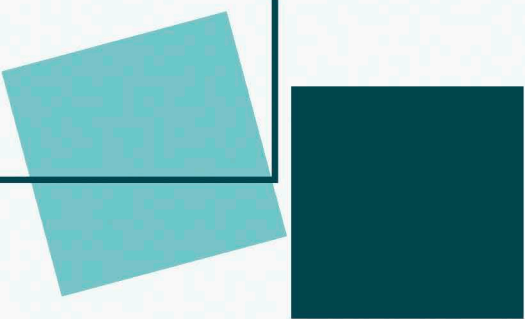


**José Luis Moreno Frigols,
Ramón García Doménech, Gerardo M. Antón Fos**

Introducción a la Fisicoquímica

2.^a edición



PUV

Introducción a la **FISICOQUÍMICA** Segunda Edición

Dr. José Luis Moreno Frigols

Catedrático de Universidad. Dpto. Química Física. Facultat de Farmacia. Universitat de València

Director de la Unidad de Radiofarmacia del Hospital Clínico Universitario de Valencia

Dr. Ramón García Doménech

Catedrático de Universidad. Dpto. Química Física. Facultat de Farmacia. Universitat de València

Dr. Gerardo M. Antón Fos

Profesor Agregado. Dpto. Química, Bioquímica y Biología Molecular.
Universidad Cardenal Herrera-CEU

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
2011

Colección: Educació. Laboratori de Materials, 11
Director de la colección: Guillermo Quintás Alonso



Esta publicación no puede ser reproducida, ni total ni parcialmente, ni registrada en, o transmitida por, un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio, ya sea fotomecánico, fotoquímico, electrónico, por fotocopia o por cualquier otro, sin el permiso previo de la editorial.

Segunda edición

© Los autores, 2011

© De esta edición: Universitat de València, 2011

Maquetación: los autores

Diseño de la cubierta: Celso Hernández de la Figuera

ISBN: 978-84-370-8574-6

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

La primera edición de este libro salió a la luz hace algunos años con un objetivo muy concreto: servir de ayuda a los alumnos que cursan Fisicoquímica en las facultades en que dicha materia se imparte en el primer curso de la carrera. La experiencia adquirida en los años que llevamos impartiendo indica que los magníficos textos al uso son desproporcionados para lo que puede explicarse en la extensión asignada a esta asignatura. Como consecuencia, el alumno se encuentra con libros de los que puede aprovechar una parte que, en el mejor de los casos, apenas llega al treinta por ciento. Por otra parte, la preparación previa de los alumnos en Física y Matemáticas hace necesario que el Curso se mantenga en los límites correspondientes a un nivel elemental, en el que no se pretende abarcar todo el espectro de conocimientos que tradicionalmente se atribuye a esta materia. Para poner de manifiesto estos hechos es por lo que se eligió el título “Introducción a la Fisicoquímica”

La implantación de los planes acordes con los estudios de Grado, ha conducido a una ampliación del número de créditos asignados a la asignatura. Con este motivo hemos añadido tres nuevos capítulos que tratan de “Fenómenos de Superficie”, “Transporte de materia: Difusión” y “Coloides y Macromoléculas”. Además se ha ampliado el capítulo de “Termoquímica” con un breve recordatorio de los Principios de la Termodinámica estudiados en Física.

Creemos firmemente que la resolución de problemas requiere una atención especial, ya que suscribimos totalmente la frase que figura en la “Fisicoquímica” de Ira Levine: *“El tratar de aprender Fisicoquímica leyendo un texto únicamente, sin hacer problemas, es casi tan efectivo como tratar de mejorar su forma física leyendo un libro sobre cómo perfeccionar su cuerpo, sin realizar los ejercicios físicos recomendados”*. En efecto, la Fisicoquímica es ciencia cuantitativa y los conceptos que en ella se manejan sólo muestran su verdadera trascendencia cuando se utilizan para establecer relaciones entre las magnitudes físicas que afectan a los fenómenos químicos, interpretando y dando sentido a los resultados experimentales. Con esta intención, se incluyen problemas resueltos incorporados al texto como “Ejemplos” y se añade una colección de problemas no resueltos al final de cada capítulo. La mayor parte de ellos son originales y han sido propuestos en exámenes a lo largo de nuestra dilatada trayectoria universitaria. El alumno debe intentar resolverlos a partir de los conceptos expuestos en el capítulo, tomando como modelo los ejemplos.

De lo dicho se deduce que nuestra intención sigue centrándose en buscar dos cualidades: concisión y claridad. El tamaño del libro, aunque haya aumentado ligeramente, parece indicar que hemos conseguido la primera. La aceptación que en estos años le han dispensado nuestros alumnos nos anima a pensar que, aun con todas sus lagunas, no estamos muy lejos de conseguir la segunda. La respuesta definitiva la dará el tiempo y la utilidad que pueda proporcionar a sus destinatarios.

Los autores

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

TERMOQUÍMICA

	Página
1.1. Principios de la Termodinámica	11
1.2. Aplicación del primer principio de la Termodinámica a un sistema reaccionante	14
1.3. Reacciones exotérmicas y endotérmicas	15
1.4. Leyes termoquímicas	16
1.5. Influencia de la temperatura sobre el calor de reacción	16
1.6. Cambios de entropía en la reacción química	17
1.7. Calor de formación	18
1.8. Calor de combustión	18
1.9. Determinación experimental de los calores de reacción	20
1.10. Calores de disolución	22
1.11. Problemas	27

CAPÍTULO 2

CONDICIONES DE ESPONTANEIDAD Y EQUILIBRIO

2.1. Espontaneidad de los procesos	31
2.2. Energía libre de Gibbs	33
2.3. Relaciones de G con la presión y temperatura	36
2.4. Relación de G con la composición del sistema: potencial químico	38
2.5. Equilibrio de un componente entre dos fases	39
2.6. Problemas	40

CAPÍTULO 3

EQUILIBRIOS DE FASES: SISTEMAS DE UN COMPONENTE

3.1. Regla de las fases	43
3.2. Concepto de presión de vapor. Temperatura de ebullición	46
3.3. Ecuación de Clapeyron. Diagrama de fases	48
3.4. Ecuación de Clausius – Clapeyron	58
3.5. Aplicaciones de las ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron	62
3.6. Cambios polimórficos	68
3.7. Regla de Trouton	69
3.8. Problemas	70

CAPÍTULO 4

EQUILIBRIOS DE FASES: SISTEMAS BINARIOS. EQUILIBRIOS L-V

4.1. Disoluciones	79
4.2. Sistemas de líquidos miscibles: Disolución ideal	82
4.3. Diagrama de fase de sistemas miscibles para disoluciones ideales	84
4.4. Desviaciones de la Ley de Raoult	94
4.5. Destilación fraccionada	99
4.6. Solubilidad de gases en líquidos	102
4.7. Sistemas de líquidos inmiscibles	103
4.8. Destilación en corriente de vapor. Determinación de masas moleculares	106
4.9. Problemas	109

CAPÍTULO 5

EQUILIBRIOS DE FASES: SISTEMAS BINARIOS. EQUILIBRIOS S-L Y L-L

Página

5.1. Solubilidad de sólidos en líquidos	117
5.2. Curvas de enfriamiento	121
5.3. Diagramas de fases	122
5.4. Sistema binario: equilibrio líquido-líquido	128
5.5 Problemas	133

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES COLIGATIVAS

6.1. Propiedades Coligativas	141
6.2. Descenso de la presión de vapor	143
6.3. Aumento ebulloscópico	144
6.4. Descenso crioscópico	148
6.5. Presión osmótica	151
6.6. Propiedades coligativas anómalas	153
6.7. Aplicaciones de las propiedades coligativas	156
6.8 Problemas	162

CAPÍTULO 7

EQUILIBRIO QUÍMICO

7.1. Antecedentes	171
7.2. Reacciones entre gases ideales	171
7.3. Equilibrios heterogéneos	173
7.4. Influencia de la presión	173
7.5. Influencia de los gases inertes	174
7.6. Influencia de la temperatura	174
7.7. Determinación de calores de reacción	177
7.8. Reacciones en disolución	179
7.9. Principio de Le Châtelier	179
7.10. Equilibrios de solubilidad en electrolitos	180
7.11. Fenómenos de reparto	181
7.12 Problemas	187

CAPÍTULO 8

VELOCIDAD DE LA REACCIÓN QUÍMICA

8.1. Velocidad de reacción	191
8.2. Ecuación de velocidad y orden de reacción	192
8.3. Métodos experimentales de determinación de la velocidad de reacción	192
8.4. Ecuaciones integradas de velocidad	193
8.5. Período de semirreacción: $t_{1/2}$	198
8.6. Determinación del orden de reacción	198
8.7. Dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura	203
8.8 Problemas	206

CAPÍTULO 9

REACCIONES COMPLEJAS

Página

9.1. Reacciones reversibles	217
9.2. Reacciones simultáneas (competitivas)	220
9.3. Reacciones consecutivas	223
9.4 Problemas	229

CAPÍTULO 10

CINÉTICA MOLECULAR

10.1. Teoría de Arrhenius	235
10.2. Teoría de colisiones	236
10.3. Teoría del estado de transición o complejo activado	237
10.4 Problemas	242

CAPÍTULO 11

CATÁLISIS Y FOTOQUÍMICA

11.1. Características del catalizador	245
11.2. Mecanismo general de la catálisis	246
11.3. Tipos de catálisis	246
11.4. Catálisis homogénea	247
11.5. Catálisis enzimática	248
11.6. Fotoquímica	258
11.7 Problemas	266

CAPÍTULO 12

FENÓMENOS DE SUPERFICIE

12.1. Adsorción	275
12.2. Tipos de adsorción	275
12.3. Adsorción de gases sobre sólidos	276
12.4. Adsorción de solutos sobre sólidos	282
12.5. Adsorción en superficies líquidas	284
12.6. Problemas	290

CAPÍTULO 13

TRANSPORTE DE MATERIA: DIFUSIÓN

13.1. Introducción. Fenómenos de transporte	293
13.2. Difusión: Leyes de Fick	294
13.3. Determinación del coeficiente de difusión	296
13.4. Aplicaciones	302
13.5. Problemas	304

CAPÍTULO 14

COLOIDES Y MACROMOLÉCULAS

14.1. Concepto general de coloides y cristaloides	307
14.2. Tipos de coloides posibles	308
14.3. Distribución de masas moleculares	308
14.4. Propiedades cinéticas: Movimiento browniano	309
14.5. Sedimentación de partículas coloidales	310
14.6. Presión osmótica	316
14.7. Propiedades ópticas: Dispersión de la luz	318
14.8. Viscosidad de disoluciones de macromoléculas	320

14.9. Propiedades eléctricas	321
14.10. Micelización	325
14.11. Emulsiones	325
14.12. Floculación	327
14.13 Problemas	329
APÉNDICE	
TABLAS DE UNIDADES Y CONSTANTES FISICOQUÍMICAS	333

CAPÍTULO 1 / TERMOQUÍMICA

La Termodinámica estudia las condiciones que rigen los procesos naturales desde el punto de vista energético. Se caracteriza por aplicarse a porciones macroscópicas de materia, sin realizar ninguna suposición sobre su estructura (de hecho, la Termodinámica ignora el concepto de molécula). Algunos conceptos y definiciones previas son:

- **Sistema:** Porción de materia objeto de estudio. Debe considerarse limitado por paredes reales o imaginarias.

- **Entorno:** Todo aquello que interacciona con el sistema. Puede extenderse al resto del Universo.

Las características de las paredes determinan las interacciones sistema-entorno. Se puede distinguir:

- **Paredes permeables o impermeables**, en función de que permitan o no el paso de materia a su través. Un sistema encerrado en paredes impermeables no puede intercambiar materia con el entorno y se llama **cerrado**.

- **Paredes móviles o rígidas**, dependiendo de que puedan moverse o no. Un sistema limitado por paredes rígidas no puede cambiar de volumen ($\Delta V = 0$) y como consecuencia no puede realizar trabajo ($W = 0$). Se llama **isocoro**.

- **Paredes conductoras o no conductoras del calor**. Si las paredes son malas conductoras del calor, el sistema no puede intercambiar calor con el entorno ($Q = 0$). Se llama **adiabático**.

Si el sistema es simultáneamente **cerrado**, **isocoro** y **adiabático**, se llama **aislado**.

1.1. Principios de la Termodinámica

La Termodinámica se basa en dos principios indemostrables (si fueran demostrables, no serían principios, sino teoremas) que constituyen generalizaciones basadas en la experiencia humana, sin que jamás se haya observado un solo hecho que los contradiga.

1.1.1. Primer Principio

Postula la existencia para un sistema de una función llamada **energía interna (U)** que representa la cantidad total de energía del sistema, y depende exclusivamente del estado de éste. Puede experimentar variaciones (ΔU) si el sistema realiza un trabajo (W) o si intercambia una cierta cantidad de calor (Q), de tal manera que:

Enunciado 1: *Para un sistema en un estado dado existe una función llamada “energía interna”, tal que en todo proceso, se cumple:*

$$Q = W + \Delta U \quad (1.1)$$

Si el proceso realizado es tal que los términos de (1.1) son muy pequeños, pueden expresarse en forma diferencial, con lo que resulta:

$$dQ = dW + dU \quad (1.2)$$

Un sistema aislado no puede intercambiar calor ($Q = 0$) ni realizar trabajo ($W = 0$), lo cual implica $\Delta U = 0$. Así pues:

Enunciado 2: “En un sistema aislado la variación de la energía interna del sistema es nula, y por tanto, la función U permanece constante”.

Los enunciados 1 y 2 son formas alternativas y equivalentes de expresar el contenido del Primer Principio.

Recuérdese que el valor de Q para un sistema cuya temperatura cambia de T_1 a T_2 puede expresarse como:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{tot}} dT = C_{\text{tot}} (T_2 - T_1) \quad (1.3)$$

(C_{tot} = Capacidad calorífica total del sistema)

Para una sustancia pura, (1.3) se transforma en:

$$Q = n C (T_2 - T_1) = m c (T_2 - T_1) \quad (1.4)$$

(n : número de moles; C : calor molar; m : masa en gramos; c : calor específico)

Asimismo, debe recordarse que el trabajo W realizado por un sistema vale:

$$W = \int P dV \quad (1.5)$$

Si el volumen del sistema es constante, resulta $W = 0$. Por tanto:

$$Q_V = 0 + \Delta U = \Delta U \quad (1.6)$$

De (1.6) se deduce que el calor tomado o cedido por el sistema en un proceso isocoro es igual a la variación de la función energía interna.

Si la presión es constante (proceso isobárico), (1.5) se transforma en:

$$W = P(V_2 - V_1) \quad (1.7)$$

Entalpía

Se define una nueva función de estado llamada entalpía como:

$$H = U + P V$$

Si se aplica (1.1) y (1.7) a un proceso para un proceso isobárico, se tiene:

$$Q_P = W + \Delta U = P(V_2 - V_1) + \Delta U = \Delta H \quad (1.8)$$

De (1.8) se deduce que el calor tomado o cedido por el sistema en un proceso a presión constante es igual a la variación de la función entalpía.

1.1.2. Segundo principio

La conservación de la energía, plasmada en el Primer Principio, es incapaz por sí sola de suministrar un criterio que indique el sentido en que los procesos naturales se producen espontáneamente, de manera que si consideramos dos cuerpos cuyas temperaturas son diferentes (T_1 y T_2), e imaginamos un proceso por el que uno de ellos cede un calor Q al otro, el Primer Principio exige solamente que el calor cedido por un cuerpo sea igual al

absorbido por el otro, pero es incapaz de indicar el sentido en que se producirá la transferencia.

La experiencia enseña que las transferencias de calor se realizan de forma espontánea desde los cuerpos “calientes” (temperatura alta) a los “fríos” (temperatura baja). El proceso inverso no se ha observado nunca, de modo que diremos:

Enunciado 1: “Es imposible el paso espontáneo de calor de un cuerpo frío a un cuerpo caliente”

Desde otro punto de vista puede decirse:

Enunciado 2: “Para un sistema en un estado dado existe una función llamada “entropía”, que se representa por S y tal que, en cualquier proceso infinitesimal, se cumple:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1.9)$$

Donde el signo de igualdad debe tomarse para procesos reversibles y el de desigualdad para irreversibles”.

Los enunciados 1 y 2 son dos formas aparentemente inconexas de enunciar el Segundo Principio. Puede demostrarse que ambas son equivalentes, como veremos a continuación.

Para comprender el significado de S debe considerarse un sistema aislado que realiza un proceso real (y por tanto, irreversible). Por estar aislado, se tiene $dQ = 0$, y por tanto, (1.9) se transforma en $dS > 0$

$$\text{O bien, para procesos macroscópicos:} \quad \Delta S > 0 \quad (1.10)$$

De (1.10) se deduce que en un proceso irreversible de un sistema aislado, la entropía de éste debe forzosamente aumentar. De lo contrario, el proceso no se produce.

Considérese de nuevo la transferencia de calor del cuerpo 1 al cuerpo 2 y supóngase que el conjunto está aislado. Si se calcula la variación de entropía, resulta:

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} \quad (1.11)$$

Si se supone $T_1 > T_2$ resulta $\Delta S > 0$, y por tanto, de acuerdo con (1.10), el proceso debe producirse. El proceso contrario, al que correspondería $\Delta S < 0$, no es espontáneo. Por tanto se pone de manifiesto que la desigualdad (1.10), que procede del enunciado 2, conduce al enunciado 1. El mismo razonamiento puede realizarse a la inversa, con lo que se demuestra la equivalencia de ambos enunciados.

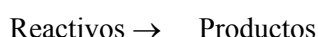
Concepto estadístico de la entropía

Para avanzar todavía un paso en la visualización intuitiva del significado de la entropía, debe considerarse el hecho, avalado por la experiencia, de que los estados desordenados son más probables que los ordenados: Si lanzamos al aire un mazo de naipes, es altamente improbable (en realidad, prácticamente imposible) que las cartas caigan al suelo ordenadas. Es más, cualquier tipo de ordenación requerirá una intervención externa (tendremos que ordenarlas nosotros), y por tanto, no será espontánea. De modo que la frase (de contenido puramente termodinámico) “Un proceso es espontáneo si la entropía del sistema en el estado final es mayor que en el inicial” puede “traducirse” al lenguaje estadístico diciendo: “Un proceso es espontáneo si la probabilidad de hallar el sistema en el estado final es mayor que en el inicial”. Como se ve, la “traducción” consiste,

simplemente, en cambiar “entropía” por “probabilidad de hallar”. Puesto que a mayor desorden corresponde mayor probabilidad, llegamos a la conclusión de que **“a mayor desorden, mayor entropía”**.

1.2. Aplicación del primer principio de la Termodinámica a un sistema reaccionante

Toda reacción química puede considerarse como un proceso en el que la materia que constituye el sistema se encuentra, inicialmente, en forma de unas ciertas sustancias (Reactivos) y, al final, como otras sustancias distintas (Productos). En su forma más esquemática, tal proceso puede representarse como:



Es un hecho conocido desde antiguo que las reacciones químicas suelen ir acompañadas de una absorción o desprendimiento de calor. La aplicación del primer principio de la termodinámica a este proceso nos dice:

$$Q = W + \Delta U$$

Si la reacción se produce a volumen constante, como ocurre si el sistema está contenido en un recipiente cerrado de paredes rígidas, el trabajo es nulo y, por tanto, el calor absorbido o desprendido es igual a la variación de energía interna para el proceso, es decir, la diferencia entre las energías internas totales de los productos y los reactivos

$$Q_v = \Delta U = U_p - U_R$$

Por el contrario, si la presión que actúa sobre el sistema se mantiene constante, como en el caso de las reacciones que ocurren en recipientes destapados tales como vasos de precipitados, o bien provistos de un émbolo, el calor es igual al incremento de entalpía

$$Q_p = \Delta H = H_p - H_R$$

Como vemos, el calor puesto en juego en una reacción depende de las condiciones en que ésta se realice, y puede identificarse con ΔU o ΔH . En la práctica, es más frecuente expresar los calores de reacción como ΔH , cuya relación con ΔU puede obtenerse como sigue:

$$\text{Puesto que: } H = U + PV, \quad \text{resulta: } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Si en la reacción intervienen gases, el incremento del producto PV vale: $\Delta(PV) = (\Delta n) RT$ siendo Δn la variación en el número de moles gaseosos. Por tanto, puede escribirse

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n) RT \quad (1.12)$$

Si no intervienen gases, $\Delta n = 0$, y por tanto: $\Delta H = \Delta U$. Así pues, en las reacciones cuyos reactivos y productos son todos líquidos y/o sólidos, o bien se encuentran en disolución, el calor de reacción puede expresarse indistintamente como ΔH o ΔU . Por los motivos apuntados, es necesario especificar en la ecuación estequiométrica el estado físico en que se encuentran las sustancias representadas en ella.

1.3. Reacciones exotérmicas y endotérmicas

Si la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos, resulta:

$$H_P - H_R < 0 \quad \text{por tanto: } \Delta H < 0, Q_P < 0$$

El calor puesto en juego en el proceso es negativo y, por tanto, es desprendido por el sistema, de acuerdo con el criterio de signos establecido. La reacción se llama exotérmica. El calor desprendido queda, total o parcialmente, almacenado en el sistema, por lo que se produce una elevación de la temperatura de éste.

Si la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos, se tiene:

$$H_P - H_R > 0 \quad \text{por tanto: } \Delta H > 0, Q_P > 0$$

Se invierten todos los signos, el sistema absorbe calor y la reacción se llama endotérmica, produciéndose, en general, una disminución de la temperatura.

Las consideraciones anteriores se refieren a procesos a presión constante. Para los que tienen lugar a volumen constante el planteamiento es idéntico, con el único cambio de H por U.

EJEMPLO 1.1.

Las siguientes reacciones son exotérmicas. Indicar si se desprenderá más o menos calor al realizarlas en vasija abierta o en recipiente cerrado:

- a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + 6\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2 (\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- b) $3\text{ClH} (\text{aq}) + \text{Fe} (\text{s}) \rightarrow 3/2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_3\text{Fe} (\text{aq})$
- c) $\text{C} (\text{diamante}) \rightarrow \text{C} (\text{grafito})$
- d) $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g})$

Solución

Aplicando la ecuación 1.12, resulta:

a)	$\Delta n = 0$, por tanto $\Delta H = \Delta U$	Calor recipiente abierto = Calor recipiente cerrado
b)	$\Delta n > 0$, por tanto $\Delta H > \Delta U$	Calor recipiente abierto menos negativo. Se desprende menos calor en recipiente abierto
c)	$\Delta n = 0$, por tanto $\Delta H = \Delta U$	Calor recipiente abierto = Calor recipiente cerrado
d)	$\Delta n < 0$, por tanto $\Delta H < \Delta U$	Calor recipiente abierto más negativo. Se desprende más calor en recipiente abierto

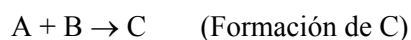
1.4. Leyes termoquímicas

Aunque las reacciones químicas pueden ser de muy diversos tipos, todas ellas se rigen por las mismas leyes termoquímicas, que fueron establecidas empíricamente por Lavoisier, Laplace y Hess, como se indica a continuación. No debe extrañar el hecho de que tales leyes sean totalmente generales pues, en realidad, son consecuencias del primer principio de la Termodinámica, el cual aún no estaba establecido cuando se enunciaron.

Ley de Lavoisier-Laplace

“El calor desprendido en la formación de una sustancia es igual al absorbido en su descomposición”.

Esquemáticamente, si llamamos ΔH_1 al calor correspondiente al proceso:



Del mismo modo, llamando ΔH_2 al calor para:



Resulta, según la ley enunciada:

$$\Delta H_1 = -\Delta H_2$$

Ley de Hess

El calor desarrollado en una determinada reacción es igual a la suma de los calores correspondientes a las etapas en que tal proceso pueda descomponerse. Así, si llamamos ΔH_1 ΔH_2 ΔH_3 a los calores correspondientes a los procesos:

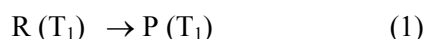


$$\text{Resulta: } \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

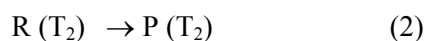
Ya que la tercera reacción puede considerarse descompuesta en dos etapas representadas por las dos primeras.

1.5. Influencia de la temperatura sobre el calor de reacción: Ecuación de Kirchhoff

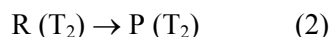
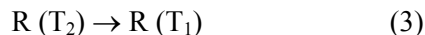
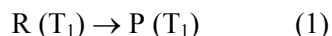
Supongamos conocido el calor (ΔH_1) a la temperatura T_1 para una determinada reacción



Deseamos conocer el calor (ΔH_2) para la misma reacción a la temperatura T_2 :



Para ello sumamos:



Los procesos (3) y (4) corresponden a simples cambios de temperatura para los reactivos y los productos, por tanto, los correspondientes cambios de entalpía se calculan como el producto de la capacidad calorífica C_p por el incremento de temperatura. Aplicando la ley de Hess se obtiene:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_1 + C_p^R (T_1 - T_2) + C_p^P (T_2 - T_1) = \Delta H_1 + (C_p^P - C_p^R)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (1.13)$$

La anterior expresión, llamada ecuación de Kirchhoff, relaciona ΔH con la temperatura para una reacción determinada. La ecuación se ha deducido con la condición implícita de que ΔC_p no depende de la temperatura. Una forma más general de esta ecuación es:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int \Delta C_p dT$$

1.6. Cambios de entropía en la reacción química

En el epígrafe 1.1. aplicamos el primer principio de la termodinámica a la reacción química. De igual forma puede también aplicarse el segundo, definiendo la variación de entropía de reacción:

$$\Delta S = S_p - S_R$$

El incremento de entropía se relaciona con la temperatura, pues si se conoce ΔS_1 para la temperatura T_1 y quiere conocerse ΔS_2 para T_2 , el cálculo se realiza sumando los mismos procesos del epígrafe 1.4:

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = \Delta S_1 + C_p^R \ln(T_1/T_2) + C_p^P \ln(T_2/T_1) = \Delta S_1 + (C_p^P - C_p^R) \ln(T_2/T_1)$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta C_p \ln(T_2/T_1) \quad (1.14)$$

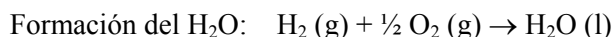
Ecuación análoga a la de Kirchhoff

1.7. Calor de formación

Se ha señalado, anteriormente, que las leyes termoquímicas son totalmente generales, lo cual nos exige de realizar un tratamiento particularizado de los distintos tipos de calores

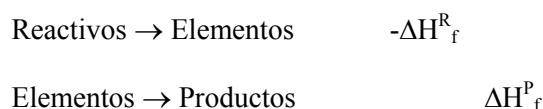
de reacción, por lo que nos limitaremos a destacar aquí algunos casos particulares que presentan características peculiares.

Se llama calor de formación al desarrollado en la obtención de una sustancia a partir de sus elementos constitutivos, encontrándose éstos en su estado normal, que es aquél en que son estables a la presión de una atmósfera. Como ejemplos pueden citarse los correspondientes a los siguientes procesos:



De acuerdo con la anterior definición, los calores de formación de los elementos en su estado normal son iguales a cero. Las funciones termodinámicas a una atmósfera se indican con el superíndice ⁰. Así, por ejemplo $\Delta H_{f, 298}^0$ representa el calor de formación a una atmósfera y 25 °C (298 K)

Los calores de formación para un gran número de sustancias están tabulados y pueden utilizarse para calcular el calor de cualquier reacción, ya que el proceso global puede descomponerse en dos etapas: En la primera, los reactivos se descomponen en sus elementos y, en la segunda, éstos reaccionan para formar los productos:



La suma de estas dos reacciones da:



Por la ley de Hess:

$$\Delta H = \Delta H_f^P - \Delta H_f^R$$

1.8. Calor de combustión

Es el correspondiente a la combinación de una sustancia con oxígeno. Las reacciones de formación del CO₂ y H₂O citadas anteriormente son, respectivamente, la combustión del carbono y del hidrógeno. Los calores de combustión tienen interés porque pueden medirse experimentalmente, con relativa facilidad, utilizando una bomba calorimétrica.

EJEMPLO 1.2.

A partir de los siguientes datos a 25°C:

Entalpía de formación de C₂H₅OH (l): -66 kcal mol⁻¹

Entalpía de formación de H₂O (l): -68 kcal mol⁻¹

Entalpía de combustión de C (s): $-94 \text{ kcal mol}^{-1}$

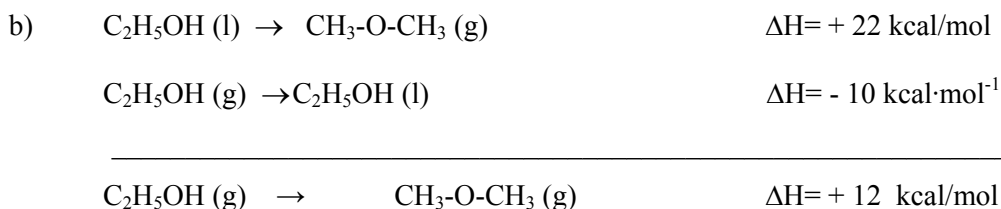
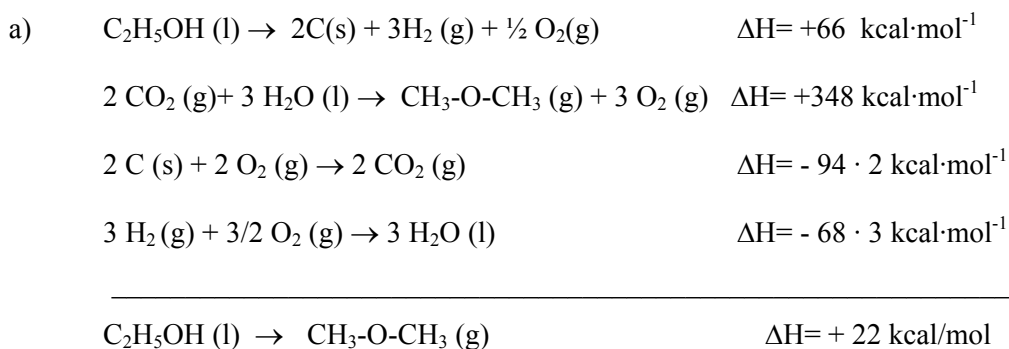
Entalpía de combustión de $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (g): $-348 \text{ kcal mol}^{-1}$

Entalpía de vaporización de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 10 kcal mol^{-1}

Calcular: a) El calor a presión constante a 25°C para la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (g). b) Idem para $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (g). c) El calor en recipiente cerrado a 25°C para la última reacción

Solución

Aplicando la ley de Hess, resulta:

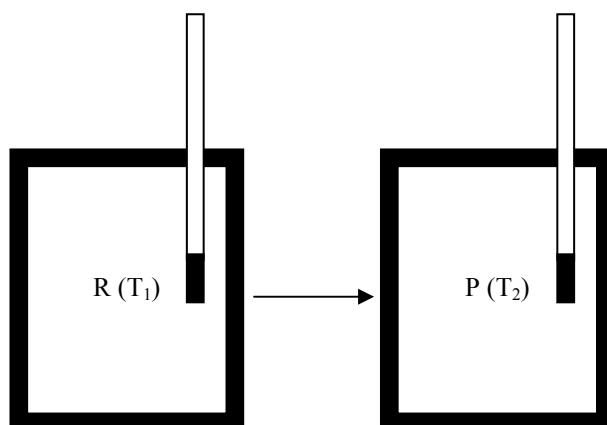


c) Aplicando la ecuación 1.12 resulta:

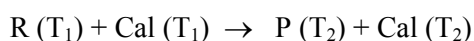
$$+12 - 0 \cdot 0.002 \cdot 298 = \Delta U = +12 \text{ kcal/mol}$$

1.9. Determinación experimental de los calores de reacción

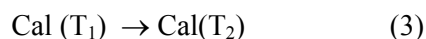
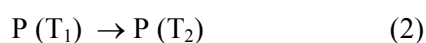
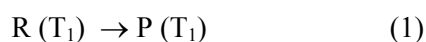
Se utiliza un calorímetro que es un recipiente cerrado, adiabático y de paredes rígidas provisto de un termómetro (Figura 1.1). En su interior se colocan los reactivos en cantidades conocidas y se produce la reacción. Como consecuencia de ésta se absorbe o desprende una cierta cantidad de calor, que por haber tenido lugar a volumen constante, corresponde a un incremento de energía interna (ΔU). Como el recipiente está aislado térmicamente, el calor desarrollado no puede transmitirse al exterior y se emplea en variar la temperatura del sistema.

**Figura 1.1.**

El proceso global (Cal = Calorímetro) es:



Podemos considerarlo descompuesto en:



Como el sistema está aislado, el incremento total de energía interna debe ser igual a cero, y por tanto:

$$0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = \Delta U + C_v^P (T_2 - T_1) + C_{\text{Cal}} (T_2 - T_1) = \Delta U_{\text{Reac}} + (C_{\text{Cal}} + C_v^P)(T_2 - T_1)$$

$$0 = \Delta U_{\text{Reac}} + C \Delta T \quad (1.15)$$

C es la capacidad calorífica total del sistema, igual a la del calorímetro (C_{Cal}) más la suma de las capacidades caloríficas a volumen constante de los componentes del sistema en el estado final

$$\Delta \bar{U} = \Delta U/n = - C \Delta T/n \quad (1.16)$$

$$\Delta \bar{H} = - C \Delta T/n + (\Delta n)RT \quad (1.17)$$

EJEMPLO 1.3.

Dada la reacción $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ y los datos de la tabla adjunta, calcular: a) El calor desarrollado al reaccionar 8.27 g de “A” en un recipiente cerrado a 25°C. b) El calor desarrollado al reaccionar 8.27 g de “A” en un recipiente abierto a 90°C. c) La temperatura final del sistema en el caso a). Capacidad calorífica del recipiente: 125.7 calK⁻¹

Compuesto	ΔH_{298}^0 (kcal mol ⁻¹)	C_p (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	Masa molecular
A	12.2	9.23	68.2
B	17.8	5.02	40.2
C	20.1	7.18	28.0

Solución

- a) A partir de las entalpías de formación se tiene:

$$\Delta H_{298} = 17.8 + 20.1 - 12.2 = 25.7 \text{ kcal mol}^{-1} = 25700 \text{ cal mol}^{-1}$$

Aplicando la ecuación 1.12 y teniendo en cuenta el número de moles resulta:

$$\Delta U_{298} = [25700 - (1) \cdot 2 \cdot 298] \cdot (8.27/68.2) = 3044 \text{ cal}$$

- b) Aplicando la ecuación de Kirchoff resulta:

$$\Delta C_p = 5.02 + 7.18 - 9.23 = 2.97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{363} = [25700 + 2.97 (90 - 25)] \cdot (8.27/68.2) = 3140 \text{ cal}$$

- c) La capacidad calorífica total del sistema (recipiente más contenido) vale:

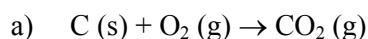
$$C = 125.7 + (3.02 + 5.18) \cdot (8.27/68.2) = 126.7 \text{ cal K}^{-1}$$

Utilizando la ecuación 1.17:

$$25700 = -126.7 \cdot (T_f - 25) / (8.27/68.2) + 1 \cdot 2 \cdot 298 \quad T_f = 0.97 \text{ } ^\circ\text{C}$$

EJEMPLO 1.4.

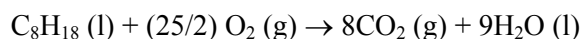
En una bomba calorimétrica se realizan los siguientes experimentos: Experimento n° 1: Se quema carbono a 25°C. Experimento n° 2: Se quema un hidrocarburo saturado líquido de masa molecular 114g/mol en las mismas condiciones. Datos: ΔH_{f298K} (cal/mol) para el CO₂, H₂O(l) e hidrocarburo, -94051, -68317 y -60193, respectivamente; $m_{\text{carbono}} = 0.5112 \text{ g}$; $\Delta T_{\text{carbono}} = 1.23^\circ\text{C}$; $\Delta T_{\text{hidrocarburo}} = 1.213^\circ\text{C}$. Calcular: a) La capacidad calorífica de la bomba. b) La entalpía molar de combustión del hidrocarburo. c) La masa de hidrocarburo quemada en dicha experiencia

Solución:

Aplicando la ecuación (1.6) resulta:

$$-94051 = -C \cdot 1.23 / (0.5112/12) + 0 \cdot 2 \cdot 298 \quad C = 3257 \text{ cal K}^{-1}$$

a) C_nH_{2n+2} $M = 12n + 2n + 2 = 114$ $n=8$



A partir de las entalpías de formación se tiene:

$$\Delta H = (-94051) \cdot 8 + (-68317) \cdot 9 - (-60193) = -1307 \text{ kcal mol}^{-1} = -1307000 \text{ cal mol}^{-1}$$

c) Aplicando la ecuación 1.17 resulta:

$$-1307000 = - (3257 \cdot 1.213 / (m/114)) + (-4.5) \cdot 2 \cdot 298 \quad m = 0.350 \text{ g}$$

1.10. Calores de disolución

Son los calores correspondientes a los procesos en que una sustancia sólida, líquida o gaseosa llamada *soluto* se disuelve en otra generalmente líquida llamada *disolvente*. Cabe distinguir tres tipos:

Calor de disolución integral

Es el calor desarrollado cuando un mol de soluto se mezcla con n moles de disolvente. La variación de ΔH (Calor integral de disolución) con n suele presentar un perfil semejante al representado en la figura 1.2.

Se observa que para valores bajos de n, ΔH aumenta linealmente. La gráfica se curva para valores de n mayores y se hace horizontal cuando n es ya muy grande, ya que en este caso, la disolución está tan diluida que la adición de más disolvente no produce efecto calorífico.

Calor de disolución a dilución infinita

Es el calor correspondiente a la disolución de un mol de soluto en una gran cantidad de disolvente. En la figura vendría dado por ΔH_{inf}

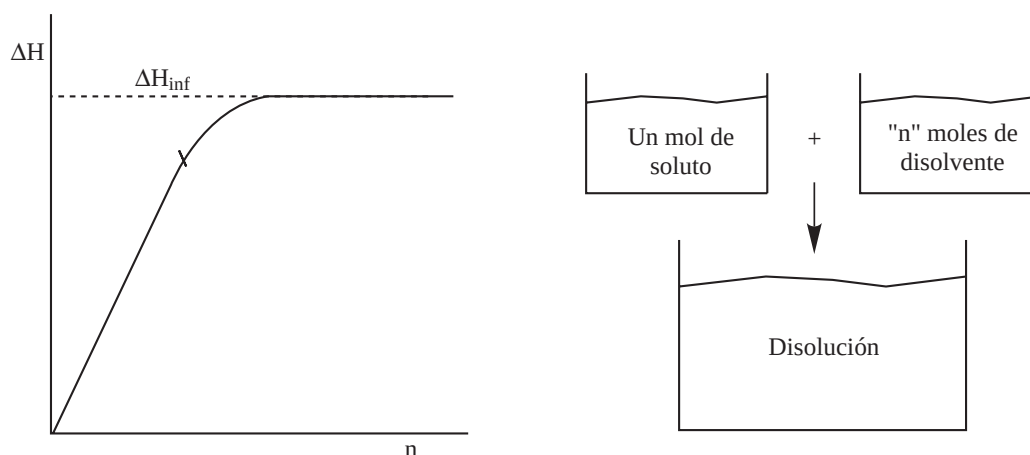


Figura 1.2

Calor de disolución diferencial

Matemáticamente se define como:

$$\Delta H_{\text{dif}} = (d\Delta H/dn_s)n_d$$

Físicamente es igual al calor correspondiente a la adición de un mol de soluto a una cantidad de disolución suficientemente grande como para que su composición no varíe apreciablemente

1 mol soluto + [n_D mol disolvente + n_S mol de soluto] → [n_D mol disolvente + (n_S+1) mol soluto]

$$(n_D + n_S \gg 1)$$

La relación de ΔH con n puede expresarse empíricamente como:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{inf}} \cdot n/(n + a) \quad (1.18)$$

Se comprueba que esta ecuación reproduce la forma de la gráfica, ya que, para valores pequeños de n queda:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{inf}} \cdot n/a = b \cdot n \quad (\text{Corresponde al tramo lineal ascendente})$$

Para valores grandes de n resulta

$$\Delta H = \Delta H_{\text{inf}} \cdot n/n = \Delta H_{\text{inf}} \quad (\text{Corresponde al tramo horizontal})$$

Si se dispone de una tabla de valores de ΔH frente a n , puede comprobarse el seguimiento de la ecuación 1.18 representando ΔH frente a n , con lo que debe obtenerse una gráfica análoga a la de la figura 1.2.

Como en general se tiende a obtener representaciones rectilíneas, la ecuación 1.18 puede escribirse en la forma

$$n/\Delta H = a/\Delta H_{\text{inf}} + n/\Delta H_{\text{inf}} \quad (1.19)$$

De modo que, representando $n/\Delta H$ frente a n debe obtenerse una recta, tal que los parámetros de su ecuación nos permiten calcular ΔH_{inf} y a .

EJEMPLO 1.5.

La tabla muestra el calor desarrollado (ΔH) al disolver 1 mol de A en n moles de agua. A partir de ella obtener o calcular: a) La ecuación que relaciona ΔH con n . b) El calor de disolución integral al preparar una disolución 1 molar. c) El calor de disolución a dilución infinita. d) El calor desarrollado al añadir 10 moles de agua a la disolución del apartado b)

ΔH (cal)	2182	3909	5310	6468	7442	8273	8990
n (moles de agua)	10	20	30	40	50	60	70

Solución:

a) Puede comprobarse que la gráfica de ΔH frente a n es análoga al tramo ascendente de la figura 1.2, sin llegar a alcanzar ΔH_{inf} . Para aplicar la representación basada en la ecuación 1.19 debe calcularse $n/\Delta H$:

$n/\Delta H$	0.00458	0.00512	0.00565	0.00618	0.00672	0.00725	0.00779
--------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

La gráfica de $n/\Delta H$ (representado por Y) frente a n da una recta como se observa en la figura 1.3

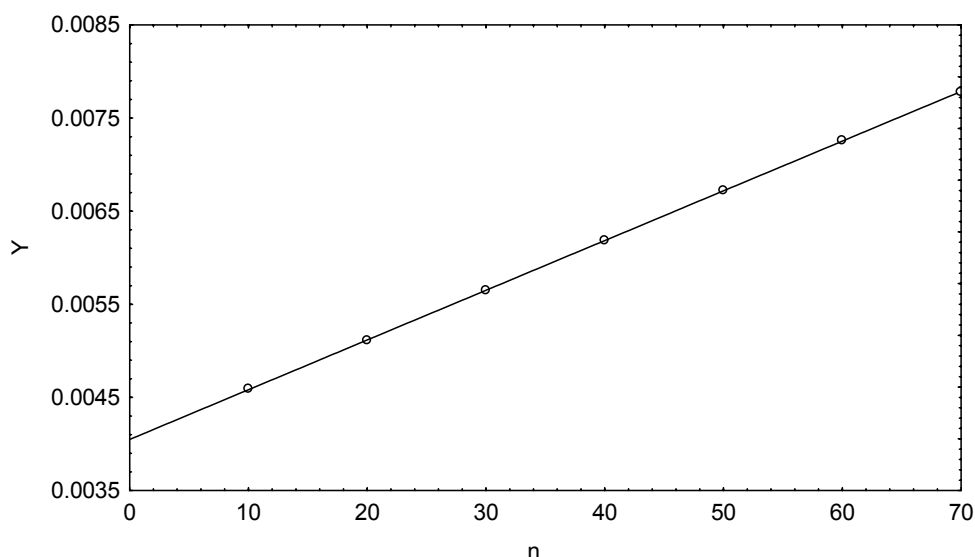


Figura 1.3.

Cuya ecuación se obtiene a partir de los puntos extremos:

$$(n/\Delta H - 0.00458)/(n-10) = (0.00779-0.00458)/(70-10)$$

Que se transforma en:

$$n/\Delta H = 0.00405 + 5.35 \cdot 10^{-5} \cdot n \quad (1.20)$$

Comparando las ecuaciones 1.19 y 1.20 resulta:

$$0.00405 = a/\Delta H_{\text{inf}} \quad 5.35 \cdot 10^{-5} = 1/\Delta H_{\text{inf}}$$

De donde se obtiene:

$$\Delta H_{\text{inf}} = 18692 \text{ cal} \quad a = 75.7 \text{ moles}$$

Y la ecuación toma la forma:

$$\Delta H = (18692 \cdot n)/(n + 75.7) \quad (1.21)$$

b) La disolución 1 molar se obtiene disolviendo 1 mol de A en 1000 g de agua. Aplicando la ecuación 1.21, y teniendo en cuenta que 1000 g de agua equivalen a $1000/18 = 55.5$ moles, resulta:

$$\Delta H_{1\text{molar}} = (18692 \cdot 55.5)/(55.5 + 75.7) = 7907 \text{ cal}$$

c) El calor de disolución a dilución infinita se obtuvo a partir de la pendiente de la recta:

$$\Delta H_{\text{inf}} = 18692 \text{ cal}$$

d) Al añadir 10 moles de agua a la disolución b), tendremos un mol de A disuelto en 65.5 moles de agua. Utilizando la ecuación 1.21 se tiene:

$$\Delta H' = (18692 \cdot 65.5)/(65.5 + 75.7) = 8671 \text{ cal}$$

Por la Ley de Hess:

$$\Delta H_d = 8671 - 7907 = 764 \text{ cal}$$

Relación del calor de disolución con la composición de la disolución obtenida

Puede relacionarse a través de las fracciones molares de los componentes:

Se llama fracción molar (X) de un componente al cociente entre el número de moles de dicho componente y el número total de moles. Para una disolución que contenga sólo el disolvente y un soluto, se tiene:

$$X_S = n_S/(n_S + n_D) \quad X_D = n_D/(n_S + n_D)$$

Es evidente que:

$$X_S + X_D = 1$$

Cuando uno de los componentes está puro su fracción molar vale 1 y la del otro componente vale cero.

EJEMPLO 1.6.

Las sustancias M y N forman disoluciones cuyas entalpías se ajustan a la ecuación: $H = 320 + 780 X_M - 370 X_M^2$ (H = Entalpía en cal/mol de mezcla; X_M = Fracción molar de M). Calcular: a) Las entalpías molares de los componentes puros. b) El calor desarrollado al disolver 2 moles de M en 3 moles de N. c) El calor desarrollado al añadir 1 mol de M a la anterior disolución.

Solución:

- a) Cuando el componente M se encuentra puro, se tiene: $X_M = 1$, por tanto:

$$H^*_{\text{M}} = 320 + 780 \cdot 1 - 370 \cdot 1^2 = 730 \text{ cal mol}^{-1}$$

Cuando el componente N está puro, $X_M = 0$, por tanto:

$$H^*_{\text{N}} = 320 + 780 \cdot 0 - 370 \cdot 0^2 = 320 \text{ cal mol}^{-1}$$

El símbolo * indica “componente puro”

- b) $2M + 3N \rightarrow \text{Dis}$

$$Q = \Delta H = H_{\text{Final}} - H_{\text{Inicial}} = [320 + 780 \cdot 2/5 - 370 \cdot (2/5)^2] \cdot 5 - (2 \cdot 730 + 3 \cdot 320) = 2864 - 2420 = 444 \text{ cal}$$

- c) $\text{Dis} + M \rightarrow \text{Dis}'$

$$Q' = \Delta H' = H'_{\text{Final}} - H'_{\text{Inicial}} = [320 + 780 \cdot 3/6 - 370 \cdot (3/6)^2] \cdot 6 - (2864 + 730) = 111 \text{ cal}$$

1.11. Problemas

■ 1.1.

La tabla contiene información referente al proceso $A(s) + B(l) \rightarrow 2 C(l) + D(g)$. Calcular Q , W , ΔU , ΔH para la reacción cuando 0.0316 moles de A y 0.8714 moles de B se colocaron a 25°C : a) En un recipiente cerrado de paredes rígidas. b) En un recipiente cerrado provisto de un émbolo que mantiene la presión constante.

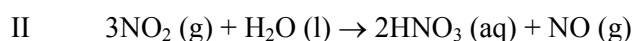
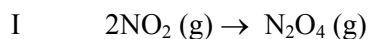
	A(s)	B(l)	C(l)	D(g)
$\Delta H^\circ_{298}(\text{J mol}^{-1})$	-14600	-21800	-16200	-18500

Resp.:

	Q (J)	W (J)	ΔU° (J)	ΔH° (J)
a)	-537	0	-537	-458
b)	-458	79	-537	-458

■ 1.2.

Las entalpías estandar de formación son de gran utilidad ya que pueden utilizarse para calcular ΔH de diferentes reacciones de interés en química, biología, industria, etc. A partir de los datos de la tabla adjunta obtenidos a 298K y 1 atm, calcular: a) ΔH y ΔS de los siguientes procesos a 298K y 1 atm. b) ΔH y ΔS a 1 atm y 320K.



	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{HNO}_3(\text{aq})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H_f(\text{kJ mol}^{-1})$	33.18	9.16	-207.4	90.3	-285.8
$S(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	240.1	304.3	146.4	210.8	69.9
$C_p(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	37.2	77.3	86.6	29.8	75.3

Resp.:

Proceso	$\Delta H_{298}(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_{298}(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_{320}(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_{320}(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$
I	-57.2	-176	-57.1	-175.8
II	-138.24	-286.6	-137.89	-285.5

■ 1.3.

Dada la reacción $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ y los datos de la tabla, válidos a 25 °C y 1 atm, calcular: a) El calor desarrollado al reaccionar 4.18 g de A en un recipiente abierto a 25 °C. b) El calor desarrollado al reaccionar 4.18 g de A en un recipiente cerrado a 90 °C. c) La temperatura final del sistema en este último caso. Capacidad calorífica del calorímetro: 125.7 cal K⁻¹

	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	C_p (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	Masa molecular
A (g)	12.2	9.23	68.2
B (g)	17.8	5.02	40.2
C (g)	20.1	7.18	28.0

Resp.: a) 1575 cal. b) 1542 cal. c) 77.8 °C

■ 1.4.

Dada la reacción $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ y los datos de la tabla, válidos a 25°C y 1 atm, razonar: a) El calor de reacción será mayor en recipiente abierto o cerrado. b) Influencia de un aumento de temperatura sobre el calor de reacción.

	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	S (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_p (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)
A (g)	12.2	7.31	9.23
B (g)	17.8	5.48	5.02
C (g)	20.1	5.21	7.18

Resp.: a) Q (Rec. Abierto) > Q (Rec. Cerrado). b) Al aumentar T aumenta ΔH

■ 1.5.

Para una sustancia A, cuya temperatura normal de ebullición es de 80°C, se conocen los datos de la tabla a la presión de 1 atm. Rellenar las casillas vacías

Proceso	ΔH (cal mol ⁻¹)	ΔS (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)
A (l, 60°C) $\rightarrow$ A (l, 80°C)	320	
A (l, 80°C) $\rightarrow$ A (g, 80°C)		20
A (g, 80°C $\rightarrow$ A (g, 100°C)		0.55
A (l, 110°C) $\rightarrow$ A (g, 110°C)		

Resp.:

Proceso	ΔH (cal mol ⁻¹)	ΔS (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)
A (l, 60°C) → A (l, 80°C)	320	0.93
A (l, 80°C) → A (g, 80°C)	7060	20
A (g, 80°C) → A (g, 100°C)	200	0.55
A (l, 110°C) → A (g, 110°C)	6879	19.5

■ 1.6.

A partir de los datos de la tabla, válidos a 25 °C, calcular: a) La entalpía molar de combustión del metano a 65 °C. b) El calor desarrollado al reaccionar a 25°C 0.396 g de CO₂ con 0.644 g de CaO (M_{Ca}=40) en un recipiente cerrado. c) La temperatura final del sistema en el caso anterior (C_{CAL}=163 J K⁻¹)

	H ₂ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)	CH ₄ (g)	CaO (s)	CaCO ₃ (s)
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	0	0	-393.51	-285.83	-241.81	-74.8	-635.09	-1206.9
C _p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28.82	29.35	37.11	75.29	33.58	35.31	42.8	81.9

Resp.: a) -886600 Jmol⁻¹. b) -1582 J. c) 34.6 °C

■ 1.7.

Un sistema calorimétrico conteniendo 3.437 g de A (M_A = 86 g mol⁻¹) disuelto en un exceso de B se calentó desde 22.71 °C hasta 25 °C, para lo cual se le suministraron 710 julios. A continuación se hizo actuar un catalizador, con lo que se produjo la reacción A + B → D, y la temperatura descendió hasta 21.71 °C. Finalmente se suministraron 825 julios, con lo que la temperatura varió hasta 24.32 °C. Calcular: a) La capacidad calorífica total del sistema en los estados inicial y final. b) El calor desarrollado en la reacción por mol de A a 25 °C, indicando si se expresa como ΔH o ΔU , y si se ha absorbido o desprendido. c) Idem a 50 °C.

Resp.: a) C₁ = 310 J K⁻¹ C_F = 316 J K⁻¹. b) $\Delta U_{298} = \Delta H_{298} = 26022$ J mol⁻¹. c) $\Delta U_{323} = \Delta H_{323} = 29839$ J mol⁻¹ Calores absorbidos

■ 1.8.

Se colocaron en un calorímetro 2.680 g de A (Masa molecular 97) junto con un exceso de B y se produjo la reacción 2A + B → C, para la cual $\Delta H = -16200$ J mol⁻¹. La variación de temperatura fue de 0.943 °C. A continuación se añadió un exceso de D con lo que tuvo lugar el proceso C + D → F, con una variación de temperatura de -1.238 °C. Ambos procesos se producen en disolución. Suponiendo despreciables las capacidades caloríficas de los productos calcular: a) La capacidad calorífica del calorímetro. b) El calor correspondiente a la segunda reacción. c) Expresar este resultado como ΔH o ΔU justificando la elección.

Resp.: a) 237 J K^{-1} . b) 21268 J mol^{-1} . c) Es indiferente expresarlo como ΔH o ΔU .

■ 1.9.

Se quemaron 120 mg del compuesto orgánico sólido $C_n H_{n-2}$ ($M = 128 \text{ g/mol}$) a 298 K en una bomba calorimétrica a volumen constante. La temperatura se elevó 3.05 K. Calcular: a) La entalpía molar de combustión del compuesto orgánico. b) La capacidad calorífica del calorímetro. c) Si se queman 100 mg de fenol sólido (C_6H_5OH) en el mismo calorímetro manteniendo las mismas condiciones ¿Cuánto aumentará la temperatura? Datos: Calores de formación a 25 °C y 1 atm para compuesto orgánico (s), H_2O (l) y CO_2 (g) 78.53, -285.83 y -393.51 respectivamente. Calor de combustión del fenol -3054. Todos los valores expresados en kJ mol^{-1}

Resp.: a) $-5157 \text{ kJ mol}^{-1}$. b) 1.584 kJ K^{-1} . c) 2.05 K

■ 1.10.

El calor desarrollado a 25 °C al obtener disoluciones del soluto S ($M=128\text{g/mol}$) en el disolvente D viene dado por $\Delta H=17300m - 631 m^2$, donde ΔH se expresa en julios por mol de S y m es la molalidad de la disolución obtenida. El calor específico de dicha disolución vale $c = 0.683 + 0.087m$, expresado en $\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Calcular: a) El calor desarrollado al disolver 0.3 moles de “S” en 1000g de “D” a 25 °C. b) La temperatura final de la disolución. c) El calor desarrollado al añadir 500g de “D” a la disolución del apartado a).

Resp.: a) 1540 J. b) 22.9 °C. c) -510 J

■ 1.11.

El calor desarrollado al disolver un mol de A en n moles de B viene dado por la ecuación: $\Delta H (\text{cal}) = 1200 n/(n+57)$. Calcular: a) El calor desarrollado al disolver 2 moles de A en 7 moles de B. b) Idem para un mol de A en una gran cantidad de B. c) Idem cuando se añade una gran cantidad de B a la disolución del apartado a).

Resp.: a) 139 cal. b) 1200 cal. c) 2261 cal