

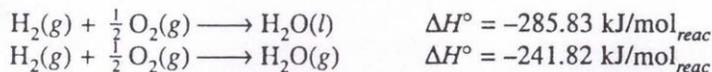
## 7A.1 LEY DE HESS

La entalpía de un sistema es una función de estado. En consecuencia, el valor de  $\Delta H$  en una reacción no depende del camino seguido para pasar de uno de los estados al otro.

German Henri Hess, profesor de química en la Universidad y Escuela de Artillería de San Petersburgo, Rusia, llegó a la misma conclusión, en 1840, basándose en experimentos, y propuso una regla general llamada **ley de Hess**, que dice que la entalpía de una reacción,  $\Delta H$ , es igual, independientemente de si la reacción se efectúa en una o en varias etapas. Así, como vimos, se puede calcular la entalpía de reacción sumando las entalpías de varios pasos hipotéticos en los que se puede descomponer la reacción.

### Ejercicio 7A.1

El calor desprendido cuando se forma el agua a partir de sus elementos, bajo condiciones de estado estándar, para terminar en sus estados líquido y gaseoso, es el siguiente:

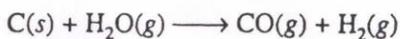


Use esos datos y la ley de Hess para calcular  $\Delta H^\circ$  de la siguiente reacción:

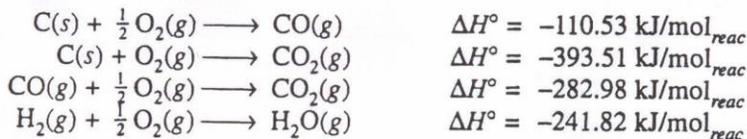


### Ejercicio 7A.2

Antes de tender los gasoductos para repartir el gas natural, en los pueblos y ciudades habían plantas que producían un combustible llamado "gas casero", haciendo pasar vapor sobre carbón incandescente:



Calcule  $\Delta H^\circ$  a partir de los siguientes datos:



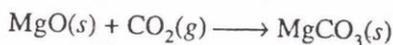
### Ejercicio 7A.3

¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe una reacción para la cual  $\Delta H^\circ$  es igual a la entalpía de formación del compuesto,  $\Delta H_f^\circ$ ?

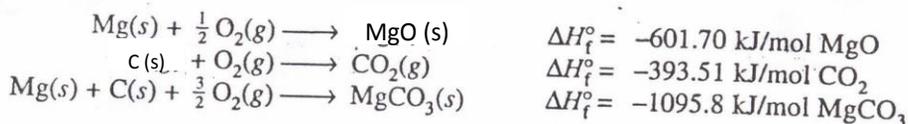
- $\text{Mg}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO}(\text{s})$
- $\text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgCO}_3(\text{g})$
- $\text{Mg}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgCO}_3(\text{g})$
- $\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO}(\text{s})$

### Ejercicio 7A.4

Aplique la ley de Hess para calcular  $\Delta H^\circ$  de la reacción



a partir de los siguientes datos de entalpía de formación:



Calcula la entalpía de formación del HCl (g) a 1450 K y 1 bar de presión, si sabes que  $\Delta H_f^\circ [\text{HCl (g)}] = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 298.15 K, y:

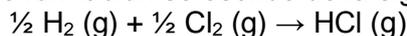
$$C_p [\text{H}_2 (\text{g})] / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 29.064 - 0.8363 \times 10^{-3} T/\text{K} + 20.111 \times 10^{-7} T^2/\text{K}^2$$

$$C_p [\text{Cl}_2 (\text{g})] / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 31.695 + 10.143 \times 10^{-3} T/\text{K} - 40.373 \times 10^{-7} T^2/\text{K}^2$$

$$C_p [\text{HCl (g)}] / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 28.165 + 1.809 \times 10^{-3} T/\text{K} + 15.464 \times 10^{-7} T^2/\text{K}^2$$

Solución:

Por definición, la reacción de formación se escribe de la siguiente forma:



$$\Delta H_{f,1450K}^\circ = \Delta H_{f,298.15K}^\circ + \int_{298.15}^{1450} \Delta C_p^\circ(T) dT$$

Antes de integrar, calculamos  $\Delta C_p^\circ(T)$ :

$$\Delta C_p^\circ = \sum v_i \Delta C_p^\circ(\text{productos}) - \sum v_j \Delta C_p^\circ(\text{reactivos})$$

En donde v es el coeficiente estequiométrico correspondiente a los productos y a los reactivos.

$$\Delta C_p^\circ(T) = \left[ \begin{array}{l} 28.165 + 1.809 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 15.464 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \\ -\frac{1}{2} \left( 29.064 - 0.8363 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 20.111 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \\ -\frac{1}{2} \left( 31.695 + 10.143 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 40.373 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \end{array} \right] \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p^\circ(T) = \left[ -2.215 - 2.844 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 25.595 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right] \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,1450K}^\circ = \Delta H_{f,298.15K}^\circ + \int_{298.15}^{1450} \Delta C_p^\circ(T) dT$$

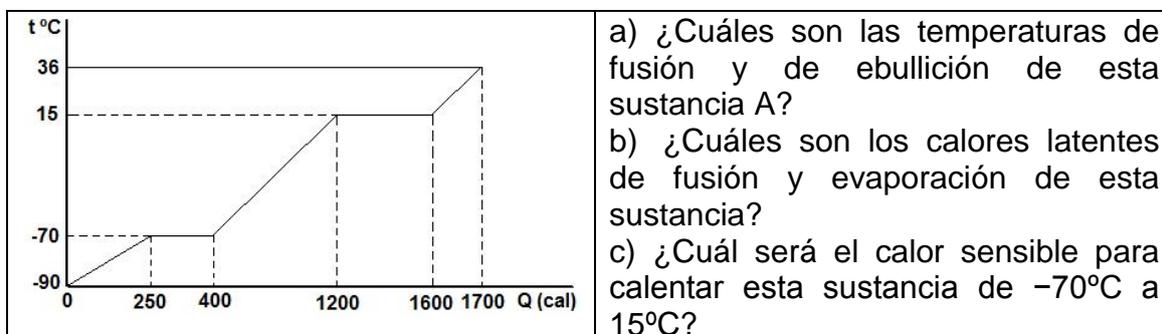
$$\Delta H_{f,1450K}^\circ = -92.3 \text{ kJmol}^{-1} + \int_{298.15}^{1450} \left[ -2.215 - 2.844 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 25.595 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right] dT \left[ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \right]$$

$$\Delta H_{f,1450K}^\circ = -92.3 \text{ kJmol}^{-1} + \left[ -2.215(1450 - 298.15) - \frac{2.844 \times 10^{-3}}{2} ((1450)^2 - (298.15)^2) + \frac{25.595 \times 10^{-7}}{3} ((1450)^3 - (298.15)^3) \right] \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,1450K}^\circ = -92.3 \text{ kJmol}^{-1} - [2836.33] \text{ Jmol}^{-1} = -92.3 \text{ kJmol}^{-1} - 2.836 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta H_{f,1450K}^\circ = -95.1 \text{ kJmol}^{-1}}$$

1º El siguiente diagrama  $t^{\circ}\text{C}$  vs  $Q$  suministrado (cal) es mostrado a continuación para una muestra de 10 g de cierta sustancia A, la cual se encuentra en estado gaseoso a  $36^{\circ}\text{C}$ . Con base en él, contesta las siguientes preguntas:



2º Para la reacción:  $\text{C (grafito)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$  determinar la energía transferida en forma de calor de esta reacción a presión constante y la energía transferida en forma de calor a volumen constante a temperatura de  $125^{\circ}\text{C}$  utilizando los datos de la siguiente tabla a condiciones estándar:

| Compuesto:               | $C_{pm} / (\text{J/mol K})$ | $\Delta H_f^{\circ} / (\text{kJ/mol})$ |
|--------------------------|-----------------------------|--|
| C (grafito)              | 8.53                        | 0                                      |
| $\text{H}_2\text{O (g)}$ | 33.58                       | -241.82                                |
| $\text{CO (g)}$          | 29.12                       | -110.5                                 |
| $\text{H}_2 \text{ (g)}$ | 28.82                       | 0                                      |

3º ¿Bajo qué condiciones son idénticas  $\Delta H$  y  $\Delta U$  para una reacción química que implica a gases, líquidos o sólidos?

4º ¿Por qué es válido sumar los cambios de entalpía de cualquier secuencia de reacciones químicas para obtener el cambio de entalpía de una reacción química que se puede representar por la suma de unas ecuaciones químicas individuales?

5º Imagina que deseas medir la energía transferida en forma de calor de disolución del  $\text{NaCl}$  en agua. ¿Eligirías una técnica calorimétrica a presión o a volumen constante? ¿Por qué?