



## EJERCICIO PRÁCTICO. SEGUNDA PARTE: QUÍMICA

Q2B.- Los calores de combustión del carbono, hidrógeno y metano a 25 °C y 1 atm de presión son respectivamente, -94,1, -68,3, y -212,8 kcal/mol. Los calores específicos molares a presión constante varían con la temperatura según las ecuaciones:

$$c_p(\text{C}) = 4,03 + 1,14 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

$$c_p(\text{H}_2) = 6,52 + 0,78 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

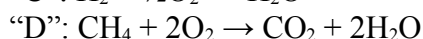
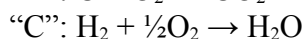
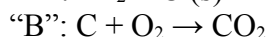
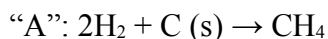
$$c_p(\text{CH}_4) = 5,65 + 11,44 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

Se pide el calor de formación del metano a presión constante y a volumen constante a 1000 °C

*Comentario: en el fichero escaneado recibido (no dispongo del original para volver a escanear) sí están los signos menos de las potencias, aunque casi imperceptibles*

*Resuelto por sleepylavoisier en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4233#p18296>*

Planteamos la reacción de formación del metano y las reacciones de combustión



Utilizando la ley de Hess podemos plantear

$$D = -A + B + 2C$$

$$\Delta H(D) = -\Delta H(A) + \Delta H(B) + 2\Delta H(C) \rightarrow \Delta H(A) = -\Delta H(D) + \Delta H(B) + 2\Delta H(C)$$

No sumamos sin más, porque tenemos valores a 25 °C (298 K) y se nos pide a 1000 °C (1273 K)

$$\text{Como por definición } c_p = \frac{dQ_p}{dT} \Rightarrow \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p \Rightarrow \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

Donde  $T_1 = 298 \text{ K}$  y  $T_2 = 1273 \text{ K}$

Para calcular la variación de entalpía a 298 K, usamos los datos

$$\Delta H_f(\text{CH}_4) \text{ a } 25^\circ\text{C} = -(-212,8) + (-94,1) + 2 \cdot (-68,3) = -17,9 \text{ kcal/mol} = -74,822 \text{ kJ/mol}$$

> Validando en [https://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas\\_de\\_entalp%C3%ADas\\_de\\_formaci%C3%B3n\\_de\\_compuestos](https://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tablas_de_entalp%C3%ADas_de_formaci%C3%B3n_de_compuestos) el valor es -74.87 kJ/mol

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas> valores en torno a -74 kJ/mol

Para calcular  $\Delta c_p$  asociado a la formación del metano

$$\Delta c_p = c_p(\text{productos}) - c_p(\text{reactivos}) = c_p(\text{CH}_4) - 2 \cdot c_p(\text{H}_2) - c_p(\text{C})$$

$$\Delta c_p = 5,65 + 11,44 \cdot 10^{-3} T - 2(6,52 + 0,78 \cdot 10^{-3} T) - (4,03 + 1,14 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta c_p = -11,42 + 8,74 \cdot 10^{-3} T$$

Calculamos el término asociado a la integral

$$\int_{298}^{1273} (-11,42 + 8,74 \cdot 10^{-3} T) dT = -11,42 \cdot (1273 - 298) + 8,74 \cdot 10^{-3} \frac{(1273^2 - 298^2)}{2}$$

$$-4440,86175 \text{ cal/mol}$$

Combinando ambos y expresando resultado con tres cifras significativas

$$\Delta H_f(\text{CH}_4) \text{ a } 1000^\circ\text{C} = -17900 - 4440,86175 = -22,3 \text{ kcal/mol}$$

Enunciado pide también calor a volumen constante

La manera más simple es calcular  $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$  para 1000 °C

$$\Delta U_f(\text{CH}_4) \text{ a } 1000^\circ\text{C} = -22340,86175 - (-1) \cdot 1,987 \cdot 1273 = -19811,41075 = -19,8 \text{ kcal/mol}$$



Si usamos definición  $c_v = \frac{dQ_v}{dT} \Rightarrow \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta c_v \Rightarrow \Delta U_{T_2} - \Delta U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_v dT$

Donde  $T_1 = 298 \text{ K}$  y  $T_2 = 1273 \text{ K}$

Para calcular la variación de energía interna a 298 K, usamos  $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$

Para la formación de metano hay 1 mol de moles gaseosos en productos y 2 en reactivos,  $\Delta n = -1$

No tenemos dato de R en el enunciado, usamos  $R = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$

$$\Delta U = -17900 - (-1) \cdot 1,987 \cdot 298 = -17307,874 \text{ cal/mol}$$

Para calcular  $\Delta c_v$  asociado a la formación del metano

$$c_p = c_v + R \rightarrow c_v = c_p - R$$

>Eso solamente aplica a los gases, para el C sólido asumimos  $c_v \approx c_p$

$$\Delta c_v = c_v(\text{productos}) - c_v(\text{reactivos}) = c_v(\text{CH}_4) - 2 \cdot c_v(\text{H}_2) - c_v(\text{C})$$

$$\Delta c_v = 3,663 + 11,44 \cdot 10^{-3} T - 2(4,533 + 0,78 \cdot 10^{-3} T) - (4,03 + 1,14 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta c_v = -9,433 + 8,74 \cdot 10^{-3} T$$

Calculamos el término asociado a la integral

$$\int_{298}^{1273} (-9,433 + 8,74 \cdot 10^{-3} T) dT = -9,433 \cdot (1273 - 298) + 8,74 \cdot 10^{-3} \frac{(1273^2 - 298^2)}{2}$$

$$-2503,53675 \text{ cal/mol}$$

Combinando ambos y expresando resultado con tres cifras significativas

$$\Delta U_f(\text{CH}_4) \text{ a } 1000 \text{ }^\circ\text{C} = -17307,874 - 2503,53675 = -19811,41075 = -19,8 \text{ kcal/mol}$$