

CUESTIONES DE INICIACIÓN

① *¿Por qué se utiliza hidrógeno en las naves espaciales, en lugar de gasolina?*

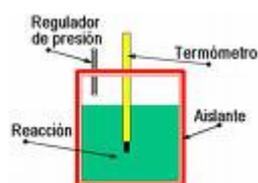


Se utiliza hidrógeno en lugar de gasolina porque la combustión del hidrógeno genera mucha más energía que la de la gasolina a igual volumen de combustible quemado.



② *¿Cómo se mediría el calor desprendido en la reacción de neutralización de una disolución de ácido fuerte y otra de base fuerte?*

Describir los aparatos e instrumentos necesarios y las operaciones que debemos llevar a cabo.



Realizando la reacción de neutralización en un calorímetro.

El tipo de calorímetro de uso más extendido consiste en un envase cerrado y perfectamente aislado con agua, un dispositivo para agitar y un termómetro. Se coloca una fuente de calor en el calorímetro, se agita el agua hasta lograr el equilibrio, y el aumento de temperatura se comprueba con el termómetro. Si se conoce la capacidad calorífica del calorímetro (que también puede medirse utilizando una fuente corriente de calor), la cantidad de energía liberada puede calcularse fácilmente.



Añadimos un agitador magnético y un volumen conocido del ácido, agitamos y medimos la temperatura (que ha de ser la de la base y la temperatura ambiente) añadimos un volumen estequiométrico de la base, agitamos, y medimos la temperatura final en el punto de equivalencia, conocidos los volúmenes y la densidad, como tenemos la temperatura inicial y final (y el equivalente en agua del calorímetro) el calor desprendido se calcula fácilmente.



③ *Razonar si el enunciado siguiente es verdadero o falso:*

"Una reacción química exotérmica siempre ocurrirá por sí sola; esto es, será espontánea."



Es falso pues la espontaneidad se mide por ΔG (energía libre) y no por la entalpía, hay reacciones espontáneas que son exotérmica pero también las hay endotérmicas, influye también la temperatura y la variación de entropía:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



④ *Dice el refrán: "Con pan y vino se anda el camino. ¿Cuál de ellos se encarga de proporcionar la energía: el pan, el vino o los dos?*



Los dos son alimentos, que al descomponerlos nuestro organismo obtiene energía, más del pan que del vino.



CUESTIONES Y PROBLEMAS

① *La llamada reacción de la termita es muy exotérmica:*



Calcular la energía calorífica que se desprende cuando 269,8 g de aluminio reaccionan con un exceso de óxido férrico.



$$269,8 \text{ g de Al} \cdot \frac{1 \text{ mol de Al}}{26,98 \text{ g de Al}} \cdot \frac{-842 \text{ kJ}}{2 \text{ moles de Al}} = -4210 \text{ kJ se desprenden.}$$



② *Un gas, contenido en un cilindro con émbolo, se enfría, cediendo al entorno 125 kJ de calor. Al enfriarse, se contrae, con lo que se realiza un trabajo sobre el gas de 80 kJ. Calcular su variación de energía interna.*



$$\Delta U = q + w = -125 \text{ kJ} + 80 \text{ kJ} = -45 \text{ kJ}$$

El calor(q) es negativo pues lo cede el sistema y el trabajo(w) es positivo pues se hace al sistema.



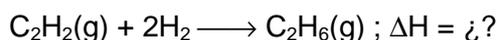
③ *La entalpía de la reacción de hidrogenación del acetileno (a 25°C) para obtener etileno es $\Delta H = -174,5 \text{ kJ/mol}$, y la hidrogenación del etileno (también a 25 °C) para obtener etano es $\Delta H = -137,3 \text{ kJ/mol}$. ¿Cuál será la entalpía de hidrogenación del acetileno (a 25 °C) para obtener directamente etano?*



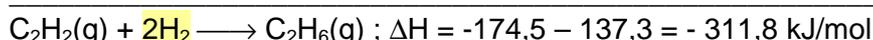
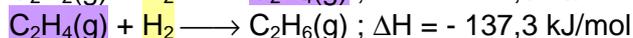
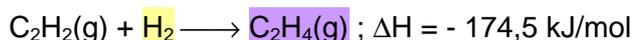
Hidrogenación del acetileno: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) ; \Delta H = -174,5 \text{ kJ/mol}$

Hidrogenación del etileno: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) ; \Delta H = -137,3 \text{ kJ/mol}$

Queremos obtener la entalpía de:



que es la suma de las dos anteriores:



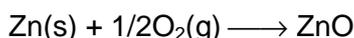
④ A partir de los siguientes datos (todos a 298 K, 1 atm y en la misma concentración de las sustancias disueltas):



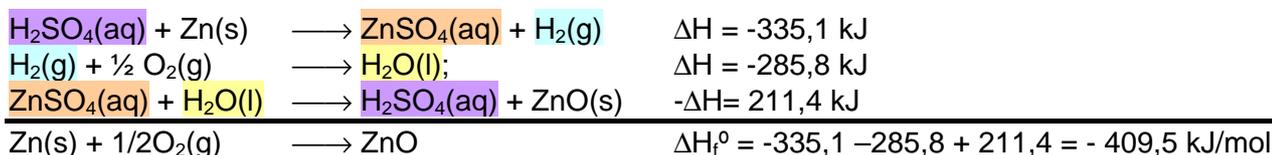
Calcular la entalpía normal de formación del óxido de cinc.



La reacción de formación del ZnO es:



Cuya entalpía de formación hallamos sumando la 1ª + ½ de la 2ª + inversa de la 3ª:



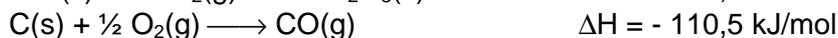
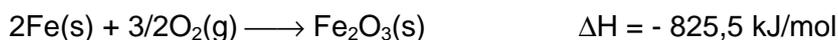
⑤ El hierro se obtiene industrialmente por reducción del mineral de hierro (Fe2O3) con monóxido de carbono:



Calcular la entalpía de esta reacción sabiendo que $\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = -825,5 \text{ kJ/mol}$ y tomando los datos necesarios de la Tabla 1.



Partimos de:



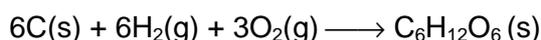
Para hallar la entalpía de la reacción de reducción del óxido férrico aplicamos la ley de Hess: inversa de la primera + 3(inversa de la segunda) + 3(tercera)



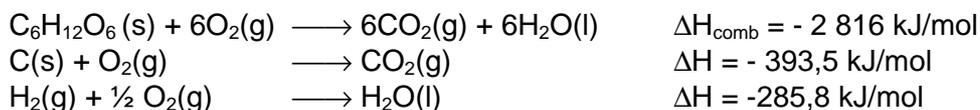
⑥ El calor de combustión de la glucosa (C6H12O6), formándose H2O(l), es: $\Delta H_{\text{comb}} = -2.816 \text{ kJ/mol}$ a 25 °C y 1 atm. Calcular la entalpía normal de formación de la glucosa. (Tomar los datos necesarios de la Tabla 1)



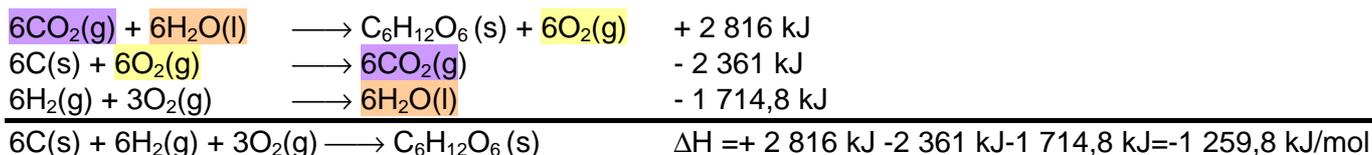
Queremos calcular la entalpía de la reacción de formación de la glucosa:



Partiendo de:



Aplicando la ley de Hess: Inversa de la primera + 6(segunda) + 6(tercera)



7 A partir de las energías medias de enlace de la Tabla 2 calcular la entalpía de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano. Comparar el resultado con el del problema 3



$\Delta H_{\text{Hidrogenación}} = \sum(\text{energía enlaces rotos}) - \sum(\text{energía enlaces que se forman}) = 1(\text{C}\equiv\text{C}) + 2(\text{C} - \text{H}) + 2(\text{H} - \text{H}) - [1(\text{C} - \text{C}) + 6(\text{C} - \text{H})] = 1 \cdot 830 + 2 \cdot 415 + 2 \cdot 436 - (347 + 6 \cdot 415) = - 305 \text{ kJ/mol}$, similar al valor $- 311,8 \text{ kJ/mol}$ obtenido en el ejercicio nº 3.



8 A partir de los datos de la Tabla 1 calcular la energía calorífica desprendida en la combustión de 100,0 g de:

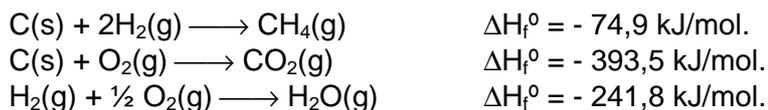
- a) metano; b) etanol; c) n-butano.**

¿Cuál de los tres es mejor combustible a igualdad de peso?

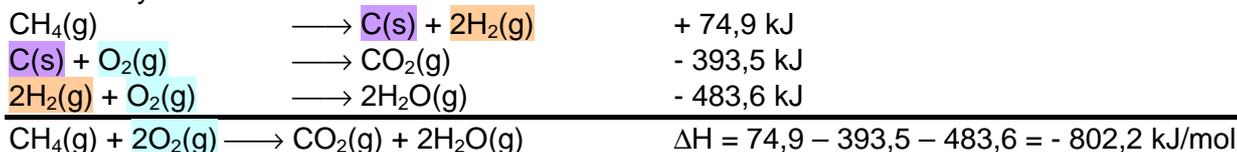


a) La combustión del metano es: $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$

Para hallar la entalpía de esta reacción partimos de las de formación del metano, dióxido de carbono y agua, cuyas entalpías tomamos de la tabla 1:



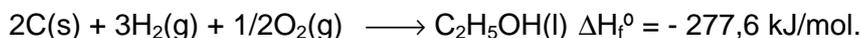
Ley de Hess: Inversa de 1^a + 2^a + 2·3^a



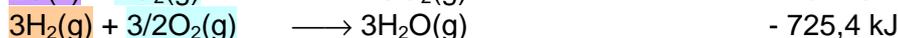
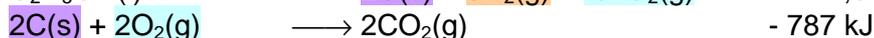
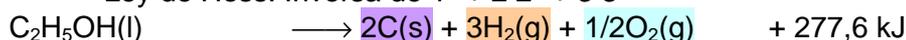
$$100,0 \text{ g de CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_4}{16 \text{ g de CH}_4} \cdot \frac{-802,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CH}_4} = 5013,75 \text{ kJ}$$

b) La combustión del etanol es: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Para hallar la entalpía de esta reacción partimos de las de formación del etanol, dióxido de carbono y agua, cuyas entalpías tomamos de la tabla 1:



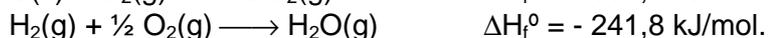
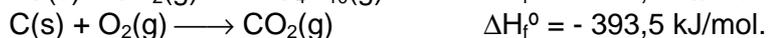
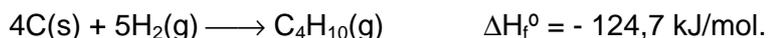
Ley de Hess: Inversa de $1^a + 2 \cdot 2^a + 3 \cdot 3^a$



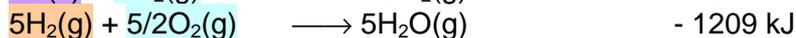
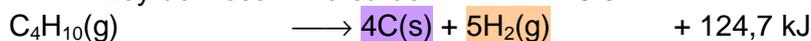
$$100,0 \text{ g de CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_3\text{OH}}{46 \text{ g de CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{-1234,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CH}_3\text{OH}} = 2684 \text{ kJ}$$

c) La combustión del n-butano es: $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 13/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Para hallar la entalpía de esta reacción partimos de las de formación del n-butano, dióxido de carbono y agua, cuyas entalpías tomamos de la tabla 1:



Ley de Hess: Inversa de $1^a + 4 \cdot 2^a + 5 \cdot 3^a$



$$100,0 \text{ g de CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g de C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{-2658,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_4\text{H}_{10}} = 4583,3 \text{ kJ}$$

El mejor combustible se el que proporciona más energía por mol es decir el metano que proporciona 5 013,75 kJ/mol.



9) Los procesos espontáneos son aquellos en los que:

a) Disminuye la energía del sistema.

b) Disminuye la entropía del sistema.

c) Disminuye la energía libre del sistema.

d) Desprenden calor.



Los procesos espontáneos son aquellos en los que disminuye la energía libre del sistema, $\Delta G < 0$, apartado **c)**.



①① Para la descomposición del óxido de plata (a 298 K y 1 atm), según la reacción:



Calcular:

- El valor de ΔG de la reacción en dichas condiciones.
- La temperatura a la cual se anula ΔG (a la presión de una atmósfera), suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura.
- ¿A qué temperatura será espontánea la reacción?



a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 30\,600 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 60,2 \text{ J/K} = 12\,660 \text{ J}$.

b) Si $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S = 0$ y $T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30600 \text{ J}}{60,2 \text{ J/K}} = 508 \text{ K}$ es decir $t = 508 - 273 = 235 \text{ }^\circ\text{C}$.

c) Como para 235°C (508 K) se anula ΔG , para temperaturas superiores será espontánea pues se hará negativa ΔG .



EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

①① La neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte consiste, en esencia, en la reacción:



Calcular el calor desprendido cuando se neutralizan 100 ml de disolución 0,50 M de HCl con la cantidad suficiente de disolución de NaOH.



Hallamos el nº de moles que se neutralizan: $M \cdot V = 0,50 \frac{\text{moles de HCl}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,050 \text{ moles de HCl}$

Que, como tiene un protón serán 0,050 moles de H_3O^+ , luego:

$$\frac{1 \text{ mol de H}_3\text{O}^+}{\text{desprende } 57 \text{ kJ}} = \frac{0,050 \text{ moles de H}_3\text{O}^+}{x} \Leftrightarrow x = \frac{57 \text{ kJ} \cdot 0,050}{1} = 2,85 \text{ kJ se desprenden.}$$



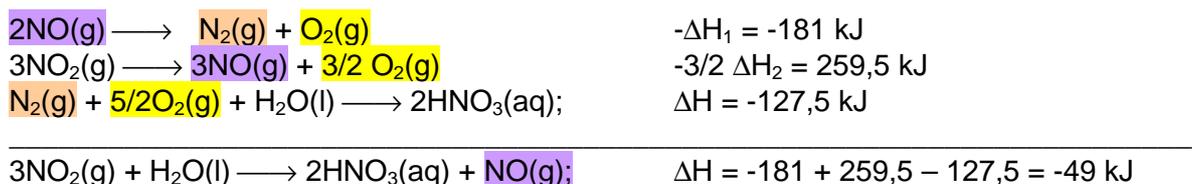
①② En la obtención industrial del ácido nítrico, la última etapa es la reacción:



Calcular su variación de entalpía a partir de los siguientes datos:



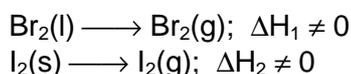
Tenemos que combinar: $-1^a - 3/2 \cdot 2^a + 1/2 \cdot 3^a$



13) La entalpía estándar de formación del $\text{Cl}_2(\text{g})$ es igual a 0 kJ/mol. Sin embargo, esto no se cumple para el $\text{Br}_2(\text{g})$ y el $\text{I}_2(\text{g})$. ¿Por qué?



Porque a 25° C y 1 atm el Bromo y el yodo (en sus estados más estables) no están en estado gaseoso, el bromo es líquido y el yodo es sólido luego para pasarlos a estado gaseoso hay que comunicar cierta energía:

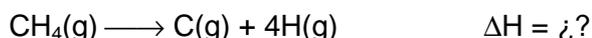
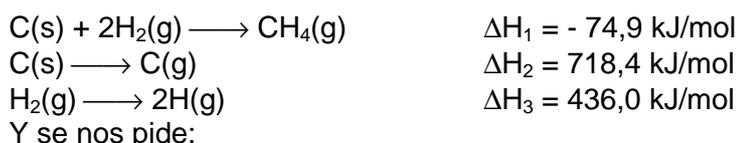


14) Teniendo en cuenta los siguientes datos (a 298 K y una atmósfera):

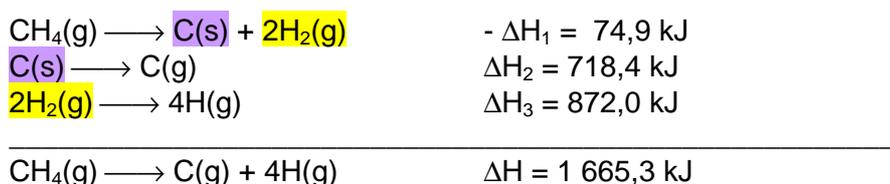
- Entalpía normal de formación del metano: -74,9 kJ/mol.**
- Calor de sublimación del grafito: 718,4 kJ/mol.**
- Energía de disociación de la molécula de H_2 : 436,0 kJ/mol.**
- Calcular la energía media del enlace C-H del metano.**



Se nos da:



La combinación que tenemos que hacer es $-1^a + 2^a + 2 \cdot 3^a$:



Como hay 4 enlaces C – H, la energía media de uno será $= \frac{1665,3}{4} = 416,33 \text{ kJ/enlace}$.

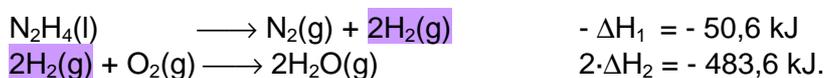
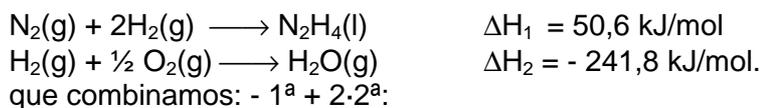


①⑤ La hidracina, $N_2H_4(l)$, y la dimetilhidracina, $N_2H_2(CH_3)_2(l)$, se han utilizado como combustible en vehículos espaciales. Sus entalpías normales de formación son: 50,6 y 42,0 kJ/mol, respectivamente. Suponiendo que se forma vapor de agua, nitrógeno y dióxido de carbono, como productos de la combustión, y tomando los datos necesarios de una tabla de entalpías, calcular:

- a) ¿Cuál será mejor combustible con respecto al peso?
 b) ¿Cuál será mejor combustible en cuanto a la contaminación atmosférica?



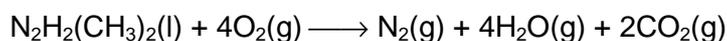
a) ✨ La combustión de la hidracina viene dada por: $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$
 Para calcular la energía que se desprende partimos de las reacciones de formación de la hidracina y del agua:



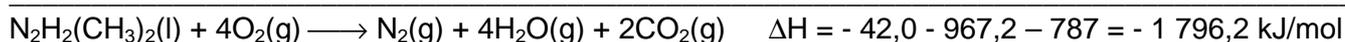
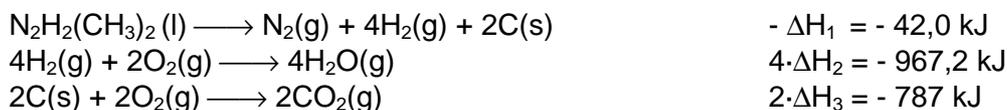
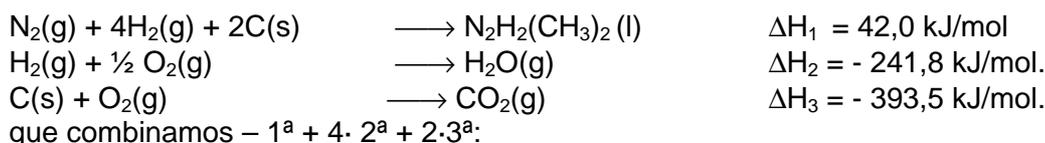
Como un mol de hidracina pesa $2 \cdot 14 + 4 = 32$ g, tenemos que el calor desprendido por gramo:

$$534,2 \text{ kJ/mol} = 534,2 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} = 16,7 \text{ kJ/g}$$

✨ La combustión de la dimetilhidracina viene dada por:



Para calcular la energía que se desprende partimos de las reacciones de formación de la dimetilhidracina, del dióxido de carbono y del agua:



Como un mol de dimetilhidracina pesa $2 \cdot 14 + 8 + 2 \cdot 12 = 60$ g, tenemos que el calor desprendido por gramo:

$$1 796,2 \text{ kJ/mol} = 1 796,2 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{60 \text{ g}} = 29,93 \text{ kJ/g}$$

Luego es mejor combustible la dimetilhidracina que desprende más calor por gramo.

b) Desde el punto de vista de la contaminación atmosférica, sin embargo, es mejor combustible la hidracina que no desprende dióxido de carbono que produce el efecto invernadero de calentamiento atmosférico.



①⑥ De las siguientes reacciones químicas:

- a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
- b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$
- c) $HCl(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$

Indicar en cuál ΔS será más positivo y en cuál será más negativo.



Si tenemos en cuenta que la entropía está relacionada con el desorden, esta aumentará al hacerlo el desorden y viceversa. La reacción del apartado b) es una descomposición, es decir partículas que formaban un todo pasa a estar separadas, el desorden aumenta y la variación de entropía es positiva, sin embargo en las reacciones de los otros apartados es al contrario, aumenta el orden, más en la tercera que se unen tres elementos distintos, luego la entropía disminuye más en la c).

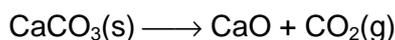


①⑦ El óxido de calcio (cal viva, utilizada para blanquear las fachadas de las casas) se obtiene por descomposición térmica del carbonato cálcico (piedra caliza). Las entropías, a 25 °C y en $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$, de $CaCO_3$, CaO y CO_2 son: 92,5, 39,8 y 213,7 respectivamente. Tomando los datos necesarios de una tabla de entalpías, calcular:

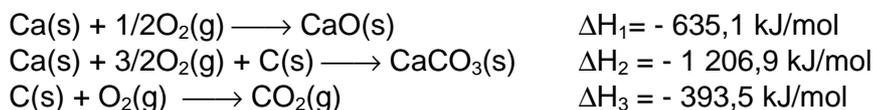
- a) ΔG° , a 25 °C, de la reacción de descomposición.
- b) ¿Es espontánea dicha reacción a 25 °C?
- c) ¿A qué temperatura (°C) habrá que calentar para que la reacción sea espontánea?



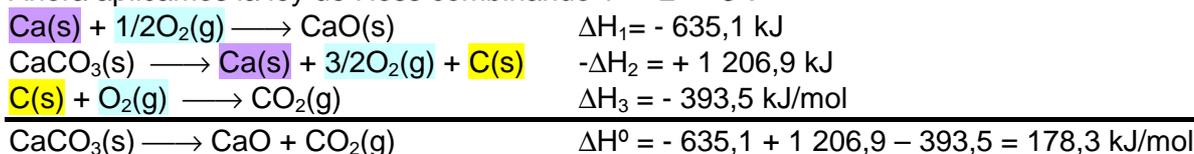
a) La reacción de descomposición del carbonato cálcico es:



como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, necesitamos hallar la variación entálpica usando la ley de Hess y la entalpías de formación del carbonato cálcico, óxido cálcico y dióxido de carbono que tomamos de la tabla I:



Ahora aplicamos la ley de Hess combinando $1^a - 2^a + 3^a$:



Hallamos la variación de entropía de la reacción, $\Delta S^\circ = \sum S(\text{productos}) - \sum S(\text{reactivos}) = S(CaO) + S(CO_2) - S(CaCO_3) = 39,8 + 213,7 - 92,5 = 161 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ahora ya podemos calcular la variación de energía libre, $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 178\,300 \text{ J/mol} - (25 + 273) \cdot 161 \text{ J/mol} = 178\,300 \text{ J/mol} - 47\,978 \text{ J/mol} = 130\,322 \text{ J/mol}$.

b) No es espontánea ya su ΔG es positiva como hemos calculado en el apartado anterior.

c) Hallamos a la temperatura a la cual $\Delta G = 0$, como $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 0 \Rightarrow$

$T = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = \frac{178300}{161} = 1107 \text{ K}$, es decir $t = 1\,107 - 273 = 834 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Por tanto a temperaturas superiores a los $834 \text{ }^{\circ}\text{C}$ la reacción es espontánea.



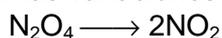
18 Calcular ΔG° , a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para la reacción de disociación del N_2O_4 en NO_2 , y discutir los resultados respecto a la espontaneidad de la reacción. Datos:

ΔH_f° (kJ/mol): $\text{N}_2\text{O}_4 = 9,16$; $\text{NO}_2 = 33,2$

S° (J/mol·K): $\text{N}_2\text{O}_4 = 304$; $\text{NO}_2 = 240$



Como $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$, necesitamos hallar las variaciones entálpica y entrópica de la reacción:



Para hallar la variación entálpica usamos la ley de Hess, partiendo de las entalpías de formación:



Hacemos $-1^{\text{a}} + 2 \cdot 2^{\text{a}}$:



Ahora la variación entrópica: $\Delta S^{\circ} = \sum S(\text{productos}) - \sum S(\text{reactivos}) = 2 \cdot S(\text{NO}_2) - S(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 240 - 304 = 176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Ahora podemos hallar la variación de energía libre a las dos temperaturas propuestas:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 57\,240 \text{ J/mol} - (25 + 273) \cdot 176 \text{ J/mol} = 4\,792 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 57\,240 \text{ J/mol} - (100 + 273) \cdot 176 \text{ J/mol} = -8\,408 \text{ J/mol}$$

Vemos que a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ la disociación no es espontánea, pero sí lo es al aumentar la temperatura a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

