

CUESTIONES Y PROBLEMAS

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

① Una reacción química se lleva a cabo en un recipiente cerrado a volumen constante. ¿Cuál es el trabajo desarrollado por el sistema? El calor intercambiado con el entorno, ¿se identifica con ΔH o con ΔU ?



Como el volumen permanece constante, su variación es nula, es decir $\Delta V = 0$, por tanto el trabajo, que es $W = -p\Delta V$, es nulo.

El calor intercambiado con el entorno en un proceso isócoro, al ser el trabajo nulo, es igual a la variación de la energía interna, $Q_{v=cte} = \Delta U$.



②. Se introducen dos gases en un recipiente a presión constante. Cuando se produce la reacción entre ellos, liberan 165 kJ al entorno, a la vez que éste realiza un trabajo sobre el sistema de 92,5 kJ. Calcular los valores de ΔH y ΔU en esta reacción química.



⊛ Como la reacción, el sistema, libera calor al entorno, es exotérmica, a presión constante (proceso isóbaro) como $\Delta H = Q_{p=cte} = -165$ kJ, ya que, por convenio el calor cedido por el sistema se considera negativo.

⊛ Como $H = U + pV$; $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta pV + p\Delta V = \Delta U + p\Delta V$, ya que la presión permanece constante. Además como $W = -p\Delta V$ a presión constante:

$$\Delta H = \Delta U - W; \Delta U = \Delta H + W = -165 \text{ kJ} + 92,5 \text{ kJ} = -72,5 \text{ kJ}.$$



③ Cuando se quema una mezcla de gasolina y aire en un cilindro de un motor de explosión, se liberan 104 kJ. Si los gases producidos en la reacción de combustión mueven el pistón realizando un trabajo de 42 kJ, calcular la variación de energía interna que se produce en el proceso.



$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = -104 - 42 = -146$ kJ, ya que el calor cedido a presión constante es negativo y el trabajo realizado por el sistema también.



④ Una muestra de 2,120 g de octano, C_8H_{18} , se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante y se desprenden 101,47 kJ. Calcular la variación de energía interna y la variación de entalpía en el proceso de combustión de un mol de octano teniendo en cuenta que la temperatura de trabajo es 25 °C.



La reacción es: $C_8H_{18} (g) + 25/2O_2 (g) \rightarrow 8CO_2 (g) + 9H_2O (l)$

El calor desprendido en el proceso isócoro es la variación de energía interna. Tenemos que hallar que se desprendería con un mol de octano:

$$\frac{101,47 \text{ kJ}}{2,120 \text{ g de octano}} \cdot \frac{114 \text{ g de octano}}{1 \text{ mol de octano}} = 5456,41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \text{ luego } \Delta U = - 5 456,4 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta n = 8 - (1 + 25/2) = - 11/2$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = - 5456,4 \text{ kJ} + (-11/2) \text{ mol} \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot K \cdot (25 + 273)K = - 5 442,8 \text{ kJ}$$



⑤ ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?

- a) La condensación de gas es un proceso endotérmico.
- b) En todas las reacciones químicas, $\Delta H > \Delta U$.
- c) En cualquier proceso físico o químico, la suma $Q + W$ es una función de estado.
- d) Para un mismo proceso, el valor de ΔH depende de si se lleva a cabo a volumen constante o a presión constante.



a) ☹ Para que un gas pase a estado líquido hay que quitarle energía (disminuir la energía cinética media de sus moléculas) lo que puede hacerse de dos maneras: desprendiendo calor (proceso exotérmico) o expandiendo el gas para que la energía necesaria para la expansión lo enfríe en cuyo caso la energía que sobra se convierte en trabajo de expansión.

b) ☹ Si en la reacción sólo intervienen sólidos y líquidos o la variación en el número de moles de los gases que intervienen es nula, $\Delta H = \Delta U$ ya que $\Delta V = 0$.

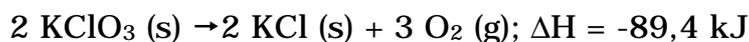
c) 😊 Ya que $Q + W = \Delta U$ y la energía interna es una función de estado.

d) ☹ Es una función de estado y no depende del tipo de proceso que tenga lugar



ENTALPIAS DE REACCIÓN

6 El oxígeno se puede obtener en el laboratorio por calentamiento de clorato de potasio sólido según la reacción:



Calcular la energía desprendida en la obtención, por este procedimiento, de 10,1 litros de oxígeno medidos en condiciones normales de presión y temperatura.

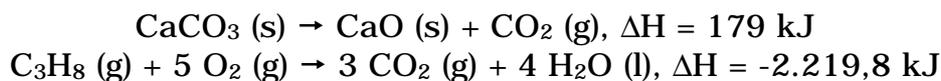


Como para obtener 3 moles de O_2 se necesitan $-89,4 \text{ kJ}$:

$$10,1 \text{ l de O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de O}_2}{22,4 \text{ l de O}_2} \cdot \frac{89,4 \text{ kJ}}{3 \text{ moles de O}_2} = 13,44 \text{ kJ de energía se desprenden.}$$



7 En un horno de preparación de cal, CaO , que utiliza propano como combustible, se producen las siguientes reacciones:



¿Qué masa de propano se debe quemar para descomponer 100 kg de carbonato de calcio, si sólo se aprovecha el 40 % del calor desprendido?



Hallamos primero el calor necesario para quemar los 100 kg de CaCO_3 :

$$100 \text{ kg de CaCO}_3 \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol de CaCO}_3}{100 \text{ g de CaCO}_3} \cdot \frac{179 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 179000 \text{ kJ}$$

Este calor ha de proporcionarlo combustión del propano, pero sólo se aprovecha el 40% del calor de combustión luego, tendremos que proporcionar un $179000 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{40} = 447500 \text{ kJ}$, pero para ello se necesitan:

$$447500 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8}{2219,8 \text{ kJ}} \cdot \frac{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8} = 8870,2 \text{ g de propano.}$$



⑧ El contenido en fructosa de una manzana es aproximadamente un 13 %. Si la entalpía de combustión de la fructosa, $C_6H_{12}O_6$, es -281 kJ/mol , calcular cuántas calorías aporta la fructosa al cuerpo humano cuando se ingiere una manzana de 140 g (una Caloría dietética equivale a $1 \text{ kcal} = 4,18 \text{ kJ}$).



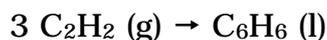
$$140 \text{ g de manzana} \cdot \frac{13 \text{ g de fructosa}}{100 \text{ g de manzana}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g de } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{281 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{1 \text{ Caloría}}{4,18 \text{ kJ}} = 6,797$$

Calorías dietéticas aporta una manzana.

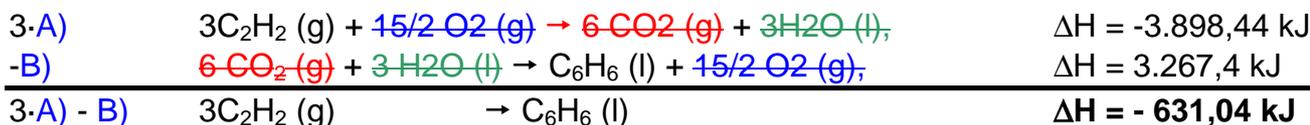
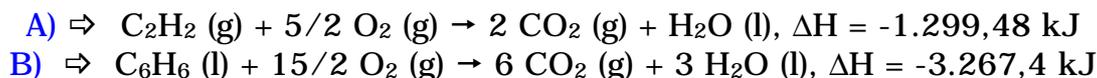


LEY DE HESS

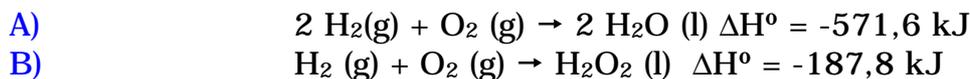
⑨. El benceno, C_6H_6 , puede prepararse por trimerización de acetileno, C_2H_2 :



Calcular la variación de entalpía para la reacción a partir de las entalpías de combustión de cada compuesto:

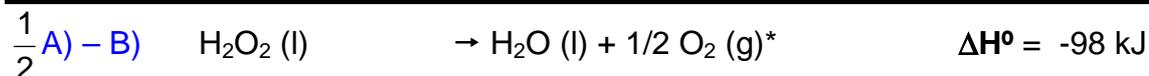
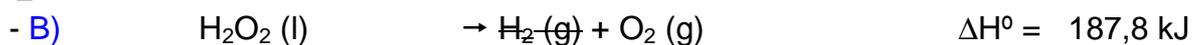
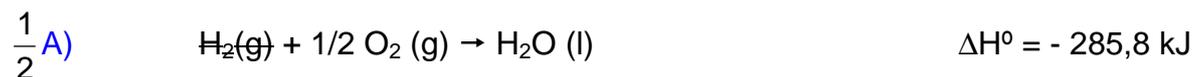


⑩. El «agua oxigenada» de 10 volúmenes, que se utiliza como antiséptico, es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , de concentración $30,4 \text{ g/l}$. A partir de la siguiente información termoquímica:



calcular la variación de entalpía de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno y la energía que se desprende cuando se descompone el $H_2O_2 (l)$ contenido en una botella de 200 ml de 10 vol.





* $\text{O}_2(\text{g}) - 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = 1/2 \text{O}_2(\text{g})$

Ahora hallamos la energía que se desprende al descomponerse los 200 ml de agua oxigenada a 10 volúmenes:

$$200 \text{ ml agua oxigenada} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{30,4 \text{ g de H}_2\text{O}_2}{1 \text{ l de agua oxigenada}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}_2}{34 \text{ g de H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{98 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}_2} = 17,5 \text{ kJ}$$

se desprenden.



11. ¿Cuáles de las afirmaciones siguientes son verdaderas?

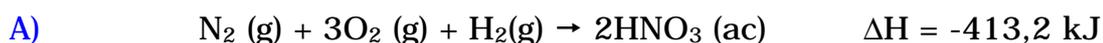
- a) La entalpía no es una función de estado.
- b) El trabajo realizado en la expansión de un gas ideal contra el vacío es nulo.
- c) La entalpía de formación de una sustancia es la diferencia entre la entalpía de la sustancia y la de los reactivos a partir de los cuales se obtiene.
- d) La ley de Hess es una consecuencia directa de que la entalpía es una función de estado.



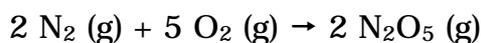
- a) ☹ H = U + PV, es una función de estado por serlo las magnitudes que la definen.
- b) 😊 Si no existe presión exterior (vacío) no se realiza trabajo para vencer la presión exterior y expandirse.
- c) ☹ La entalpía de formación de una sustancia es la variación de entalpía en la formación de un mol de esa sustancia a partir de los elementos que la componen (que además pueden no ser los reactivos a partir de los cuales se obtiene) y en cualquier caso hay que tener en cuenta los coeficientes que aparecen en la ecuación ajustada.
- d) 😊 Es una consecuencia directa del principio de conservación de la energía y de que la entalpía es una función de estado (depende sólo de las sustancias iniciales y finales pero no del camino para llegar unas a otras).

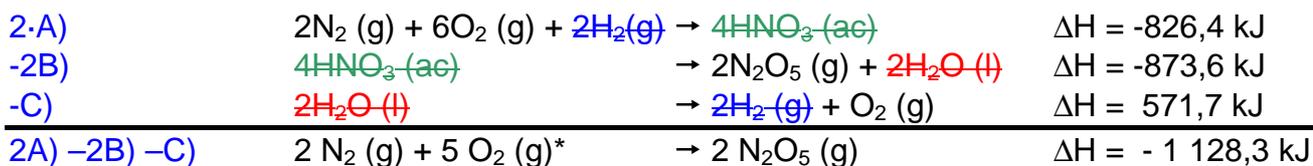


12. A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



calcular la variación de entalpía de la reacción:

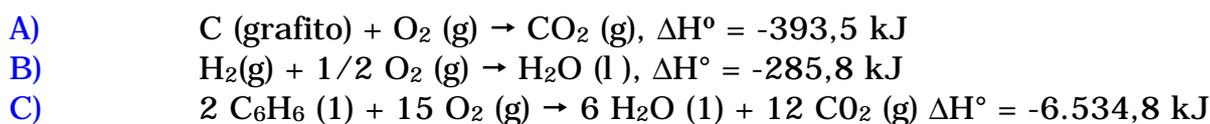




* $6\text{O}_2(\text{g}) - \text{O}_2(\text{g}) = 5\text{O}_2(\text{g})$



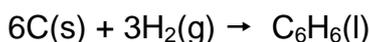
①③. A partir de la información termoquímica sobre los siguientes procesos de combustión a 298 K:



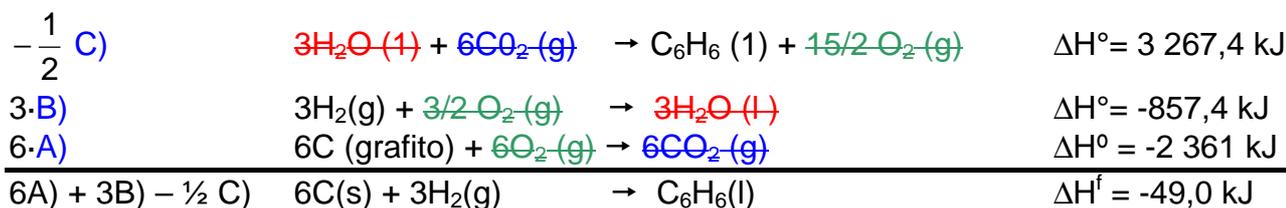
calcular la entalpía estándar de formación, ΔH^f , para el benceno.



La ecuación de formación del benceno es:

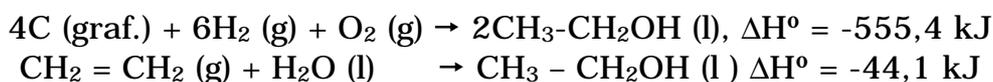


cuya variación entálpica hemos de obtener a partir de las 3 que se nos dan:



ENTALPÍA DE FORMACIÓN

①④. A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



¿Cuál de los siguientes valores es el que corresponde a la entalpía estándar de formación del etanol?

- a) -44,1 kJ/mol
- b) -555,4 kJ/mol
- c) -277,7 kJ/mol
- d) 44,1 kJ/mol



La entalpía de formación estándar de un compuesto es la variación de la formación de **un mol** de compuesto en condiciones estándar, **a partir de sus elementos**, también en condiciones estándar.

Luego en este caso sería la opción **c)** que es la mitad de la variación de la primera reacción en que se forman dos moles. La segunda no es a partir de sus elementos.



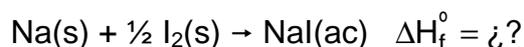
15). Un método cualitativo para reconocer la existencia del ion I⁻ en una disolución acuosa es la reacción con cloro. El yodo formado en la reacción se identifica fácilmente, ya que en tetracloruro de carbono da lugar a una disolución de color violeta.



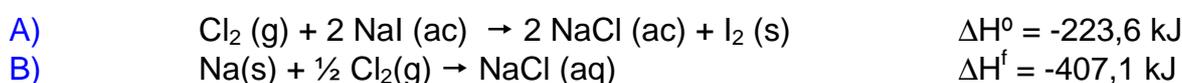
Calcular la entalpía estándar de formación del NaI (ac) si la entalpía estándar de formación del NaCl (ac) es $\Delta H_f^\circ = -407,1 \text{ kJ/mol}$.



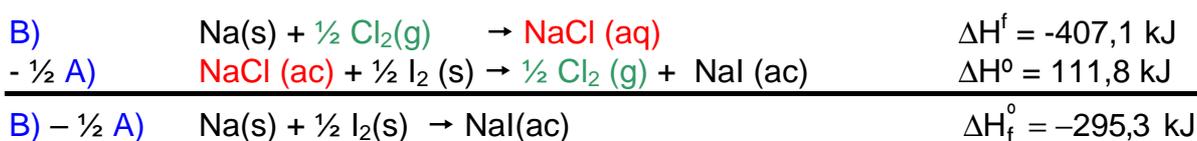
La reacción de formación del yoduro sódico, cuya entalpía pretendemos calcular es:



A partir de las reacciones:



La combinación lineal de las dos últimas para obtener la del yoduro sódicoes:

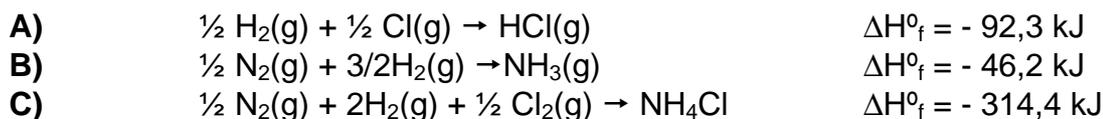


16). Utilizando los valores de las entalpías estándar de formación que se encuentran en la tabla 2, calcular ΔH° para cada una de las siguientes reacciones:

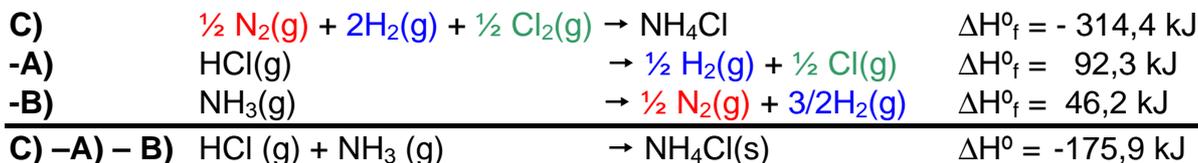
- a) $\text{HCl} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- b) $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 4\text{NO} (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- c) $\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- d) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3 (\text{g})$



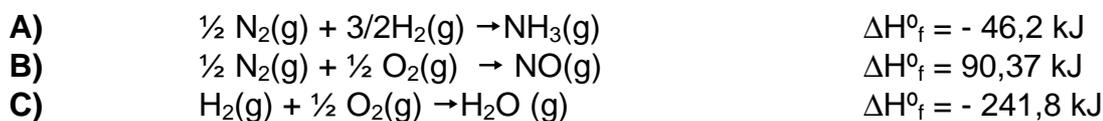
a) Partimos de las reacciones de formación:



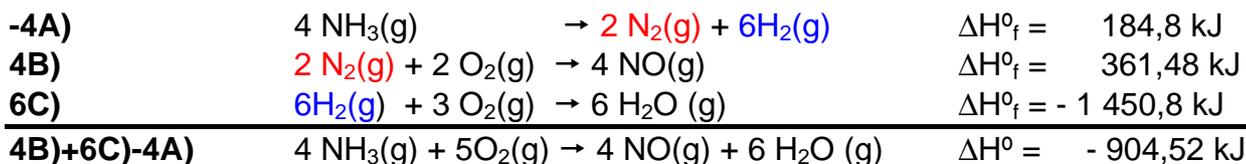
que combinamos:



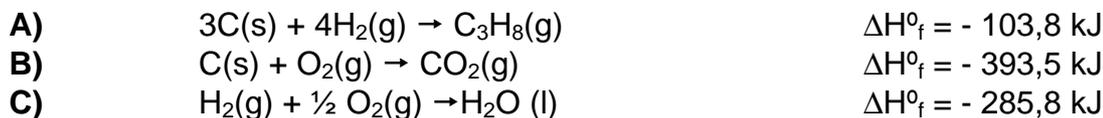
b) Partimos de las reacciones de formación:



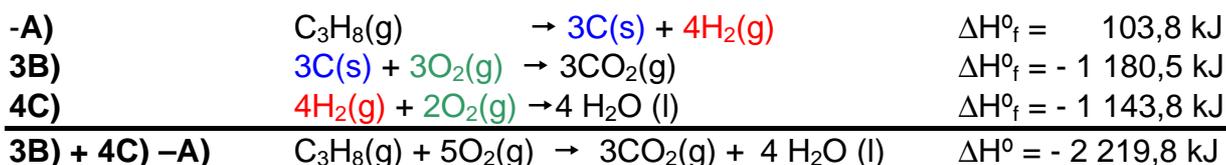
que combinamos:



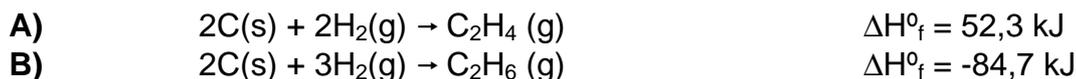
c) Partimos de las reacciones de formación:



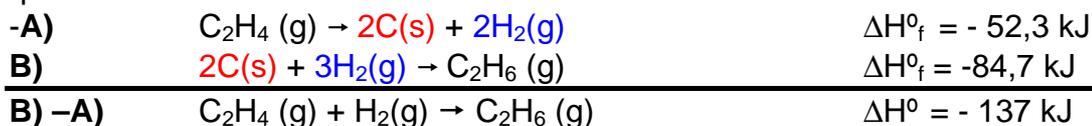
que combinamos:



d) Partimos de las reacciones de formación:



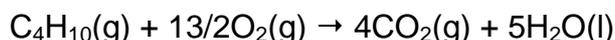
que combinamos:



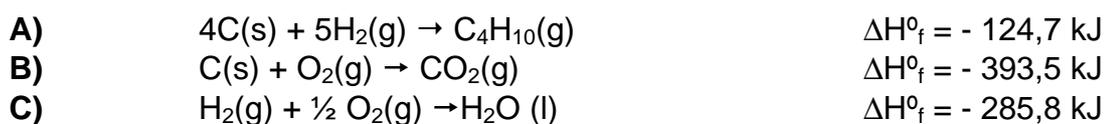
①⑦ Algunos automóviles pueden utilizar gas butano, C_4H_{10} (g), como combustible. A partir de la información termoquímica de la tabla 2, calcular la energía liberada en la combustión de 10 litros de butano medidos a 298 K y 1 atm.



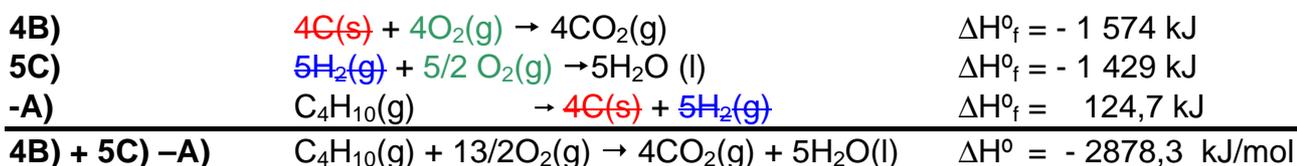
La reacción de combustión del butano es:



cuyo balance energético vamos a hallar a partir de las reacciones de formación:



que combinamos:



Ahora hallamos los moles que quemamos con un $V = 10 \text{ l}$ de butano a 298 K y 1 atm:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 10}{0,082 \cdot 298} = 0,409 \text{ moles de butano, que al quemarse desprenden:}$$

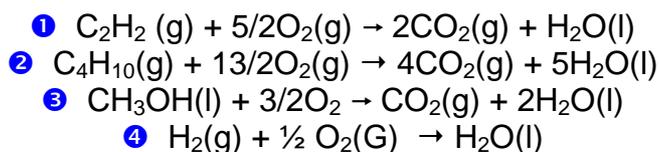
$$0,409 \text{ moles} \cdot \frac{2878,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 1177,893 \text{ kJ se desprenden.}$$



①⑧. El valor energético de los alimentos y combustibles se expresa en unidades de energía desprendida por cada gramo de sustancia consumida. Teniendo en cuenta los datos de ΔH_f° de la tabla 2 ordenar, de mayor a menor, el valor energético de los siguientes combustibles: acetileno (C_2H_2), butano (C_4H_{10}), metanol (CH_3OH , líquido) e hidrógeno (H_2).

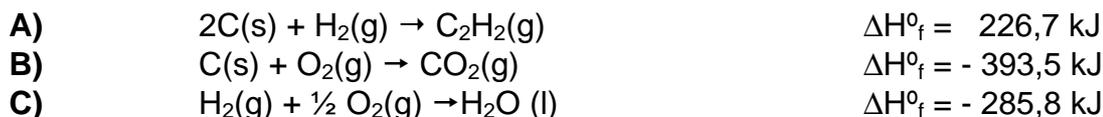


Las reacciones de combustión de las sustancias dadas son:

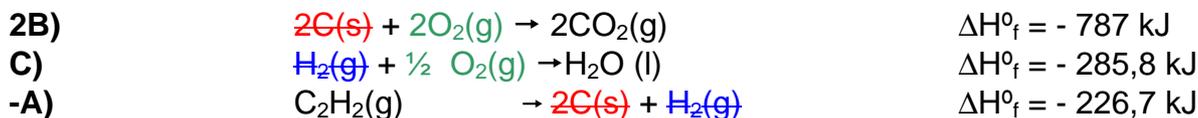


Cuyas energías desprendidas hallamos utilizando la ley de Hess:

1



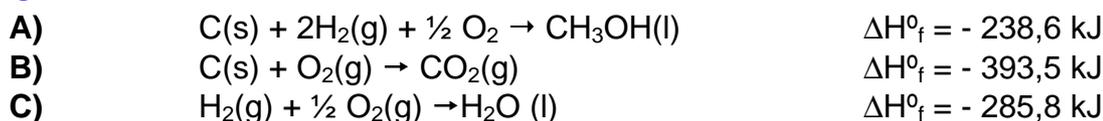
Que combinadas:



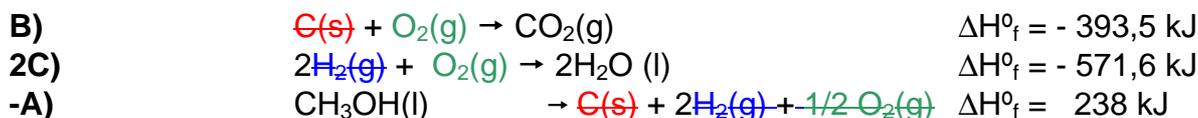
que por gramo son: $1299,5 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{C}_2\text{H}_2}{26 \text{ g de } \text{C}_2\text{H}_2} = \mathbf{49,98 \text{ kJ/g}}$

2 Se ha calculado la energía por mol en el ejercicio anterior, luego el calor desprendido por gramo: $2878,3 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g de } \text{C}_4\text{H}_{10}} = \mathbf{49,63 \text{ kJ/g}}$

3



Que combinadas:



Que por gramo quemado será: $727,1 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g de } \text{CH}_3\text{OH}} = \mathbf{22,72 \text{ kJ/g}}$

4 $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H_f^\circ = - 285,8 \text{ kJ/mol}$, que por gramo son :

$285,8 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}}{18 \text{ g de } \text{H}_2\text{O}} = \mathbf{15,88 \text{ kJ/g}}$

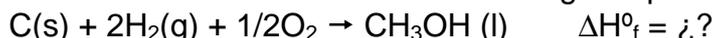
El orden es: $\text{C}_2\text{H}_2 : \mathbf{49,98 \text{ kJ/g}} > \text{C}_4\text{H}_{10} : \mathbf{49,63 \text{ kJ/g}} > \text{CH}_3\text{OH} : \mathbf{22,72 \text{ kJ/g}} > \text{H}_2 : \mathbf{15,88 \text{ kJ/g}}$



19. El metanol, CH_3OH , es un combustible limpio con elevado índice de octano, que en el futuro puede desempeñar un importante papel a pesar de que su valor energético es aproximadamente la mitad del de la gasolina. Calcular la entalpía estándar de formación del metanol, sabiendo que su entalpía de combustión es de $- 726,6 \text{ kJ/mol}$ (ver tabla 2).



La entalpía estándar de formación del etanol es la energía implicada en la reacción:



Utilizamos:

A)	$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = -393,5 \text{ kJ}$
B)	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H_f^\circ = -285,8 \text{ kJ}$
C)	$\text{CH}_3\text{OH(l)} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H^\circ = -726,6 \text{ kJ/mol}$

Que combinamos:

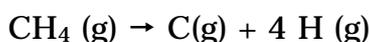
A)	$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = -393,5 \text{ kJ}$
2B)	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H_f^\circ = -571,6 \text{ kJ}$
-C)	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)} + 3/2\text{O}_2$	$\Delta H^\circ = 726,6 \text{ kJ}$
<hr/>		
A) + 2B) - C)	$\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$	$\Delta H_f^\circ = -238,5 \text{ kJ}$



ENERGÍAS DE ENLACE

20. Si la entalpía de disociación del hidrógeno, la entalpía de formación del metano y la entalpía de sublimación del carbono son respectivamente: $\Delta H_{\text{dis}}^\circ (\text{H}_2) = 436,0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -74,82 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{C}) = 718,4 \text{ kJ/mol}$, calcular:

a) La variación de entalpía estándar del siguiente proceso:



b) La energía del enlace C-H en el metano.



Primero escribimos los procesos implicados:

A)	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H(g)}$	$\Delta H_{\text{dis}}^\circ = 436 \text{ kJ/mol}$
B)	$\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = -74,82 \text{ kJ/mol}$
C)	$\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$	$\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 718,4 \text{ kJ/mol}$

a) Para hallar la energía del proceso pedido hemos de combinar:

2A)	$2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{H(g)}$	$\Delta H_{\text{dis}}^\circ = 872 \text{ kJ/mol}$
C)	$\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$	$\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 718,4 \text{ kJ/mol}$
-B)	$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = 74,82 \text{ kJ/mol}$
<hr/>		
2A) + C) - B)	$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C(g)} + 4\text{H(g)}$	$\Delta H^\circ = 1665,22 \text{ kJ/mol}$

b) Como la energía hallada en el apartado anterior mide la energía necesaria para formar cuatro enlaces C - H, la energía de un enlace C - H será la cuarta parte:

$$E_e(\text{C-H}) = \frac{1665,22}{4} = 416,31 \text{ kJ/mol}$$



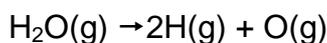
21. Las entalpías de formación de los átomos gaseosos H (g) y O (g) son 218 kJ/mol y 247 kJ/mol respectivamente. Determinar la energía de enlace O-H en el agua sabiendo que la entalpía de formación del H₂O (g) es $\Delta H_f = -241,8$ kJ/mol.



Los procesos implicados son:

A)	$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g})$	$\Delta H = 218$ kJ/mol
B)	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g})$	$\Delta H = 247$ kJ/mol
C)	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_f = -241,8$ kJ/mol

Queremos hallar la energía del proceso:



Par lo cual tenemos que combinar:

-C)	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\Delta H_f = 241,8$ kJ/mol
B)	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g})$	$\Delta H = 247$ kJ/mol
2A)	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$	$\Delta H = 436$ kJ/mol
2A) + B) - C)	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$	$\Delta H = 924,8$ kJ/mol

Como en la molécula de agua se forman dos enlaces O – H, la energía del enlace será la mitad de la energía implicada en la reacción anterior:

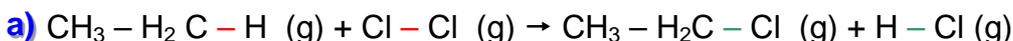
$$E_e(\text{O} - \text{H}) = \frac{924,8}{2} = 462,4 \text{ kJ/mol.}$$



22. Utilizando los valores de energía de enlace que aparecen en la tabla 3, calcular la variación de entalpía aproximada que se produce en las siguientes reacciones químicas:

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl} (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$
- b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} (\text{g})$
- c) $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g})$
- d) $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

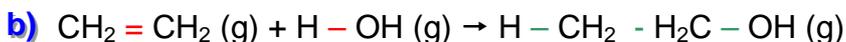
Calcular ΔH a partir de las entalpías de formación en aquellos casos en los que sea posible (ver tabla 2) y comparar los resultados.



Para formar los productos han de romperse 1 enlace C – H y un enlace Cl – Cl y formarse un enlace C – Cl y otro Cl – H, luego la variación aproximada de entalpía será:

$$\Delta H^\circ = \sum (\text{enlaces rotos}) - \sum (\text{enlaces formados}) = 1[E_e(\text{C}-\text{H})] + 1[E_e(\text{Cl}-\text{Cl})] - 1[E_e(\text{C}-\text{Cl})] - 1[E_e(\text{Cl}-\text{H})] = 413 + 243 - 326 - 432 = -102 \text{ kJ}$$

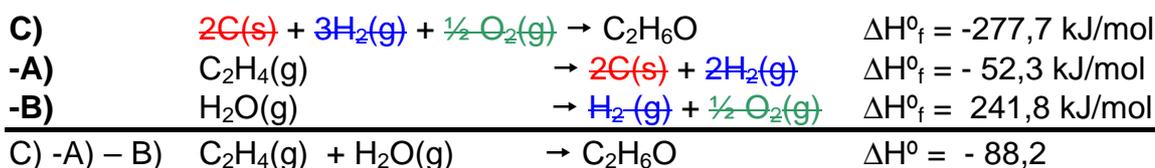
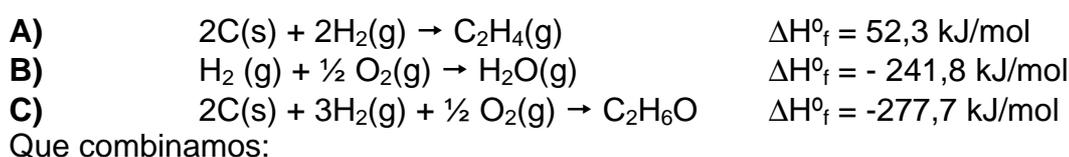
Como no disponemos en la tabla 2 de la energía de formación del $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$ (g), no podemos hallar la entalpía de la reacción.



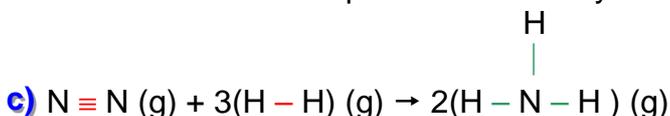
Para formar los productos han de romperse 1 enlace C = C y un enlace H - O y formarse un enlace C - C, uno C - H y otro C - OH, luego la variación aproximada de entalpía será:

$$\Delta H^0 = \sum (\text{enlaces rotos}) - \sum (\text{enlaces formados}) = 1[E_e(\text{C} = \text{C})] + 1[E_e(\text{H} - \text{O})] - 1[E_e(\text{C} - \text{C})] - 1[E_e(\text{C} - \text{H})] - 1[E_e(\text{C} - \text{OH})] = 611 + 463 - 347 - 413 - 360 = -46 \text{ kJ}$$

Para hallar la entalpía de reacción partimos de las reacciones de formación:



Se da una discrepancia entre uno y otro método de 42,2 kJ/mol.



Para formar los productos han de romperse 1 enlace $\text{N} \equiv \text{N}$ y 3 enlaces H - H y formarse 6 enlaces N - H, luego la variación aproximada de entalpía será:

$$\Delta H^0 = \sum (\text{enlaces rotos}) - \sum (\text{enlaces formados}) = 1[E_e(\text{N} \equiv \text{N})] + 3[E_e(\text{H} - \text{H})] - 6[E_e(\text{N} - \text{H})] = 941 + 3 \cdot 436 - 6 \cdot 389 = -85 \text{ kJ}$$

A partir de las entalpías de formación hay que multiplicar por dos la de formación del amoníaco y tendríamos $\Delta H^0 = 2 \cdot (-46,2) = -92,4 \text{ kJ}$, que da una diferencia de 7,4 kJ.



Para formar los productos han de romperse 2 enlaces H - H y 1 enlaces $\text{O} = \text{O}$ y formarse 4 enlaces O - H, luego la variación aproximada de entalpía será:

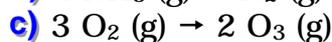
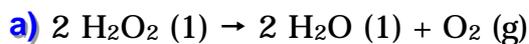
$$\Delta H^0 = \sum (\text{enlaces rotos}) - \sum (\text{enlaces formados}) = 1[E_e(\text{O} = \text{O})] + 2[E_e(\text{H} - \text{H})] - 4[E_e(\text{O} - \text{H})] = 494 + 2 \cdot 436 - 4 \cdot 463 = -486 \text{ kJ}$$

Si usamos las entalpías de formación sería 2 veces la de formación del agua: $\Delta H^0 = 2 \cdot (-241,8) = -483,6 \text{ kJ/mol}$, que nos da una diferencia de 2,4 kJ.



ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

2③. Utilizando la información de la tabla 4, calcular la variación de entropía en las siguientes reacciones:



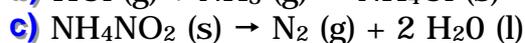
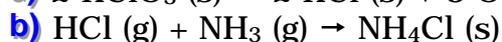
a) $\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{productos}} - \sum S^0_{\text{reactivos}} = 2 S^0(\text{H}_2\text{O}) + 1 S^0(\text{O}_2) - 2 S^0(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \cdot 69,9 + 205,0 - 2 \cdot 109,6 = 125,6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

b) $\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{productos}} - \sum S^0_{\text{reactivos}} = 3 S^0(\text{H}_2) + 1 \cdot S^0(\text{N}_2) - 2 S^0(\text{NH}_3) = 3 \cdot 130,6 + 191,5 - 2 \cdot 192,5 = 198,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

c) $\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{productos}} - \sum S^0_{\text{reactivos}} = 2 S^0(\text{O}_3) - 3 S^0(\text{O}_2) = 2 \cdot 237,6 - 3 \cdot 205,0 = -139,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.



2④. Predecir el signo de ΔS en las siguientes reacciones:



Como el orden disminuye la entropía y el desorden la aumenta, en aquellas reacciones que los reactivos estén más ordenados que los productos la entropía aumenta y viceversa, luego:

a) El desorden de los productos es mayor que el del reactivo (dos moléculas en vez de una) luego la entropía aumenta, $\Delta S > 0$.

b) El desorden del producto es menor que el de los reactivos luego la entropía disminuye, $\Delta S < 0$.

c) El desorden de los productos es mayor que el del reactivo (dos moléculas en vez de una) luego la entropía aumenta, $\Delta S > 0$.



25. El proceso de formación de estalactitas y estalagmitas en zonas calcáreas se representa en la siguiente ecuación:



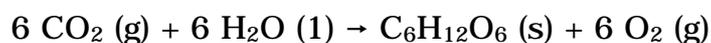
Calcular ΔG° para este proceso sabiendo que $\Delta H^\circ = 39 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = 241 \text{ J/K}$. Comprobar que se trata de un proceso espontáneo a 25°C .



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 39 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 0,241 \text{ J/K} = -32,82 \text{ kJ} < 0 \text{ luego el proceso es espontáneo.}$$



26. La fotosíntesis es un proceso natural en el que las plantas transforman dióxido de carbono y agua en hidratos de carbono (glucosa, por ejemplo):

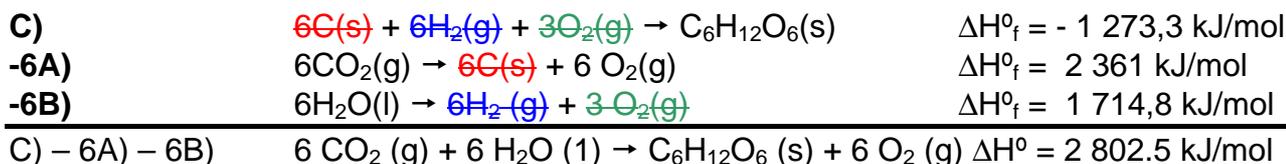


La energía necesaria para esta reacción se obtiene de la luz solar. Sabiendo que la entropía molar de la glucosa es $S^\circ = 212,1 \text{ J/mol K}$, y utilizando la información de las tablas 2 y 4, calcular ΔH° y ΔS° para el proceso global de la fotosíntesis. Determinar la espontaneidad o no de este proceso en condiciones estándar. ¿Cómo se puede justificar este resultado?



Para calcular la variación entálpica de la reacción, partimos de:

- A) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H_f^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$
 B) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_f^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$
 C) $6\text{C}(\text{s}) + 6\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ $\Delta H_f^\circ = -1\,273,3 \text{ kJ/mol}$
 ... que tenemos que combinar:



Y para el cálculo de la variación entrópica:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{productos}} - \sum S^\circ_{\text{reactivos}} = S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6S^\circ(\text{O}_2) - 6 \cdot S^\circ(\text{CO}_2) - 6 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 212,1 + 6 \cdot 205,0 - 6 \cdot 213,6 - 6 \cdot 69,9 = -258,9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}.$$

Ahora hallamos la variación en la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 2\,802,5 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-0,2589) \text{ J/K} = 2\,879,65 \text{ kJ} > 0 \text{ luego el proceso no es espontáneo.}$$



27. La variación de entropía (ΔS) en la fusión del hielo a 0°C y 1 atm es 22 J/mol K , y la variación de entalpía en esas condiciones es $\Delta H = 6,006 \text{ kJ}$:



Calcular la variación de energía libre ΔG° a 0°C , 2°C y -2°C (suponer que ΔH y ΔS no varían con la temperatura). Interpretar los resultados.



$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 6,006 \text{ kJ} - 273 \text{ K} \cdot (0,022) \text{ kJ/K} = 0 \text{ kJ}$ luego el proceso está en equilibrio, 0°C es la temperatura de fusión del hielo.

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 6,006 \text{ kJ} - 275 \text{ K} \cdot (0,022) \text{ kJ/K} = - 0,044 \text{ kJ} < 0$ luego el proceso es espontáneo.

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 6,006 \text{ kJ} - 271 \text{ K} \cdot (0,022) \text{ kJ/K} = 0,044 \text{ kJ} > 0$ luego el proceso no es espontáneo.



28. Utilizando los datos termodinámicos de la tabla 5, explicar por qué el magnesio reacciona con el ácido clorhídrico 1 M y no lo hace el cobre.



$\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ (\text{Mg}^{2+}) - 2 \cdot \Delta G^\circ (\text{H}^+) = - 456,0 - 2 \cdot 0 = - 456,0 \text{ kJ/mol} < 0$, luego el proceso es espontáneo.

$\Delta G^\circ_2 = \Delta G^\circ (\text{Cu}^{2+}) - 2 \cdot \Delta G^\circ (\text{H}^+) = 64,97 - 2 \cdot 0 = 64,97 \text{ kJ/mol} > 0$, luego el proceso no es espontáneo.



CUESTIONES Y PROBLEMAS GENERALES

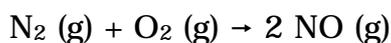
29. Utilizando los datos de entalpías de formación de la tabla 2, calcular la energía absorbida en la reacción global de la fotosíntesis:



Ya se ha hecho en el ejercicio nº 6: $\Delta H^\circ = 2 802.5 \text{ kJ/mol}$



③①. El monóxido de nitrógeno, NO, es un contaminante atmosférico producido en los motores de explosión por reacción del nitrógeno y oxígeno del aire a altas temperaturas. Calcular la entalpía de reacción para el proceso:

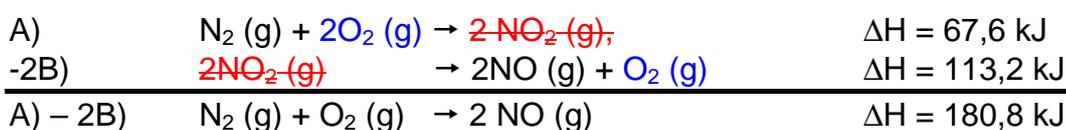


a partir de las entalpías de las siguientes reacciones:

- A) $\text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g}), \Delta H = 67,6 \text{ kJ}$
 B) $\text{NO} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2 (\text{g}), \Delta H = -56,6 \text{ kJ}$



Para obtener la reacción pedida combinamos:



③①. La reacción entre el nitrógeno y el hidrógeno para dar amoníaco es exotérmica. Experimentalmente se encuentra que cuando se ha obtenido 1 dm³ de amoníaco a 298 K y 1 atm, el calor desprendido aumenta en 0,9 °C la temperatura de 500 g de agua. Calcular la entalpía de formación estándar, ΔH° del amoníaco. (Calor específico del agua: 4,180 J/g °C).



El calor que el amoníaco ha comunicado al agua es:

$$Q = m \cdot c_{\text{Agua}} \cdot \Delta t = 500 \text{ g} \cdot 4,180 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} \cdot 0,9^\circ\text{C} = 1881 \text{ J}$$

Este calor lo han comunicado $n_{\text{amoníaco}} = \frac{PV}{RT} = \frac{11}{0,082 \cdot 298} = 0,41$ moles de NH₃, luego 1

mól habría desprendido $\Delta H^\circ = \frac{-1881 \text{ J}}{0,41 \text{ moles}} = -45878 \text{ J} \approx -45,88 \text{ kJ/mol}$.



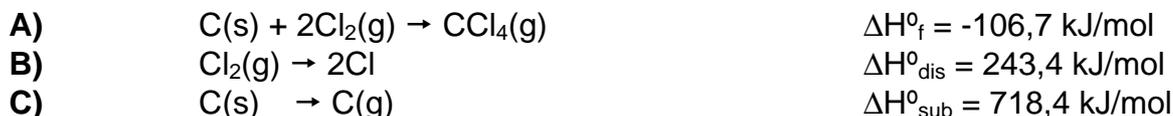
③②. Calcular la energía de enlace C-Cl en el CC1₄ (g) a partir de la siguiente Información: entalpía de formación del tetracloruro de carbono, $\Delta H^\circ_f (\text{CC1}_4) = -106,7 \text{ kJ/mol}$; energía de disociación del cloro gaseoso, $\Delta H^\circ_{\text{dis}} (\text{Cl}_2) = 243,4 \text{ kJ/mol}$; energía de sublimación del C (grafito), $\Delta H^\circ_{\text{sub}} (\text{C}) = 718,4 \text{ kJ/mol}$.



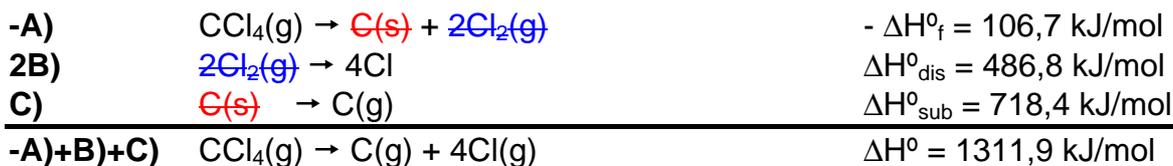
Buscamos la energía de la reacción:



Los procesos que se nos dan son:



para obtenerla podemos hacer:



Como esta energía se corresponde con la energía para ruptura de 4 enlaces C – Cl, la energía de un enlace C – Cl es:

$$E_e(\text{C} - \text{Cl}) = \frac{1311 \text{ kJ/mol}}{4} = 327,975 \text{ kJ/mol}$$



③③. El alcohol etílico, CH_3OH , tiene un valor energético similar al de los hidratos de carbono. Si la entalpía de combustión del etanol es $-1.362,6 \text{ kJ/mol}$, calcular el contenido energético del alcohol que se ingiere al tomar un vaso de vino de 120 ml de $12,5^\circ$ (12,5 % en volumen). La densidad del alcohol etílico es de $0,79 \text{ g/ml}$.



$$120 \text{ ml de vino} \cdot \frac{12,5 \text{ ml de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{100 \text{ ml de vino}} \cdot \frac{0,79 \text{ g de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ ml de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46 \text{ g de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1362,6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 351,02 \text{ kJ.}$$



Solución: $Q = 351,0 \text{ kJ}$

③④. Razonar la verdad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- Siempre que un sistema absorbe calor, aumenta su energía interna.
- En todos los procesos espontáneos, la entropía del sistema aumenta.
- Algunas reacciones exotérmicas no son espontáneas.
- En ciertas reacciones químicas, la variación de entalpía coincide con la variación de la energía interna.

e) Cuando una reacción endotérmica evoluciona espontáneamente, la entropía del universo aumenta.



a) ☹ Como la energía interna $\Delta U = Q + W$, si un sistema absorbe calor pero da igual o más energía en forma de trabajo, su energía interna no aumenta, permanece igual o disminuye.

b) ☹ Un proceso es espontáneo si la variación de su energía libre es negativa y, como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, si ΔS aumenta pero $\Delta H > T\Delta S$, entonces $\Delta G > 0$ y el proceso no será espontáneo.

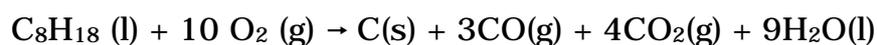
c) ☺ Es un caso similar al anterior, si la reacción es espontánea $\Delta H < 0$, pero si la entropía disminuye y $|T\Delta S| > |\Delta H|$, entonces $\Delta G > 0$ y el proceso no será espontáneo

d) ☺ Si el proceso transcurre a volumen constante (isócoro), si intervienen sólo sólidos y líquidos, como el trabajo es nulo (al ser $\Delta V = 0$) o la variación del número de moles en un proceso gaseoso es nula, entonces $\Delta U = \Delta H$.

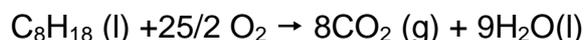
e) ☹ Lo que aumenta es la entropía del sistema pues la energía captada aumenta el estado de agitación de sus partículas, aumenta el desorden.



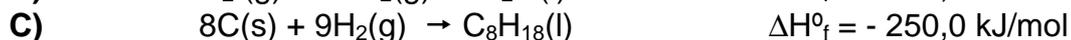
35. El octano, C_8H_{18} , es un componente de las gasolinas comerciales. Calcular la cantidad de calor desprendido en la combustión completa de un litro de octano líquido de densidad 0,8 g/ml. En la práctica, la combustión de las gasolinas es incompleta produciéndose también gases tóxicos, como el monóxido de carbono, CO, que se eliminan por el tubo de escape. Calcular el calor desprendido en la combustión incompleta de un litro de octano, si la ecuación puede representarse como:



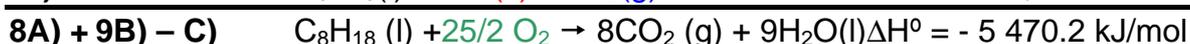
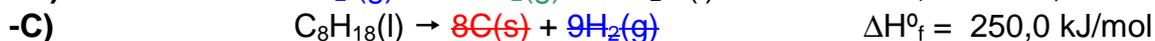
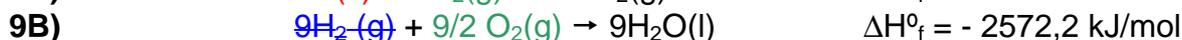
☼ Si la combustión es completa, el proceso es:



cuya energía vamos a calcular a partir de las reacciones de formación:



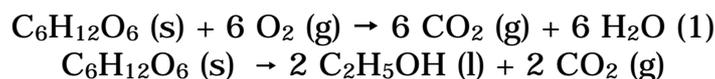
combinándolas:



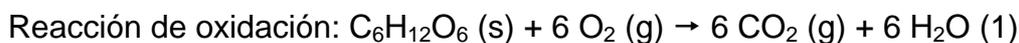
$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H = T\Delta S \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{181,2 \text{ kJ}}{0,216 \text{ kJ/K}} = 838,89 \text{ K}$, a partir de esa temperatura será espontáneo.



37. La oxidación de la glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ en los seres vivos produce CO_2 y H_2O ; en cambio, en la fermentación anaeróbica de las frutas se produce etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, y CO_2 :

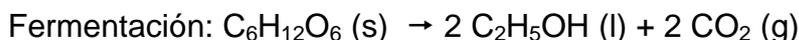


Utilizando los valores de entalpía de formación de la tabla 2, calcular el calor desprendido por gramo de glucosa en cada uno de los procesos anteriores.



La variación entálpica de esta reacción se ha calculado en el ejercicio nº 29 y resultó ser de 2 802,5 kJ/mol, luego:

$$1 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{2802,5 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 15,57 \text{ kJ/g}$$



Para hallar la variación entálpica de este proceso usamos las ecuaciones:



Solución: a) 15,57 kJ/g; b) 0,38 kJ/g

38. ¿Cuáles de los procesos siguientes son espontáneos?

- a) La disolución de azúcar en un vaso de té caliente.
- b) La reacción de sodio con agua. \checkmark
- c) La fusión del hielo a -2°C y 1 atm.
- d) La difusión de las moléculas de un perfume en un espacio cerrado.
- e) La formación de butano a partir de CO_2 y H_2O a temperatura ambiente.
- f) La formación de moléculas de H_2 a partir de sus átomos en condiciones estándar.



- a) Espontáneo.
- b) Espontáneo.
- c) No espontáneo.
- d) Espontáneo.
- e) No espontáneo.
- f) Espontáneo.



39. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son falsas?

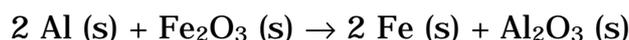
- a) La entalpía de formación del Hg (sólido) es cero.
- b) El método más preciso para determinar ΔH de una reacción es calcular la diferencia entre las energías de enlace de los reactivos y productos.
- c) La entalpía de formación del O (gas) es cero.
- d) El valor de ΔH para una reacción se puede medir experimentalmente.
- e) Todas las reacciones químicas donde $\Delta G < 0$ son muy rápidas.



- a) ☹ Como el Hg en condiciones normales es líquido (su estado más estable) su solidificación conlleva una variación entálpica no nula.
- b) ☹ Este método es sólo aproximado, es más preciso usar las energías de formación
- c) ☹ Es nula la formación de la molécula de oxígeno (O₂), que su forma más estable, no sus átomos
- d) ☺ En ciertas condiciones y para algunas reacciones si se puede calcular la variación entálpica por métodos calorimétricos.
- e) ☹ El que sea $\Delta G < 0$ sólo indica que el proceso es espontáneo pero nada indica sobre su velocidad, la reacción del hidrógeno con el oxígeno para formar agua es un proceso espontáneo pero su velocidad es muy lenta si no hay un detonante (una chispa por ejemplo).



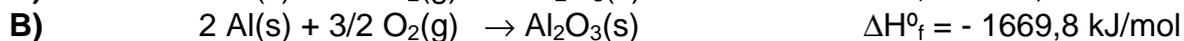
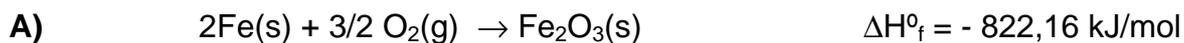
40. La reacción de una mezcla de polvo de aluminio con óxido de hierro (III) es tan exotérmica que el calor liberado es suficiente para fundir el hierro producido.



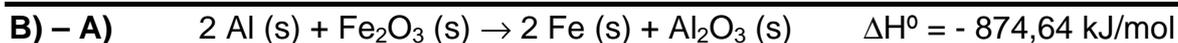
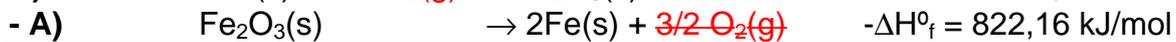
Sabiendo que las entalpías de formación estándar de los óxidos de hierro y aluminio son $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,16 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1669,8 \text{ kJ/mol}$ respectivamente, calcular el calor desprendido en la reacción de 25 g de Al(s) con un exceso de Fe₂O₃ (s).



Partimos de las reacciones de formación:



para obtener la variación entálpica del proceso pedido hacemos:



Y ahora hallamos el calor desprendido al reaccionar 25 g de aluminio:

$$25 \text{ g de Al} \cdot \frac{1 \text{ mol de Al}}{27 \text{ g de Al}} \cdot \frac{874,64 \text{ kJ}}{2 \text{ moles de Al}} = 392,43 \text{ kJ se desprenden}$$

