

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones, relativas a la variación de energía libre de Gibbs, ΔG , es verdadera o falsa:

- a) Puede ser positiva o negativa, pero nunca puede ser cero.
- b) Es independiente de la temperatura.
- c) Cuando ΔG es negativo, la reacción es espontánea.

Solución

a) **Falso.** $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, es decir ΔG consta de la suma de dos términos, uno que es la variación de entalpía (ΔH) y otro, el término entrópico ($-T\Delta S$), que está referido a la variación orden-desorden de la reacción. Luego la suma de estos dos términos puede ser positiva (reacción no espontánea de izquierda a derecha), negativa (reacción espontánea de izquierda a derecha) y cero cuando la reacción se encuentra en equilibrio termodinámico.

b) **Falso.** Como se puede observar el término entrópico ($-T\Delta S$) es directamente proporcional a la temperatura, luego ΔG depende de la temperatura.

c) **Verdadero.** Si ΔG es negativo quiere decir que los reactivos tienden a pasar a productos espontáneamente cediendo energía (de ahí el signo negativo de ΔG) y adquiriendo el sistema un estado de menor energía y por lo tanto más estable.

Cuestión 2

Explique cómo variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción química en la que $\Delta H^\circ < 0$ y $\Delta S^\circ < 0$, suponiendo que ambas magnitudes permanecen constantes con la variación de temperatura.

Solución

a) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Para temperaturas bajas el término entrópico ($-T\Delta S^\circ$) es mayor que cero (tiene un valor positivo) y menor en valor absoluto al término entálpico (ΔH°). Decimos que el término entálpico predomina sobre el término entrópico. Luego $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ y la reacción es espontánea.

b) Para altas temperaturas el término entrópico es positivo y mayor en valor absoluto que el término entálpico que es negativo. Luego el término entrópico predomina sobre el término entálpico y $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ y la reacción es no espontánea.

Cuestión 3

Indique, razonando la respuesta, si son verdaderas o falsas las siguientes proposiciones:

- La energía libre depende de la temperatura.
- No basta que una reacción sea exotérmica para que sea espontánea.
- En una reacción química la variación de entropía es siempre positiva.

Solución

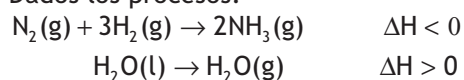
a) Verdadero. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, como vemos ΔG depende del término entrópico ($-T\Delta S$) y este depende de la temperatura.

b) Verdadero. Puede ocurrir que el término entálpico sea negativo y el término entrópico sea positivo y mayor en valor absoluto que ΔH , con lo cual predomina el término entrópico sobre el término entálpico, y ΔG será positivo y por lo tanto la reacción es no espontánea.

c) La entropía es una medida del desorden del sistema, y esta puede aumentar o disminuir, es decir ΔS puede ser positiva o negativa, si consideramos un sistema cerrado o abierto. Si consideramos un sistema aislado, es decir si consideramos el reactor y el medio ambiente que lo rodea (un ejemplo es el universo), según enuncia el Segundo Principio de la Termodinámica, "la entropía total siempre aumenta en un proceso irreversible y permanece constante en un proceso reversible".

Cuestión 4

Dados los procesos:



- Indique de forma razonada, cómo será el signo de ΔS en cada reacción.
- Analice la espontaneidad de ambos procesos.

Solución

a) La entropía es una medida del desorden del sistema, y esta puede aumentar o disminuir. En general una reacción que origina un aumento en el número de moles de gas va siempre acompañada de un aumento de la entropía y en este caso (reacción 1ª) disminuye el número de moles gaseosos que pasan de cuatro a dos, luego la entropía disminuye. El signo es negativo.

En cuanto a la segunda reacción, el desorden y por lo tanto la entropía aumenta al aumentar el movimiento caótico de las moléculas de agua al pasar de líquido a vapor de agua. La entropía aumenta y el signo es positivo.

b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a bajas temperaturas puesto que el término entálpico (ΔH) es negativo y predominará sobre el término entrópico ($-T\Delta S$) que es positivo, ΔG es negativo y la reacción es espontánea. En cambio a altas temperaturas es el término entrópico el que predominará sobre el término entálpico y ΔG es positivo luego la reacción es no espontánea.

En la segunda reacción, a bajas temperaturas predominará el término entálpico (ΔH) que es positivo, sobre el término entrópico ($-T\Delta S$) que es negativo y ΔG es positivo, luego la reacción es no espontánea. A altas temperaturas ocurre al contrario, es el término entálpico el que predominará sobre término entrópico y ΔG es negativo y la reacción es espontánea.

Cuestión 5

Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- Algunas reacciones exotérmicas son espontáneas.
- En ciertas reacciones químicas, la variación de entalpía coincide con la variación de energía interna.
- La variación de entropía de una reacción espontánea puede ser negativa.

Solución

a) Verdadero, se cumple para todas aquellas en que el término entálpico (ΔH) que es negativo predomine sobre el término entrópico ($-T\Delta S$), o ambos términos sean negativos. Recordemos que una reacción es espontánea cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Aquellas reacciones exotérmicas en las que el término entrópico sea positivo y predomine sobre el término entálpico, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, no serán espontáneas.

b) Verdadero. Se cumple cuando el trabajo termodinámico es cero; esto sucede cuando no hay variación en el número de moles gaseosos entre los reactivos y productos.

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$

cuando $\Delta n=0$, no hay variación en el número de moles gaseosos entre reactivos y productos, $\Delta H=\Delta U$.

c) Verdadero, pues la reacción es espontánea cuando $\Delta G<0$, indistintamente del valor de la variación de entropía ΔS . Un ejemplo lo tenemos en la solidificación del agua líquida a bajas temperaturas (por ejemplo -50°C), pues disminuye el desorden ($\Delta S<0$) y el término entálpico ($\Delta H<0$), predomina sobre el término entrópico ($-T\Delta S>0$) y la reacción es espontánea: $\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$.

Cuestión 6

Dada la reacción: $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})+7\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 4\text{CO}_2(\text{g})+6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Razone:

- Si a una misma temperatura, el calor desprendido a volumen constante es mayor, menor o igual que el desprendido si la reacción tuviera a presión constante.
- Si la entropía en la reacción anterior aumenta o disminuye.

Solución

a) La relación entre el calor a presión constante (ΔH) y el calor a volumen constante (ΔU) es: $\Delta H=\Delta U+p\Delta V=\Delta U+\Delta nRT$, siendo Δn la variación en el número de moles gaseosos de la reacción. En este caso $\Delta n=-5$, luego el trabajo termodinámico (ΔnRT) es una cantidad negativa, luego el calor desprendido a presión constante (ΔH) será menor que el calor desprendido a volumen constante.

b) Según explicamos antes, la entropía disminuye cuando se origina una disminución de los moles de gas en la reacción. En este caso en los reactivos hay 9 moles y en los productos sólo 4 moles luego la entropía disminuirá.

Cuestión 7

Indique razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Toda reacción química exotérmica es espontánea.
- En toda reacción química espontánea, la variación de entropía es positiva.
- En el cambio de estado $\text{H}_2\text{O}(\text{l})\rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se produce un aumento de entropía.

Solución

a) Falso. Para que una reacción sea espontánea la variación de energía libre (ΔG) debe ser menor que cero. $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, cuando el término entrópico ($-T\Delta S$) es

positivo y mayor en valor absoluto que el término entálpico (ΔH) la reacción es no espontánea.

b) Falso. Como hemos dicho antes la entropía es una magnitud termodinámica que nos mide el estado de desorden del sistema, y puede aumentar o disminuir. Un ejemplo de reacción espontánea en la que la entropía disminuye es la condensación del vapor de agua a 50 °C.

c) Verdadero. Según hemos estudiado antes la entropía aumenta (al igual que el desorden) cuando en la reacción se origina un aumento del número de moles gas, como es en este caso.

Cuestión 8

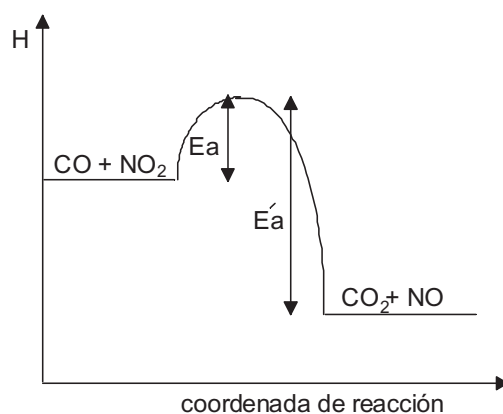
Dada la reacción: $\text{CO(g)} + \text{NO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{NO(g)}$.

a) Dibuje el diagrama de entalpía teniendo en cuenta que las energías de activación para la reacción directa e inversa son 134 kJ/mol y 360 kJ/mol.

b) Justifique si la reacción directa es exotérmica o endotérmica.

Solución

a)



b) Puesto que el contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos la reacción es exotérmica. La entalpía de la reacción sería la diferencia entre la energía de activación del proceso directo menos la energía de activación del proceso inverso. $\Delta H_r = 134 \text{ kJ} - 360 \text{ kJ} = -260 \text{ kJ}$

Cuestión 9

En una reacción en la que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, se considera que ambas funciones termodinámicas permanecen constantes al cambiar la temperatura. Razone, en función de la temperatura, cuándo esta reacción:

- Estará en equilibrio.
- Será espontánea.

Solución

a) Una reacción se encuentra en equilibrio termodinámico cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, y esto sucede cuando el término entrópico ($-T\Delta S$) iguale en valor absoluto y signo contrario al término entálpico (ΔH), esto sucede en este caso a una cierta temperatura tal que $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

b) Una reacción es espontánea cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ y esto sucede cuando el término entálpico (ΔH) que es negativo, es mayor en valor absoluto que el término entrópico ($-T\Delta S^\circ$) que es positivo.

Cuestión 10

Dada reacción: $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = 43 \text{ KJ}$ $\Delta S = 80 \text{ J/K}$.

- Justifique el signo positivo de la variación entropía.
- Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura ¿será espontánea la reacción a 27 °C?

Solución

a) El desorden y por lo tanto la entropía en una reacción, aumenta cuando se origina un aumento de moles de gas. En este caso, en los productos hay 1,5 moles y en los reactivos solo un mol. Luego la entropía aumenta y el signo de ΔS es positivo.

b) Una reacción es espontánea cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ y en este caso vale:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 43 \text{ kJ} - (273 + 27) \text{ K} \cdot 80 \text{ J/K} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 19 \text{ kJ} > 0$, luego la reacción es no espontánea.

Cuestión 11

- a) Razone si cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna.
- b) Justifique cómo varía la entropía en la reacción:
 $2\text{KClO}_4(\text{s}) \rightarrow 2\text{KClO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

Solución

a) Según el primer principio: $\Delta U = Q - W = Q - p\Delta V$, y puesto que $\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}} > 0$, el término $-p\Delta V < 0$, luego el sistema disminuye su energía interna.

b) Al aumentar el número de moles de gas que se originan en la reacción aumenta el desorden y por lo tanto la entropía (de ningún mol en estado gaseoso se pasa a un mol).

Cuestión 12

Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones, en relación con un proceso exotérmico:

- a) La entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.
- b) El proceso siempre será espontáneo.

Solución

a) *Falso*. Puesto que la entalpía de reacción es la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos y el enunciado indica que la reacción es exotérmica, es decir tiene signo negativo, ello indica que la entalpía de los reactivos debe ser mayor que la entalpía de los productos.

b) *Falso*. Para que una reacción sea espontánea la variación de energía libre (ΔG) debe ser menor que cero. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, cuando el término entrópico ($-T\Delta S$) es positivo y mayor en valor absoluto que el término entálpico (ΔH) la reacción es no espontánea.

Cuestión 13

Indique, razonadamente, cómo variará la entropía en los siguientes procesos:

- a) Disolución de nitrato de potasio, KNO_3 , en agua.
- b) Solidificación del agua.
- c) Síntesis del amoníaco: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

Solución

a) Al disolverse una sal en agua los iones pasan de un estado de ordenación cristalina a un desorden total en el seno de la disolución, por lo tanto la entropía aumentará.

b) En la solidificación de agua las moléculas de líquido pasan de un estado de vibración alto y con pequeñas fuerzas intermoleculares a un estado de vibración bastante inferior y con unas fuerzas intermoleculares mucho más fuertes, con lo cual se produce una ordenación cristalina de dichas moléculas de agua. Esta ordenación hace que el desorden disminuya y la entropía también.

c) En la síntesis del amoníaco hay una reducción de las moléculas que hay en estado de gas (de cuatro pasan a dos), por lo tanto esta agrupación disminuye el desorden y también la entropía.

Cuestión 14

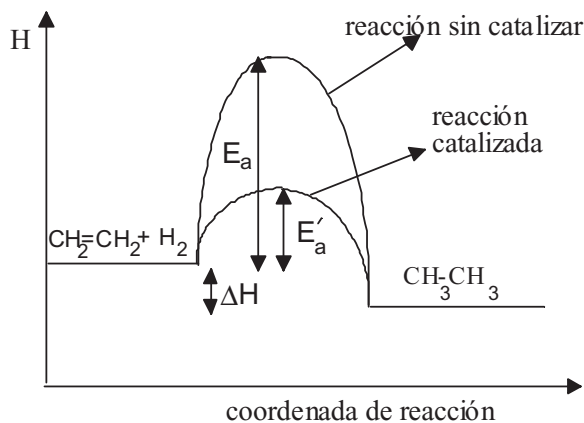
a) Dibuje el diagrama entálpico de la reacción: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ sabiendo que la reacción directa es exotérmica y muy lenta, a presión atmosférica y temperatura ambiente.

b) ¿Cómo se modifica el diagrama entálpico de la reacción anterior por efecto de un catalizador positivo?

c) Justifique si la reacción inversa sería endotérmica o exotérmica.

Solución

a)



b) Como se puede apreciar en la figura el catalizador positivo crea un nuevo camino de reacción donde la energía de activación es mucho menor (E'_a), con lo que la velocidad de reacción aumenta notablemente.

c) Puesto que la reacción directa es exotérmica (se cede calor al pasar de reactivos a productos) la reacción inversa será endotérmica (es necesario aplicar calor para producirla), y el calor que es necesario aplicar será el mismo que el de la reacción directa.

Cuestión 15

Justifique si es posible que:

- Una reacción endotérmica sea espontánea.
- Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante sean iguales en algún proceso químico.

Solución

a) Por supuesto que sí. Según hemos dicho $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, consta de dos términos el término entálpico (ΔH), y el término entrópico ($-T\Delta S$). Aunque el término entálpico (ΔH) sea positivo si el término entrópico ($-T\Delta S$) es negativo y mayor en valor absoluto que el término entálpico, la suma de los dos términos será menor que cero que es la condición para que una reacción sea espontánea.

b) Verdadero. Se cumple cuando el trabajo termodinámico es cero; esto sucede cuando no hay variación en el número de moles gaseosos entre los reactivos y productos.

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$; cuando $\Delta n=0$, no hay variación en el número de moles gaseosos entre reactivos y productos, $\Delta H = \Delta U$.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

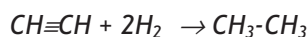
Problema 1

Calcule la variación de entalpía de reacción estándar de hidrogenación del acetileno (C_2H_2) para formar etano:

- a) A partir de las energías medias de enlace: (C-H)=414 kJ/mol; (H-H)=436 kJ/mol; (C-C)=347 kJ/mol; (C≡C)=837 kJ/mol.
 b) A partir de las entalpías de formación estándar del etano, $\Delta H_f^\circ(C_2H_6) = -85$ kJ/mol ; y del acetileno, $\Delta H_f^\circ(C_2H_2) = 227$ kJ/mol .

Solución

a) Escribimos la ecuación de hidrogenación del acetileno con formación de etano:



y aplicamos la ecuación:

$$\Delta H^\circ = \Sigma \text{energía enlaces rotos} - \Sigma \text{energía enlaces formados}$$

Enlaces rotos	Enlaces formados
1(C≡C)	1(C-C)
2(H-H)	4(C-H)

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(C \equiv C) + 2 \cdot \Delta H^\circ(H-H) - 4 \cdot \Delta H^\circ(C-H) - \Delta H^\circ(C-C)$$

$$\Delta H_r^\circ = 837 + 2 \cdot (436) - 4 \cdot (414) - 347 = -294 \text{ kJ/mol}$$

b) Según la definición de entalpía de reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma \Delta H_{f(\text{productos})}^\circ - \Sigma \Delta H_{f(\text{reactivos})}^\circ = \Delta H_f^\circ(CH_3-CH_3) - \Delta H_f^\circ(CH \equiv CH) - \Delta H_f^\circ(H_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = -85 - 227 - 2(0) = -312 \text{ kJ/mol}$$

Problema 2

A partir de los datos suministrados, calcule la variación de la entalpía de formación estándar del propano.

Datos de energías medias de enlace en kJ/mol: (C-H)=414; (C-C)=347; (H-H)=436.

Dato de Entalpía de sublimación: $C(s) \rightarrow C(g)$, $\Delta H^\circ = 712$ kJ/mol .

Solución 1

Escribimos la ecuación de formación del propano: $3C(s) + 4H_2 \rightarrow C_3H_8(g)$. La entalpía de formación del propano se puede calcular a partir de la entalpía de reacción y a partir de las entalpías de enlace.

A partir de la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(C_3H_8) - 4 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(C) = \Delta H_f^\circ(C_3H_8)$$

A partir de las energías de enlace:

$$\Delta H_r^\circ = 3 \cdot \Delta H^\circ(\text{sublimación de C}) + 4 \cdot \Delta H^\circ(H-H) - 8 \cdot \Delta H^\circ(C-H) - 2 \cdot \Delta H^\circ(C-C)$$

$$\Delta H_r^\circ = 3 \cdot 712 + 4 \cdot 436 - 8 \cdot 414 - 2 \cdot 347 = -126 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Igualando ambas expresiones: } \Delta H_f^\circ(C_3H_8) = \Delta H_r^\circ = -126 \text{ kJ/mol}$$

Solución 2

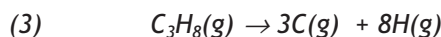
También puede resolverse el ejercicio aplicando la ley de Hess, formando la ecuación problema como suma de las reacciones que nos dan.

La ecuación problema es: $3C(s) + 4H_2 \rightarrow C_3H_8(g) \quad \Delta H_r^\circ$

y las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos son:



y además se puede obtener la energía de disociación del propano en sus átomos constituyentes:

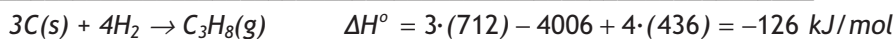


$$\Delta H^\circ = \sum \text{energía enlaces rotos} - \sum \text{energía enlaces formados}$$

$$\Delta H_r^\circ = 8 \cdot \Delta H^\circ(C-H) + 2 \cdot \Delta H^\circ(C-C) = 8 \cdot (414) + 2 \cdot (347) = 4006 \text{ kJ/mol}$$

la ecuación problema se puede obtener como: $3(1) - (3) + 4(2)$.

Efectivamente:



Problema 3

a) Calcule la variación de entalpía que se produce en la reacción de combustión del butano en condiciones estándar, enunciando los principios teóricos o leyes en los que se basa.

b) ¿Qué cantidad de calor se desprenderá en la combustión completa de los 12 kg de butano que contiene una bombona?

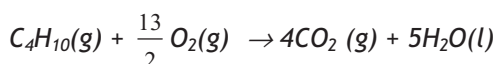
Datos: Entalpías de formación estándar: $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = -393 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})] = -125 \text{ kJ/mol}$.

Masas atómicas: H=1; C=12; O= 16.

Solución

a) Se escribe la ecuación de combustión ajustada



Teniendo en cuenta que la entalpía es una función de estado, esto es, sólo depende del estado inicial y final del sistema y no del camino por el que transcurre la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f(\text{productos})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactivos})}^\circ = 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$\Delta H_r^\circ = 4 \cdot (-393) + 5 \cdot (-286) - (-125) = -2877 \text{ kJ/mol}$$

b) Calculamos en primer lugar número de moles contenidos en 12 kg de butano:

$$n = g/M_m = 12.000\text{g}/58 \text{ g/mol} = 206'9 \text{ moles}$$

Así pues, el calor desprendido en la combustión de estos moles de butano será:
 $Q = 206'9 \text{ moles} \cdot (-2877 \text{ kJ/mol}) = -595251 \text{ kJ}$.

Problema 4

A partir de los datos tabulados correspondientes a energías de enlace:

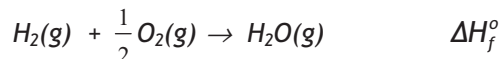
Enlace	Energía de enlace (kJ/mol)
H-H	436
O=O	498
O-H	464

a) Calcule la entalpía de formación estándar del agua en estado gaseoso.

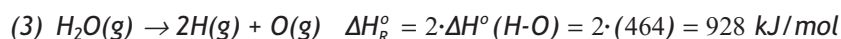
b) Compare el resultado obtenido por este método con el calculado a partir de sus elementos (-247 kJ/mol), aportando una posible explicación de discrepancia, si la hubiera.

Solución

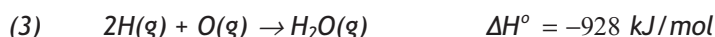
a) Escribamos la ecuación de formación del agua en estado gaseoso:



Aplicamos la ley de Hess describiendo la reacción problema como suma de varias reacciones que nos indican en los datos:



La reacción problema es la suma de (1) + $\frac{1}{2}$ (2) - (3)



b) Como se puede observar el resultado no difiere mucho del dado en el enunciado (-247 kJ), aunque es más fiable éste último, ya que los datos empleados en la reacción (3) son entalpías medias de enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno en distintas sustancias en las cuales existe dicho enlace y no coinciden exactamente con la entalpía de enlace O-H de la molécula de agua.

Problema 5

En un calorímetro adecuado a 25° C y 1 atm de presión, se queman completamente 5 cm³ de etanol (C₂H₅OH) produciéndose dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. El calor desprendido a presión constante, es 117'04 kJ. Calcule:

a) La variación de entalpía de combustión estándar del etanol.

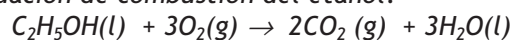
b) La variación de energía interna a la temperatura de 25° C.

Datos: Densidad del etanol=0'79 g/cm³; R=8'31 J K⁻¹mol⁻¹.

Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

Solución

a) Escribimos la ecuación de combustión del etanol:



Para calcular el calor desprendido a presión constante debemos averiguar primero el número de gramos de etanol y después, el número de moles de etanol:

$$n^\circ \text{ de g de etanol} = 5 \text{ cm}^3 \frac{0,79 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 3,95 \text{ g de etanol}$$

$$n^\circ \text{ de moles de etanol} = \frac{3,95 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 0,086 \text{ moles}$$

Sabiendo que la entalpía de combustión es el calor desprendido para un mol, establecemos una relación de proporcionalidad:

$$\frac{0,086 \text{ moles}}{-117,04 \text{ kJ}} = \frac{1 \text{ mol}}{x} \Rightarrow x = -1360,9 \text{ kJ/mol}$$

b) La variación de energía interna está relacionada con la variación de entalpía según la ecuación: $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$ siendo Δn la variación en el número de moles gaseosos que existe en la reacción, por lo que despejando y sustituyendo:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = -1360,9 \text{ kJ/mol} - (-1) \cdot \frac{8,31 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot 298 \text{ K} = -1358,4 \text{ kJ/mol}$$

Puesto que $\Delta n = 2 - 3 = -1$.

Problema 6

Calcule la energía media de los enlaces químicos C-H y C-C utilizando los datos de la tabla siguiente:

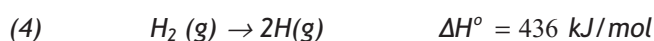
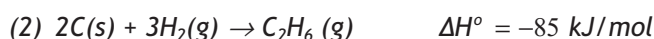
Sustancia	Proceso	ΔH° (kJ/mol)
CH ₄ (g)	Formación	-74,8
C ₂ H ₆ (g)	Formación	-85
C(s) → C(g)	Sublimación	715
H ₂ (g)	Disociación	436

Solución

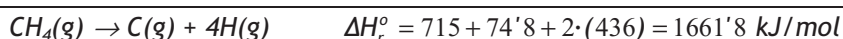
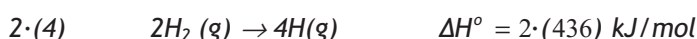
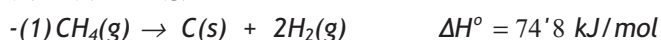
a) Para calcular la energía de enlace C-H, necesitamos una ecuación termoquímica en la que aparezca dicha energía en función de los datos aportados. La ecuación buscada es la de disociación del metano en sus átomos constituyentes:



La entalpía de la reacción anterior la podemos calcular aplicando la ley de Hess, como suma de varias reacciones que nos indican:

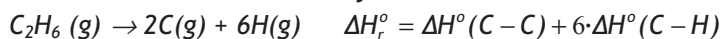


Efectivamente, si sumamos (3) - (1) +2(4) obtenemos la ecuación problema:

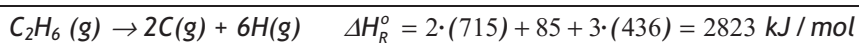
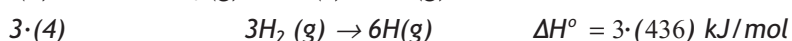
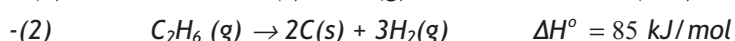
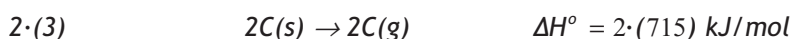


luego: $\Delta H_r^\circ = 4 \cdot \Delta H^\circ(\text{C-H}) = 1661'8 \Rightarrow \Delta H^\circ(\text{C-H}) = 1661'8 / 4 = 415'4 \text{ kJ/mol}$

b) Para calcular la energía de enlace C-C planteamos la ecuación de disociación del etano en sus átomos constituyentes:



ΔH_r° se puede calcular por la ley de Hess como suma de 2(3) - (2) + 3(4):



luego $\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(\text{C-C}) + 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{C-H}) = 2823 \text{ kJ/mol}$

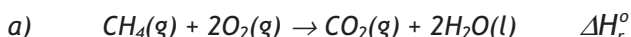
y despejando $\Delta H^\circ(\text{C-C}) = 2823 - 6 \cdot 415'4 = 330'6 \text{ kJ/mol}$

Problema 7

Las variaciones de entalpías de formación estándar del $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son, respectivamente, $-74'8 \text{ kJ/mol}$; -395 kJ/mol y $-285'5 \text{ kJ/mol}$. Calcule:

- a) La variación de entalpía de combustión del metano.
b) El calor producido en la combustión completa de 1 m^3 de metano medido en condiciones normales.

Dato: $R=0'082 \text{ atm L K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Solución

Para la reacción anterior vamos a calcular la entalpía basándonos en la propiedad de la entalpía de ser una función de estado, es decir no depende del camino seguido sino de la posición inicial y final, por lo tanto la podemos expresar como:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_r^\circ = -395 + 2 \cdot (-285'5) - (-74'8) = -891'2 \text{ kJ/mol}$$

- b) Para este cálculo tenemos en cuenta que un gas en condiciones normales ocupa un volumen de $22,4 \text{ L}$, luego:

$$Q = 1 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22'4 \text{ L}} \cdot \frac{-891'2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -39786 \text{ kJ}$$

Problema 8

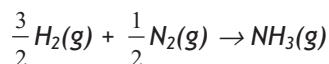
- a) Calcule la variación de entalpía de formación del amoníaco, a partir de los siguientes datos de energías de enlace: $(\text{H-H})=436 \text{ kJ/mol}$; $(\text{N-H})=389 \text{ kJ/mol}$; $(\text{N}\equiv\text{N})=946 \text{ kJ/mol}$.

- b) Calcule la variación de energía interna en la formación del amoníaco a la temperatura de 25°C .

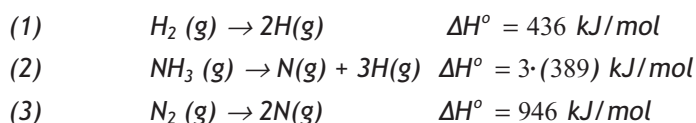
Dato: $R=8'31 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Solución

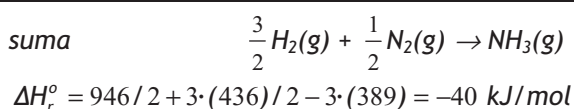
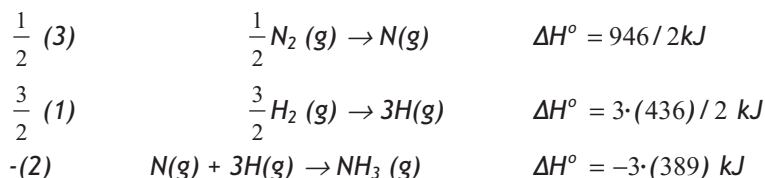
- a) Escribimos la reacción de formación del amoníaco:



y a partir de los datos se pueden obtener las reacciones:



Podemos observar que sumando $\frac{1}{2}(3) + \frac{3}{2}(1) - (2)$ se obtiene la reacción problema:

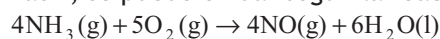


$$b) \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = -40 \text{ kJ/mol} - (-1) \cdot \frac{8'31 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot 298 \text{ K} = -37'5 \text{ kJ/mol} \text{ pues}$$

$$\Delta n \text{ de la reacción problema} = 1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1.$$

Problema 9

El amoníaco, a 25°C y 1 atm, se puede oxidar según la reacción:



Calcule:

- La variación de entalpía.
- La variación de energía interna.

Datos: $R=8'31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46'2 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] = 90'4 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286'4 \text{ kJ/mol}$

Solución

a) Al igual que en el ejercicio 7, calculamos la variación de entalpía de la reacción.

$$\begin{aligned}
 \Delta H_r^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) - 5 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) \\
 \Delta H_r^\circ &= 4 \cdot (90'4) + 6 \cdot (-286'4) - 4 \cdot (-46'2) - 5 \cdot 0 = -1172 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$b) \Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -1172 \text{ kJ/mol} - (-5 \text{ mol}) \cdot \frac{8.314 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot 298 \text{ K} = -1159.6 \text{ kJ/mol.}$$

pues Δn de la reacción problema = 4 - 5 - 4 = -5.

Problema 10

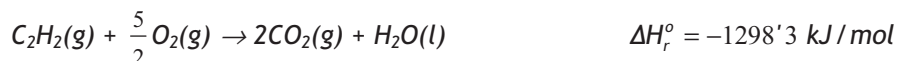
a) Calcule la variación de entalpía de formación estándar del acetileno (etino) a partir de las entalpías de combustión estándares (kJ/mol) del hidrógeno, carbono (grafito) y acetileno cuyos valores son, respectivamente: -285'3; -393'3 y -1298'3.

b) Calcule el calor desprendido, a presión constante, cuando se quema 1 kg de acetileno.

Datos. Masas atómicas: H=1; C=12.

Solución

a) Escribimos la ecuación de combustión del acetileno:



y a partir de la relación:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2)$$

calculamos $\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2)$.

$$-1298.3 \text{ kJ/mol} = 2(-393.5) + (-285.3) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) \text{ y despejando } \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2),$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = +1298.3 + 2 \cdot (-393.5) + (-285.3) = 226 \text{ kJ/mol}$$

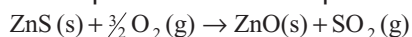
b) Para calcular el calor desprendido al quemar 1 kg de acetileno establecemos la relación:

$$\frac{26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{-1298.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1000 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = -49934.6 \text{ kJ}$$

masa molecular del acetileno = 26 g/mol.

Problema 11

a) Calcule la variación de entalpía estándar correspondiente a la reacción:



b) ¿Qué calor se absorbe o desprende, a presión constante, cuando reaccionan 100 g de ZnS(s) con oxígeno en exceso?

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{ZnS}(s)] = -202'9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{ZnO}(s)] = -348'0 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_f^\circ [\text{SO}_2(g)] = -296'1 \text{ kJ/mol}$; Masas atómicas: O=16; S=32; Zn=65'4.

Solución

a) Aplicando la propiedad de la entalpía de reacción de ser una función de estado:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ (\text{ZnO}) + \Delta H_f^\circ (\text{SO}_2) - \Delta H_f^\circ (\text{ZnS})$$

$$\Delta H_r^\circ = -348'0 + (-296'1) - (-202'9) = -441'2 \text{ kJ}$$

b) Para calcular el calor desprendido al reaccionar 100 g de ZnS, establecemos la relación:

$$\frac{97'4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{-441'2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{100 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = -452'98 \text{ kJ}$$

masa molecular del ZnS = 97'4 g/mol

Problema 12

a) Calcule la variación de entalpía que se produce cuando se obtiene benceno a partir del acetileno (etino) según la reacción: $3\text{C}_2\text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(l)$, sabiendo que las entalpías de formación del acetileno gaseoso y del benceno líquido son 226'7 kJ/mol y -49'0 kJ/mol, respectivamente.

b) Calcule el calor producido, a presión constante, cuando se queman 100 g de acetileno gaseoso sabiendo que:

$\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(g)] = -393 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(l)] = -286 \text{ kJ/mol}$
 Masas atómicas: H=1; C=12.

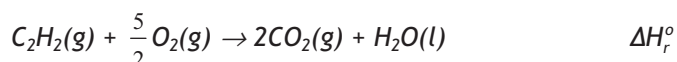
Solución

a) Aplicando la ecuación:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = -49'0 - 3 \cdot (226'7) = -729'1 \text{ kJ}$$

b) Calculamos en primer lugar la entalpía de combustión del acetileno:



$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-393'5) + (-286) - (226'7) = -1298'7 \text{ kJ}$$

Para calcular el calor desprendido al quemar 100 g de acetileno establecemos la relación:

$$\frac{26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{-1298'7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{100 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = -4995 \text{ kJ}$$

siendo la masa molecular del acetileno = 26 g/mol.

Problema 13

Dada la reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

a) Determine la cantidad de calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 3 kg de carbonato de calcio.

b) Qué cantidad de carbonato de calcio se deberá utilizar para producir 7 kg de óxido de calcio si el rendimiento es del 90%.

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{CaCO}_3(\text{s})] = -1209'6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = -393 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_f^\circ [\text{CaO}(\text{s})] = -635'1 \text{ kJ/mol}$; Masas atómicas: C=12; O=16; Ca=40.

Solución

$$a) \Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ (\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) - \Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta H_r^\circ = -635'1 + (-393) - (-1209'6) = 181'5 \text{ kJ/mol}$$

para calcular la cantidad de calor necesaria para descomponer 3000 g de esta sustancia, establecemos la siguiente relación:

$$\frac{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{181'5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{3000 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = 5445 \text{ kJ.}$$

b) Para calcular la cantidad de carbonato necesario para obtener 7 kg = 7000 g de cal, establecemos la siguiente relación:

$$\frac{100 \text{ g CaCO}_3}{56 \text{ g CaO}} = \frac{x}{7000} \Rightarrow x = 12500 \text{ g de CaCO}_3$$

masa molecular del carbonato cálcico=100 g/mol.

Como el rendimiento es del 90% debemos utilizar más cantidad de CaCO_3 para obtener la cantidad deseada:

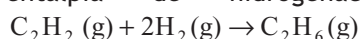
$$12500 \text{ g} \cdot \frac{100 \text{ g totales}}{90 \text{ g puros}} = 13889 \text{ g de CaCO}_3$$

Problema 14

Las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gas son respectivamente, -286 kJ/mol y -393 kJ/mol a 25 °C y la entalpía de combustión del acetileno es -1299 kJ/mol.

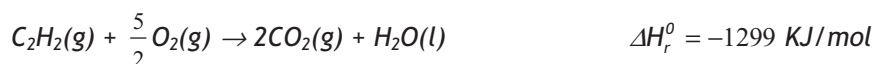
a) Calcule la entalpía de formación del acetileno si consideramos que el agua formada en la combustión está en estado líquido.

b) Sabiendo que la entalpía de formación del etano es -85 kJ/mol, calcule la entalpía de hidrogenación del acetileno según la reacción:



Solución

a) A partir de la reacción de combustión del acetileno:

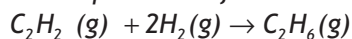


$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) =$$

$$-1299 \text{ kJ/mol} = 2 \cdot (-393) + (-286) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = +1299 + 2(-393) + (-286) = 227 \text{ kJ/mol}$$

b) Para calcular la entalpía de reacción de hidrogenación del acetileno tenemos en cuenta que es una función de estado:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = -85 - 227 = -312 \text{ kJ/mol}$$

Problema 15

Uno de los alimentos más consumido es la sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Cuando reacciona con el oxígeno se transforma en dióxido de carbono y agua desprendiendo 348'9 kJ/mol, a la presión de una atmósfera. El torrente sanguíneo absorbe, por término medio, 26 moles de O_2 en 24 horas. Con esta cantidad de oxígeno:

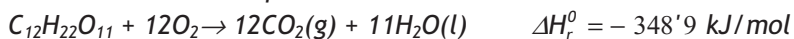
a) ¿Cuántos gramos de sacarosa se pueden quemar al día?

b) ¿Cuántos kJ se producirán en la combustión?

Datos: Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

Solución

a) Escribimos la reacción problema:



Puesto que el torrente sanguíneo absorbe 26 moles de O_2 en 24 horas, determinamos los moles de sacarosa que se pueden quemar en ese tiempo:

$$\frac{1 \text{ mol sacarosa}}{\text{reacciona } 12 \text{ moles } O_2} = \frac{x \text{ moles sacarosa}}{26 \text{ moles } O_2} \Rightarrow x = 2'17 \text{ moles de sacarosa}$$

y, puesto que 1 mol son 342 g, tenemos que:

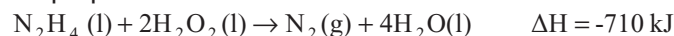
$$\text{Masa sacarosa} = n^\circ \text{ de moles} \cdot M_m = 2'17 \cdot 342 = 741 \text{ g}$$

b) Para calcular el calor desprendido tenemos en cuenta la entalpía de combustión:

$$Q = \frac{-348'9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \cdot 2'17 \text{ moles} = -755'95 \text{ kJ}$$

Problema 16

La reacción entre la hidracina (N_2H_4) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se utiliza para la propulsión de cohetes:



Las entalpías de formación de $H_2O_2(l)$ y del $H_2O(l)$ son $-187'8$ y -286 kJ/mol, respectivamente.

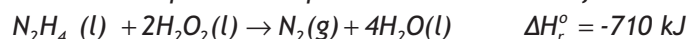
a) Calcule la entalpía de formación de la hidracina.

b) ¿Qué volumen de nitrógeno, medido a 10°C y 50 mm de mercurio, se producirá cuando reaccionen 64 g de hidracina?

Datos: $R=0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: H=1; N=14; O=16.

Solución

a) Considerando que la entalpía de reacción es una función de estado:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f(\text{productos})}^\circ - \Delta H_{f(\text{reactivos})}^\circ = \Delta H_f^\circ(N_2) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(N_2H_4) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O_2)$$

despejando $\Delta H_f^\circ(N_2H_4)$

$$\Delta H_f^\circ(N_2H_4) = \Delta H_f^\circ(N_2) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O_2) - \Delta H_r^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ(N_2H_4) = 0 + 4(-286) - 2(-187'8) - (-710) = -58'4 \text{ kJ/mol}$$

b) Los moles de hidracina son:

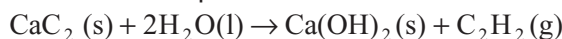
$$n^{\circ} \text{ de moles} = \frac{64\text{g}}{32\text{g/mol}} = 2 \text{ moles}$$

y, según la reacción, con dos moles de hidracina se obtienen dos moles de nitrógeno, que ocupan un volumen de:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2 \text{ moles} \cdot (0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol}) \cdot 283 \text{ K}}{50 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}} = 705'5 \text{ L.}$$

Problema 17

a) Calcule la variación de la entalpía de reacción estándar:



b) Qué calor se desprende en la combustión de 100 dm³ de acetileno, C₂H₂, medidos a 25 °C y 1 atm.

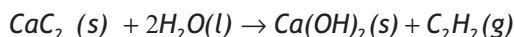
Datos: $\Delta H_f^{\circ}[\text{CaC}_2(\text{s})] = -59'0 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] = -393 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_f^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^{\circ}[\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})] = -986 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_f^{\circ}[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] = 227 \text{ kJ/mol}$

Solución

a) El cálculo de la entalpía de reacción se realiza teniendo en cuenta que es una función de estado:



$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{productos}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

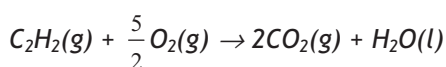
$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}[\text{Ca}(\text{OH})_2] + \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2) - 2 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{CaC}_2)$$

$$\Delta H_r^{\circ} = -986 + 227 - 2 \cdot (-286) - (-59,0) = -128 \text{ kJ.}$$

b) Para calcular el calor desprendido se calcula en primer lugar el número de moles de acetileno contenido en 100 dm³:

$$n^{\circ} \text{ de moles} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol} \cdot 298\text{K}} = 4'092 \text{ moles de acetileno}$$

A continuación se calcula ΔH_r° de la combustión del acetileno:



$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{productos}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

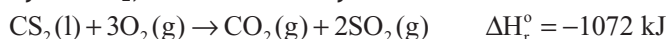
$$\Delta H_r^{\circ} = 2 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2) + \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-393) + (-286) - 227 = -1299 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{y por último: } Q = n^\circ \text{ de moles} \cdot \Delta H_r^\circ = 4'092 \cdot (-1299) = -5315'5 \text{ kJ}$$

Problema 18

Dadas las entalpías de formación estándar del dióxido de carbono (CO_2), -393 kJ mol^{-1} y del SO_2 , $-296'8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la de combustión del disulfuro de carbono:



Calcule:

- La entalpía de formación estándar del disulfuro de carbono.
- La energía necesaria para la síntesis de 2'5 kg de disulfuro de carbono.

Datos de Masas atómicas: C=12; S=32.

Solución

a) Considerando que la entalpía de reacción es una función de estado:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CS}_2) \quad \text{y despejando } \Delta H_f^\circ(\text{CS}_2)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CS}_2) = -393 + 2(-296'8) - (-1072) = 85'4 \text{ kJ/mol}$$

b) Se calcula en primer lugar el número de moles contenidos en 2'5 kg de disulfuro de carbono:

$$n^\circ \text{ de moles} = \frac{2500 \text{ g}}{76 \text{ g/mol}} = 32'9 \text{ moles de CS}_2$$

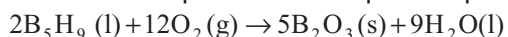
masa molecular = 76 g/mol

a continuación calculamos la energía necesaria:

$$Q = n^\circ \text{ de moles} \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CS}_2) = 32'9 \text{ moles} \cdot (85'4 \text{ kJ/mol}) = 2809'7 \text{ kJ}$$

Problema 19

La combustión del pentaborano líquido se produce según la reacción:



- Calcule: La entalpía de reacción estándar.
- El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de un gramo de pentaborano.

Datos. Masas atómicas: H=1; B=11. $\Delta H_f^\circ[\text{B}_5\text{H}_9(\text{l})] = 73'2 \text{ kJ/mol}$;

$$\Delta H_f^\circ[\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})] = -1263'6 \text{ kJ/mol} ; \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$$

Solución

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = 5 \cdot \Delta H_f^\circ(B_2O_3) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(B_5H_9)$$

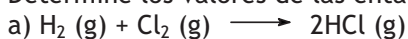
$$\Delta H_r^\circ = 5 \cdot (-1263'6) + 9 \cdot (-286) - 2 \cdot (73'2) = -9038'4 \text{ kJ}$$

c) Para calcular el calor desprendido hemos de tener en cuenta que con dos moles de pentaborano se desprenden - 9038'4 kJ, y a partir de aquí considerando la masa molecular de este compuesto (64 g/mol):

$$\frac{2 \text{ mol} \cdot 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{-9038'4 \text{ kJ}} = \frac{1 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = -70'6 \text{ kJ}$$

Problema 20

Determine los valores de las entalpías de las siguientes reacciones:



Datos: Energías medias de enlace ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); (H-H)=436'0; (Cl-Cl)=243; (C-H)=414; (C=C)=611; (H-Cl)=431; (C-C)=347.

Solución

a) La entalpía de reacción se puede obtener como diferencia entre las energías de enlace de los enlaces rotos y los enlaces formados:

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma \text{energía enlaces rotos} - \Sigma \text{energía enlaces formados}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(H-H) + \Delta H^\circ(Cl-Cl) - 2 \cdot \Delta H^\circ(Cl-H)$$

$$\Delta H_r^\circ = 436 + 243 - 2 \cdot (431) = -183 \text{ kJ}$$



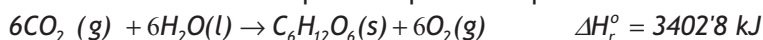
$$\Delta H_r^\circ = \Sigma \text{energía enlaces rotos} - \Sigma \text{energía enlaces formados}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(C=C) + \Delta H^\circ(H-H) - \Delta H^\circ(C-C) - 2 \Delta H^\circ(C-H)$$

$$\Delta H_r^\circ = 611 + 436 - 347 - 2 \cdot 414 = -128 \text{ kJ}$$

Problema 21

El proceso de fotosíntesis se puede representar por la ecuación:



Calcule:

- La entalpía de formación estándar de la glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
- La energía necesaria para la formación de 500 g de glucosa mediante fotosíntesis.

Datos: $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285'8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393 \text{ kJ/mol}$

Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16.

Solución

$$\text{a) } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$$

y despejando la entalpía de formación de la glucosa:

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \Delta H_r^\circ + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3402'8 + 6(-285'8) + 6(-393) = -670 \text{ kJ/mol}$$

- Se determina en primer lugar el número de moles de glucosa contenidos en 500 g, teniendo en cuenta que la masa molecular de la glucosa es 180 g/mol, y a partir de la $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ se determina la energía necesaria para su formación.

$$Q = n^\circ \text{ de moles} \cdot \Delta H_f^\circ = \frac{500 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} \cdot 3402'8 \text{ kJ/mol} = 9452 \text{ kJ}$$

Problema 22

Calcule:

- La variación de entalpía estándar para la descomposición de 1 mol de carbonato de calcio, $\text{CaCO}_3(\text{s})$, en dióxido de carbono, $\text{CO}_2(\text{g})$, y óxido de calcio, $\text{CaO}(\text{s})$.
- La energía necesaria para preparar 3 kg de óxido de calcio.

Datos: $\Delta H_f^\circ[\text{CaCO}_3(\text{s})] = -1209'6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ[\text{CaO}(\text{s})] = -635'1 \text{ kJ/mol}$. Masas atómicas: Ca=40; O=16.

Solución

$$\text{a) } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta H_r^\circ = -635,1 + (-393) - (-1209,6) = 181,5 \text{ kJ/mol}$$

b) En primer lugar se determina el nº de moles de óxido de calcio contenidos en 3 kg, sabiendo que la masa molecular de este compuesto es 56 g/mol:

$$n = \frac{3000 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 53,57 \text{ moles}$$

Para calcular la energía necesaria habrá que tener en cuenta que por cada mol de carbonato cálcico descompuesto se forma un mol de óxido de calcio:

$$Q = n^\circ \text{ de moles} \cdot \Delta H_r^\circ = 53,57 \text{ moles} \cdot (181,5 \text{ kJ/mol}) = 9723,2 \text{ kJ}$$

Problema 23

A efectos prácticos se puede considerar la gasolina como octano (C_8H_{18}). Las entalpías de formación estándar de $H_2O(g)$, $CO_2(g)$ y $C_8H_{18}(l)$ son, respectivamente: -241,8 kJ/mol, -393 kJ/mol y -250,0 kJ/mol. Calcule:

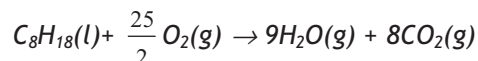
a) La entalpía de combustión estándar del octano líquido, expresada en kJ/mol, sabiendo que se forman CO_2 y H_2O gaseosos.

b) La energía, en kilojulios, que necesita un automóvil por cada kilómetro, si su consumo es de 5 L de octano líquido por cada 100 km.

Datos: Densidad del octano líquido = 0,8 kg/L. Masas atómicas: C=12; H=1.

Solución

a) La reacción de combustión del C_8H_{18} es:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = 9 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O) + 8 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) - \Delta H_f^\circ(C_8H_{18})$$

$$\Delta H_r^\circ = 8(-393) + 9(-241,8) - (-250) = -5070,2 \text{ kJ/mol}$$

b) En primer lugar se determina el consumo de gasolina, en gramos por cada Km:

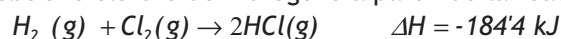
$$\frac{5 \text{ L}}{100 \text{ km}} \cdot \frac{0,8 \text{ kg}}{1 \text{ L}} = 0,04 \text{ kg/km} = 40 \text{ g/km de gasolina;}$$

$$n^\circ \text{ de moles} = \frac{40 \text{ g}}{114 \text{ g/mol}} = 0,35 \text{ moles de gasolina consumidos en 1 km}$$

La energía consumida será = $0'35 \text{ moles} \cdot (5070'2 \text{ kJ/mol}) = 1779 \text{ kJ}$.
El signo es positivo puesto que se trata de energía consumida.

Problema 24

Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:



Calcule:

- La energía desprendida para la producción de 100 kg de cloruro de hidrógeno.
- La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son, respectivamente, 436 kJ/mol y 243 kJ/mol.

Datos de Masas atómicas: Cl=35'5; H=1.

Solución

a) Se calcula en primer lugar los moles de cloruro de hidrógeno contenidos en 100 kg

$$\text{número de moles} = \frac{100000 \text{ g}}{36'5 \text{ g/mol}} = 2739'7 \text{ moles de HCl}$$

y teniendo en cuenta que por cada dos moles de HCl formados se desprenden -184'4 kJ, la energía desprendida para la formación de 2739'7 moles la calculamos por la relación:

$$Q = \frac{2 \text{ moles}}{-184'4 \text{ kJ}} = \frac{2739'7 \text{ moles}}{x} \Rightarrow x = -252600 \text{ kJ}$$

b) Teniendo en cuenta que la entalpía de reacción se puede obtener como diferencia entre las energías de los enlaces rotos y los enlaces formados:

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma \text{energía enlaces rotos} - \Sigma \text{energía enlaces formados}$$

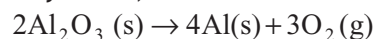
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ (\text{Cl-Cl}) + \Delta H^\circ (\text{H-H}) - 2 \cdot \Delta H^\circ (\text{Cl-H}), \text{ y despejando } \Delta H^\circ (\text{Cl-H})$$

$$2 \cdot \Delta H^\circ (\text{Cl-H}) = \Delta H^\circ (\text{Cl-Cl}) + \Delta H^\circ (\text{H-H}) - \Delta H_r^\circ = -(-184'4) + 243 + 436 = 863'4 \text{ kJ}$$

$$\text{luego } \Delta H^\circ (\text{Cl-H}) = 863'4/2 = 431'7 \text{ kJ/mol}$$

Problema 25

A 25°C y 1 atm, la variación de entalpía es 3351 kJ para la reacción:



Calcule:

- a) La entalpía de formación estándar del Al_2O_3 .
 b) La variación de entalpía cuando se forman 10 g de Al_2O_3 , en las mismas condiciones de presión y temperatura.
 Masas atómicas: Al=27; O=16.

Solución

a) La reacción de formación del óxido de aluminio, $2\text{Al}(s) + 3\text{O}_2(g) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s)$, puede obtenerse invirtiendo la reacción del enunciado y dividiéndola entre dos, por tanto:

$\Delta H_f^\circ = -3351/2 = -1675'5 \text{ kJ/mol}$. El signo negativo se debe a que se ha invertido el sentido de la reacción.

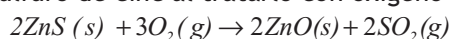
b) Para calcular la cantidad de energía al formarse 10 g de Al_2O_3 establecemos la siguiente relación:

$$\frac{102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3}{-1675'5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{10 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = -164'27 \text{ kJ}$$

Ya que la masa molecular del $\text{Al}_2\text{O}_3 = 102 \text{ g/mol}$.

Problema 26

El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:



Si las entalpías de formación de las diferentes especies son:

$$\Delta H_f^\circ [\text{ZnS}(s)] = -202'9 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_f^\circ [\text{ZnO}(s)] = -348'3 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ [\text{SO}_2(g)] = -296'8 \text{ kJ/mol}.$$

- a) ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen 17 gramos de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno?
 b) ¿Cuántos litros de SO_2 , medidos a 25 °C y una atmósfera, se obtendrán?
 Datos: $R=0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: O=16; S=32; Zn=65,4.

Solución

a) Calculamos en primer lugar la entalpía de la reacción problema:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{ZnO}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{ZnS})$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-348'3) + 2 \cdot (-296'8) - 2 \cdot (-202'9) = -884'4 \text{ kJ}$$

Para un mol de ZnS se desprenderá la mitad: $-884'4 \text{ kJ}/2 = -442'2 \text{ kJ}$

$$\text{moles de ZnS contenidos } 17 \text{ g} = \frac{17 \text{ g}}{97'4 \text{ g/mol}} = 0'174 \text{ moles}$$

(masa molar = 97'4 g/mol)

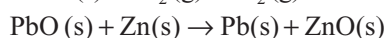
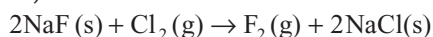
calor desprendido = número de moles de ZnS · $\Delta H_r^\circ = 0'174 \cdot (-442'2) = -76'9$ kJ

b) Para calcular el volumen de SO_2 obtenido, tenemos en cuenta que los moles de ZnS que reaccionan son los mismos que se obtienen de SO_2 , es decir son 0'174.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0'174 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 4'26 \text{ L de } \text{SO}_2$$

Problema 27

a) Calcule la variación de energía libre estándar, a 25°C, para las siguientes reacciones, utilizando los datos tabulados:



b) A la vista de los resultados, comente la conveniencia o no de utilizar estas reacciones en la obtención de flúor y plomo respectivamente:

Datos.	NaF	NaCl	PbO	ZnO	Cl ₂	F ₂	Zn	Pb
ΔH_f° (kJ/mol)	-569	-411	-276	-348	-	-	-	-
S° (J/K.mol)	51'5	72'1	76'6	43'6	223	202'8	41'6	64'8

Solución

a₁) Para calcular ΔG° , teniendo en cuenta que: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, hay que determinar en primer lugar ΔH° y ΔS° .

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NaF}) = 2 \cdot (-411) - 2 \cdot (-569) = 316$ kJ, reacción endotérmica

$$\Delta S^\circ = \sum S_{\text{productos}}^\circ - \sum S_{\text{reactivos}}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 2S_{\text{NaCl}}^\circ + S_{\text{F}_2}^\circ - 2S_{\text{NaF}}^\circ - S_{\text{Cl}_2}^\circ = 2 \cdot 72'1 + 202'8 - 2 \cdot 51'5 - 223; \quad \Delta S^\circ = 21 \text{ J/K.}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 316 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot \frac{21 \text{ J}}{\text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 316 - 6'26 = 309'7 \text{ kJ.}$$

a₂) $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{ZnO}) - \Delta H_f^\circ(\text{PbO}) = -348 + 276 = -72 \text{ kJ}, \text{ reacción exotérmica.}$$

$$\Delta S^\circ = \sum S_{\text{productos}}^\circ - \sum S_{\text{reactivos}}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S_{\text{Pb}}^\circ + S_{\text{ZnO}}^\circ - S_{\text{Zn}}^\circ - S_{\text{PbO}}^\circ = 64'8 + 43'6 - 41'6 - 76'6$$

$$\Delta S^\circ = -9'8 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -72 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot \frac{-9'8 \text{ J}}{\text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -72 + 2'92 = -69'08 \text{ kJ}$$

- b₁) Puesto que $\Delta G^\circ = 309'7 \text{ kJ}$, la reacción es no espontánea (recordemos que para ser espontánea ΔG° debe ser negativo), y además $\Delta H_r^\circ = 316 \text{ kJ}$ necesita gran aportación de energía, luego no es posible obtener flúor mediante esta reacción.
- b₂) Puesto que $\Delta G^\circ = -69'08 \text{ kJ}$ la reacción es espontánea, y además $\Delta H_r^\circ = -72 \text{ kJ}$, es exotérmica, luego es posible obtener plomo mediante esta reacción.