

TERMODINÁMICA Y TERMOQUÍMICA

CONTENIDOS MÍNIMOS

Termodinámica. Sistema, entorno y universo. Energía, calor y trabajo. Primera ley de la termodinámica. Entalpía. Entropía y la segunda ley de la termodinámica. Energía libre de Gibbs.

Termoquímica. Calor de Reacción. Calorimetría. Entalpías estándar de formación y de reacción. Ley de Lavoiser - Laplace. Ley de Hess.

Bibliografía recomendada:

R. Chang: Química (2021), 13 Ed. McGraw Hill. Capítulo 6.

KW Whitten Química (2014), Ed. Cengage. Capítulo 15.

GUÍA DE ESTUDIO

PREGUNTAS DE AUTOEVALUACIÓN

- 1) ¿Qué entiende por energía, calor y trabajo? ¿Cuáles son las unidades de cada uno?
- 2) ¿Qué es una función de estado? ¿Cómo se calcula el valor de cualquier función de estado?
- 3) ¿Qué entiende por energía interna de un sistema? b) ¿Cuáles son los componentes de la energía interna de un sistema cerrado? Tome como ejemplo un recipiente cerrado que contiene H_2O en estado gaseoso.
- 4) Enuncie la Primera Ley de la Termodinámica. ¿Cuál es la expresión matemática? Discuta su significado.
- 5) ¿Qué entiende por entalpía? ¿Qué relación tiene la entalpía con el calor de reacción? ¿Qué diferencia existe entre la entalpía y la energía interna? Deduzca la relación entre ΔH y ΔU a partir de la definición de entalpía y la ecuación general de gases ideales.
- 6) Distinga entre estado estándar y estado de referencia. ¿Cuál es la diferencia entre $\Delta H_{\text{reacción}}$ y el $\Delta H_{\text{formación}}$? Escriba la ecuación química balanceada para la cual el $\Delta H_{\text{reacción}}$ es igual al $\Delta H_{\text{formación}}$ para cada una de las siguientes sustancias: (i) sulfuro de hidrógeno (ii) óxido de magnesio y (iii) hidróxido de calcio.

7) a) La termoquímica se rige por dos leyes que posibilitan el cálculo de calor de reacción asociado a reacciones químicas. ¿Qué características tiene una reacción termoquímica? De ejemplos de la ley de Lavoisier-Laplace y la ley de Hess.

b) Escriba las ecuaciones termoquímicas para la formación de CO y CO₂ a partir de los elementos que los componen. Los valores de ΔH° para cada reacción son -110 y -393 kJ/mol, respectivamente. Calcule el calor de reacción de la oxidación de CO a CO₂.

8) a) Enuncie la Segunda Ley de la Termodinámica en palabras. Cuál es la expresión matemática. Discuta su significado.

b) Defina entropía ¿Cómo varía la entropía cuando: i) se forman gases a partir de sólidos o líquidos; ii) la temperatura de una sustancia aumenta y iii) aumenta la complejidad molecular?

9) Defina energía libre de Gibbs. ¿Qué representa el valor de esta función termodinámica? Discuta la relación entre ΔG y ΔG° .

10) Discuta cuál (y en qué condiciones) las siguientes funciones termodinámicas pueden utilizarse como criterio de espontaneidad: i) energía interna, ii) entalpía, iii) entropía, iv) energía libre de Gibbs.

EJERCICIOS OBLIGATORIOS.

1) En la expansión de un gas, este proceso absorbe calor de 25 J y realiza trabajo de 243 J. ¿Cuál es el valor de ΔU para este gas?

Rta: -218 J

2) a) ¿Qué cantidad de calor (en kJ) fueron liberados por una reacción química si el calor producido por la misma eleva la temperatura de 1,75 kg de agua de 296 K a 315 K?
b) Si esa misma cantidad de calor se le aplica a 4,5 kg de etanol que se encuentran a 305 K ¿Cuál será la temperatura final de la muestra?

Datos: $C_e \text{ H}_2\text{O} = 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C}$; $C_e \text{ etanol} = 2,46 \text{ J/g}^\circ\text{C}$

Rta: a) - 139 kJ; b) 317,5 K

3) ¿Cuántos kJ se necesitan para convertir 50 g de hielo a -30 °C en vapor de agua a 110 °C? Datos: $C_e \text{ H}_2\text{O(l)} = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$; $C_e \text{ H}_2\text{O(s)} = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$; $C_e \text{ H}_2\text{O(v)} = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$; $l_v \text{ H}_2\text{O(v)} = 540 \text{ cal/g}$; $l_f \text{ H}_2\text{O(s)} = 80 \text{ cal/g}$.

Rta: 155 kJ

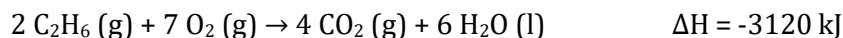
4) Calcule el calor de formación del naftaleno (C₁₀H₈) sólido sabiendo que su calor de

combustión es de -5138 kJ / mol.

Datos: $\Delta H_{\text{formación}} \text{H}_2\text{O(l)} = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{formación}} \text{CO}_2(\text{g}) = -394 \text{ kJ/mol}$

Rta: 54 kJ / mol

5) A partir de las siguientes reacciones a 298 K:



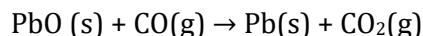
Calcule el ΔH y el ΔU para la siguiente reacción: $2 \text{C (s)} + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$

Rta: $\Delta H = -85 \text{ kJ}$; $\Delta U = -80,0 \text{ kJ}$

6) En un calorímetro cuya constante es de 11,5 kJ / ° se realiza la combustión de 1,247 g de ácido benzoico (PM = 122 g/mol). La temperatura inicial es de 18 °C y al finalizar la combustión es de 20,87 °C. Calcule el calor molar de combustión del ácido benzoico.

Rta: -3229 kJ/mol

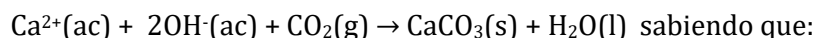
7) Determine el valor de $\Delta H_{\text{formación}}$ de PbO(s) a partir de la siguiente reacción:



Datos: $\Delta H_{\text{reacción}} = -65,7 \text{ kJ}$; $\Delta H_{\text{formación}} \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{formación}} \text{CO(g)} = -111 \text{ kJ/mol}$

Rta: -216,8 kJ/mol

8) Calcule el cambio de entalpía de la siguiente reacción química:



Rta: 259,6 kJ

9) ¿Cuáles serán las condiciones de ΔH y ΔS para que un proceso sea: a) siempre espontáneo; b) siempre no espontáneo y c) espontáneo o no espontáneo dependiendo de la temperatura?

10) ¿Qué afirmaciones son ciertas acerca de un proceso espontáneo? (i) La variación de entalpía es positiva. (ii) La energía del universo aumenta. (iii) El proceso es rápido. (iv) No se puede lograr que se produzca el proceso inverso. (v) El valor de ΔG es positivo. Justifique

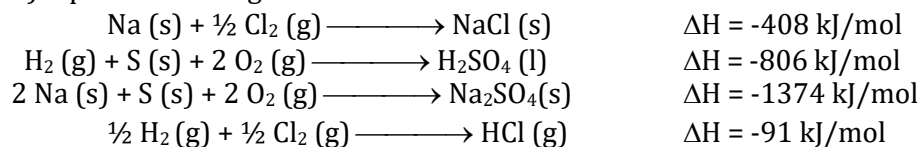
para cada ítem.

EJERCICIOS ADICIONALES

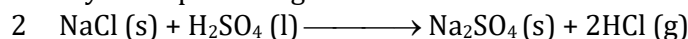
- 1) Las siguientes afirmaciones, ¿son verdaderas o falsas? Justifique su respuesta.
- Una reacción exotérmica es siempre espontánea.
 - Si ΔH y ΔS son ambos positivos, entonces ΔG disminuirá cuando la temperatura aumente.
 - Una reacción para la cual $\Delta S_{\text{sistema}}$ toma valor positivo es espontánea.
- 2) a) ¿Por qué es más conveniente predecir la dirección de una reacción en términos de $\Delta G_{\text{sistema}}$ que en términos de $\Delta S_{\text{universo}}$? ¿En qué condiciones se utiliza $\Delta G_{\text{sistema}}$ para predecir la espontaneidad de una reacción? Explique mediante ecuaciones.
- b) En cierto proceso el valor ΔG es grande y negativo. ¿Significa esto que el proceso se lleva a cabo necesariamente con rapidez? Justifique su respuesta.
- 3) ¿Cuántas kilocalorías se necesitan para transformar 320 g de hielo a -12°C en agua líquida a 30°C ? Indique este proceso en el diagrama de fases del agua ubicando los estados inicial y final. Datos: $l_f \text{ hielo} = 80 \text{ cal/g}$ $C_p \text{ H}_2\text{O(l)} = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ $C_p \text{ H}_2\text{O(s)} = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

Rta: 37,1 kcal.

- 4) A partir de las siguientes reacciones a 298 K:



Calcule el ΔH y el ΔU para la siguiente reacción:



Rta: $\Delta H = 66 \text{ KJ}$; $\Delta U = 61,0 \text{ kJ}$

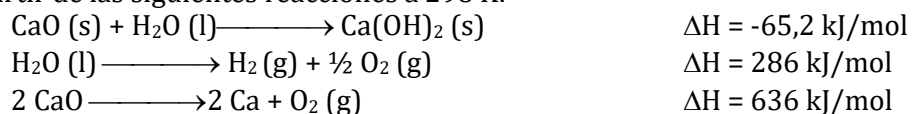
- 5) Calcule el ΔH de combustión del n-butano (C_4H_{10}) trabajando a 298 K.

Datos: $\Delta H_{\text{formación}} \text{C}_4\text{H}_{10} \text{ (g)} = -125 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{formación}} \text{H}_2\text{O (l)} = -286 \text{ kJ/mol}$;

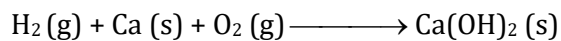
$\Delta H_{\text{formación}} \text{CO}_2 \text{ (g)} = -394 \text{ kJ/mol}$.

Rta: - 2881 kJ /mol

- 6) A partir de las siguientes reacciones a 298 K:

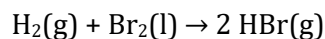


Calcule el ΔH y el ΔU para la siguiente reacción:



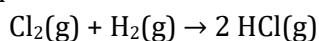
Rta: $\Delta H = -669,2 \text{ KJ/mol}$; $\Delta U = -664,2 \text{ kJ}$

7) Calcule el ΔH de la siguiente reacción. Dato: $\Delta H_{\text{formación}} \text{HBr}(\text{g}) = -36,2 \text{ kJ/mol}$

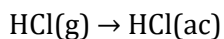


Rta: $-72,4 \text{ kJ}$

8) Calcule el ΔH correspondiente a la reacción: $1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{ac})$ Sabiendo que:



$\Delta H = -184 \text{ kJ}$



$\Delta H = -73 \text{ kJ}$

Rta: -165 kJ

9) Calcule ΔH de la reacción: $\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 298 K

Datos:

$\Delta H_f \text{SiO}_2 = -910,9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f \text{H}_2\text{O} = -285,8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f \text{SiH}_4 = 34,3 \text{ kJ/mol}$

Rta: $-1516,8 \text{ kJ/mol}$

10) Calcular la entalpía de combustión del tolueno (C_7H_8) a partir de los siguientes datos: $\Delta H_{\text{formación}} \text{C}_7\text{H}_8(\text{l}) = 50 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{formación}} \text{CO}_2(\text{g}) = -394 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{formación}} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -286 \text{ kJ/mol}$.

Rta: -3952 kJ/mol