \cdot 27}{172} = 66,71 \text{ Kg de agua que se obtienen en la reacción}$$

Mineral de entrada 500 Kg/h	Productos que salen	
Selenita (85%) = 425 Kg/h Humedad (10%) = 50 Kg/h Inertes (5%) = 25 Kg/h	<b>SÓLIDOS</b> Yeso = 358,29 Kg/h Inertes = 25 Kg/h <b>TOTAL SÓLIDOS: 383,29 Kg/h</b>	<b>GASES: Vapor de agua</b> De la humedad = 50,00 Kg/h De la reacción = 66,71 Kg/h <b>TOTAL GASES: 116,71 Kg/h</b>

Por tanto la pureza del yeso obtenido es:  $\% \text{ pureza} = \frac{358,29}{383,29} \cdot 100 = 93,48\% \text{ de pureza}$

**B-12 - (\*)** El titanio metal se puede obtener a partir del mineral rutilo (dióxido de titanio) mediante los siguientes procesos: a) Reacción en caliente del dióxido de titanio con carbono en presencia de cloro gaseoso, para obtener tetracloruro de titanio volátil, además de otro compuesto X b) El tetracloruro de titanio separado por condensación, se introduce en un reactor donde se vaporiza en presencia de virutas de magnesio metal, obteniéndose titanio en forma de polvo impurificado con un compuesto Y, que se separa fácilmente mediante lavado con agua caliente. Se pide:

1) Las reacciones ajustadas que se producen en ambos procesos, identificando los compuestos X e Y.

2) Calcule los valores de  $\Delta H^0$  y de  $\Delta G^0$  de la reacción "b"

3) Estime cual será la temperatura necesaria para que la reacción del apartado -b- se invierta.

**Datos:** Los valores de  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  son los siguientes (considere que no varían apreciablemente con la temperatura):

Compuesto	$\Delta H^0$ (Kj/mol)	$S^0$ (J/mol.°K)
TiCl <sub>4</sub>	- 763,2	253,3
Y	- 641,3	89,6
Ti	---	30,6
Mg	---	32,7

**RESOLUCIÓN:**

1) Las reacciones que tienen lugar son: a)  $\text{TiO}_2 + \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$  ;  
El compuesto X es **CO<sub>2</sub>**

B)  $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$  : El compuesto Y es **MgCl<sub>2</sub>**

**B)** Para determinar el valor de  $\Delta H^0$  para la reacción B, hemos de tener en cuenta que para cualquier reacción se cumple que :

$$\Delta H^0_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^0_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H^0_{\text{REACTIVOS}}$$

De esta forma:  $\Delta H^0_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^0_{\text{Ti}} + 2 \cdot \Delta H^0_{\text{MgCl}_2} - \Delta H^0_{\text{TiCl}_4} - 2 \cdot \Delta H^0_{\text{Mg}} = 0 + 2 \cdot (- 641,3) - 2 \cdot 0 - (- 763,2)$  ;

$$\Delta H^0_{\text{REACCIÓN}} = - 519,4 \text{ KJ} = - 519400 \text{ J}$$

Para determinar  $\Delta G^0$ , hemos de tener en cuenta que el proceso tiene lugar en condiciones estándar (nos dan  $\Delta H^0$  y  $\Delta G^0$ ), y que el valor de  $\Delta G^0$ , depende de los valores de  $\Delta H^0$  y de  $\Delta S^0$ , relacionados por la expresión termodinámica siguiente:

$$\Delta G^0_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^0_{\text{REACCIÓN}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{REACCIÓN}}$$

Con los datos que nos facilitan, podemos determinar la variación de la entropía (S) de manera análoga a como hicimos con  $\Delta H^0$  :

es:  $\Delta S^0_{\text{REACCIÓN}} = S^0_{\text{Ti}} + 2 \cdot S^0_{\text{MgCl}_2} - S^0_{\text{TiCl}_4} - 2 \cdot S^0_{\text{Mg}} = 30,6 + 2 \cdot 89,6 - 2 \cdot 32,7 - 253,3 = -108,9 \text{ J}^0\text{C}$

Y con este valor para  $\Delta S^0$ , podemos calcular ya  $\Delta G^0$ , el cual nos queda:

$$\Delta G^0_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H^0_{\text{REACCIÓN}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{REACCIÓN}} = -519400 - 298^0\text{K} \cdot (- 108,9 \text{ J}^0\text{K}) = - 486947,8 \text{ J}$$



- 3) Para que una reacción sea espontánea ha de cumplirse que  $\Delta G^0 < 0$ , por lo que para que se invierta la reacción tiene que ser  $\Delta G^0 > 0$ , por lo que el límite está cuando el proceso cumpla que  $\Delta G^0 = 0$  (en ese momento el proceso se encontrará en equilibrio). La temperatura a partir de la cual sucede ésto la obtendremos de la misma expresión termodinámica anterior, en la cual ahora conocemos el valor que ha de tomar :  $\Delta G^0 = 0$ , pero no la temperatura:

$$0 = -519400 - T \cdot (-108,9 \text{ J/}^\circ\text{K}) ; \quad \mathbf{T = 4769,5^\circ\text{K} = 4496,5 \text{ }^\circ\text{C} ;}$$