Actividades

1. Describe un ejemplo de sistema abierto, otro de sistema cerrado y otro de sistema aislado.

Pregunta abierta, pero hay que tener en cuenta que:

- . En el sistema abierto, los procesos se realizan en condiciones ambientales y por tanto es válida la combustión de un papel o de una cerilla; la oxidación del hierro; la evaporación del agua,...
- . En los sistemas cerrados, es válido cualquier proceso que se realice en un recipiente cerrado para que no haya intercambio de materia con el exterior. Serían válidos la formación de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, la descomposición de pentacloruro de fósforo en tricloruro y cloro,...

También serían válidas reacciones en recipientes abiertos entre sustancias líquidas o sólidas como la neutralización de ácido clorhídrico con hidróxido sódico, etc.

. En los sistemas aislados, al no haber intercambio de calor con el exterior, forzosamente se deben realizar en un calorímetro: enfriamiento de un metal caliente en agua, disoluciones de distintas sales,...

2. Responde a las siguientes preguntas:

- a) ¿Por qué no se pueden conocer las propiedades microscópicas de un sistema químico?
- b) ¿Qué recursos tiene el investigador para conocer el estado de un sistema?
- a) Porque es prácticamente imposible determinar la posición, velocidad, energía, etc. de los miles de millones de partículas que hay en cualquier sistema químico.
- b) Por eso, el recurso más habitual es medir, de forma experimental o de forma indirecta mediante ecuaciones matemáticas, determinadas propiedades macroscópicas que informan sobre el estado del sistema en su conjunto y no de las partículas concretas.

3. Expresa con tus palabras qué se entiende por variables termodinámicas y cuándo estas se consideran funciones de estado.

Se denominan variables termodinámicas a aquellas que informan sobre las características macroscópicas de un sistema material en su conjunto: temperatura, densidad, pH, masa, volumen,..

Dentro de estas variables, se consideran *funciones de estado*, a aquellas magnitudes cuyo valor depende exclusivamente de la situación del sistema en cada momento, de manera que la variación de una función de estado depende únicamente de las situaciones final e inicial y no del proceso que haya sufrido el sistema en ese intervalo.

4. a) ¿Qué se entiende por variable intensiva? ¿Y por variable extensiva?



- b) Califica las siguientes magnitudes según dicho criterio: volumen, masa, presión, densidad, temperatura, calor específico, molaridad, normalidad, energía interna, superficie, pH, viscosidad.
- a) Variable *intensiva* es aquella cuyo valor es independiente de la masa que tenga el sistema. Por el contrario, el valor de la variable *extensiva* depende de la masa del sistema.
- b) Según eso:

Variables intensivas: presión, densidad, temperatura, calor específico, molaridad, normalidad, pH, viscosidad

Variables extensivas: volumen, masa, energía interna, superficie.

- 5. Determina la variación de energía interna que sufre un sistema cuando:
 - a) Realiza un trabajo de 600 J y cede 40 calorías al entorno.
- b) Absorbe 300 calorías del entorno y se realiza un trabajo de compresión de 5 kJ.

Sabemos que: $\Delta U = Q + W$ y siguiendo el criterio de signos propuesto:

a)
$$W = -600 \text{ J}$$
; $Q = -40 \text{ cal} \cdot 4,18 \text{ J cal}^{-1} = -167,2 \text{ J}$
 $\Delta U = (-167,2) \text{ J} + (-600) \text{ J}$; $\Delta U = -767,2 \text{ J}$

b)
$$Q = 300 \text{ cal} \cdot 4,18 \text{ J cal}^{-1} = 1254 \text{ J}; W = 5000 \text{ J}$$

 $\Delta U = 1254 \text{ J} + 5000 \text{ J}; \Delta U = 6254 \text{ J}$

6. En un recipiente cilíndrico con un émbolo móvil se introducen 5 litros de un gas a 1,4 atm de presión. Si se le suministran 200 calorías, manteniendo la presión constante, el gas se expande hasta duplicar su volumen. ¿Qué variación de energía interna ha experimentado el gas?

A partir del Primer Principio de la Termodinámica: $\Delta U = \Delta Q + W$

• $\Delta Q = 200 \text{ cal}$. $\underline{4,18 \text{ J}} = 836 \text{ J}$ (Se considera que Q > 0, ya que lo absorbe el sistema)

Cal

• W = - p Δ V; W = -1,4 atm \cdot (10 - 5)L; W = -7 atm L W = -7 atm L . 101,3 \underline{J} = -709 J (se considera W < 0, por ser trabajo de expansión)

atm L

Según eso: $\Delta U = 836 J - 709 J$; $\Delta U = 127 J$



- 7. Un recipiente cerrado con un émbolo móvil contiene 24 g de oxígeno a 25 °C y presión atmosférica. Si se suministra 2000 J al sistema, manteniéndose la presión constante, determina:
 - a) La temperatura final del oxígeno.
 - b) El trabajo de expansión realizado por el gas.
 - c) La variación de energía interna del sistema.

Datos: calor específico del O_2 (g) = 911 J kg⁻¹ K⁻¹ // R = 8,31 J mol⁻¹ K⁻¹

a) Q = m c_e
$$\Delta t \rightarrow \Delta t = Q \rightarrow \Delta t = 2 \cdot 10^3 \text{ J} \rightarrow \Delta t = 91.5 \text{ K}$$

 $\Leftrightarrow \Delta t = 91.5 \text{ °C}$
m c_e $24 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 911 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

De donde se obtiene una temperatura final: 25 °C + 91,5 °C = 116,5 °C

b) En valor absoluto: W = - p
$$\Delta V \Leftrightarrow W =$$
 - n R $\Delta T \rightarrow W = (24/32)$ moles $O_2 \cdot 8,31$ J mol⁻¹ K⁻¹ · 91,5 K

De donde: W = 570 J

Al ser un trabajo de expansión, el trabajo se considera negativo: W = -570 J

c) Como
$$\Delta U = \Delta Q + W \rightarrow \Delta U = 2000 J - 570 J \rightarrow \Delta U = 1430 J$$

- 8. Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:
 - a) Un sistema está realizando un trabajo sin que se le comunique calor. ¿Podrá hacerlo de manera indefinida?
 - b) Cuando un sistema se expansiona sin intercambio de calor, ¿su energía interna aumenta o disminuye?
 - c) En los procesos isotérmicos, ¿qué relación hay entre el calor y el trabajo que el sistema intercambia con el entorno?
 - d) En los procesos a volumen constante, ¿es inviable una reacción exotérmica?
 - e) ¿El calor de una reacción a volumen constante es siempre menor que el calor de una reacción a presión constante?
 - f) En ciertas reacciones químicas, ¿la variación de entalpía coincide con la variación de la energía interna?
 - a) No, ya que antes o después se terminará la energía interna del sistema.
 - b) El trabajo de expansión es negativo y como no adquiere calor del entorno, su energía interna disminuirá.
 - c) Si la temperatura del sistema se mantiene constante (proceso isotérmico), significa que la energía interna no se modifica; por lo tanto, el calor y el trabajo intercambiado



con el entorno serán de igual magnitud, pero de signos opuestos. Según eso, cuando el trabajo sea de expansión, recibirá calor del entorno; si es de compresión, cederá calor al entorno.

- d) No es inviable; simplemente disminuye la energía interna del sistema, ya que el trabajo es nulo (al ser el volumen constante) y si el proceso es exotérmico, el sistema cede calor.
- e) No. Que un calor sea mayor, menor o igual que el otro depende exclusivamente del trabajo de expansión o compresión que se da en el proceso que, a su vez, está relacionado con la variación en el número de moles de las sustancias gaseosas que participan en la reacción.

De forma general $Q_p = Q_v + \Delta n R T$

Como *R* y *T* siempre son valores positivos:

si
$$\Delta n > 0 \rightarrow Q_p > Q_V$$

si
$$\Delta n < 0 \Rightarrow Q_p < Q_V$$

f) Sí. Cuando el número de moles de sustancias gaseosas no cambia en la reacción, Δn R T=0 y por lo tanto: $Q_p=Q_V$. Es decir: $\Delta H=\Delta U$

9. La estequiometría de una hipotética reacción entre gases es: A + 3 B → 2 C Si la reacción es exotérmica a presión constante da volumen constante s

Si la reacción es exotérmica a presión constante, ¿a volumen constante se desprenderá más o menos calor? ¿Y si el compuesto B fuera líquido?

a) En la ecuación entre gases A + 3 B \rightarrow 2 C, la variación en el número de moles es:

 $\Delta n = 2 - 4$; $\Delta n = -2$ moles en estado gaseoso

Como $Q_p = Q_V + \Delta n R T$, al ser $\Delta n < 0$, se cumple que $Q_p < Q_V$ y por lo tanto, se desprenderá menos calor a volumen constante.

b) Si la sustancia B fuera líquido, en ese caso $\Delta n=2-1$; $\Delta n=1$ mol en estado gaseoso Y por lo tanto $Q_p>Q_V$, lo que nos indica que se desprendería más calor a volumen constante.

10. La reacción entre 1 g de cinc y ácido sulfúrico en exceso desprende 2405 J en un recipiente abierto y 2443 J en un recipiente cerrado. ¿A qué se debe esa diferencia?

La reacción que tiene lugar es: Zn (s) + $H_2SO_4(I) \rightarrow ZnSO_4(s) + H_2(g)$

En este caso, la variación en el número de moles de sustancias en estado gaseoso es Δn = 1 y por lo tanto $Q_p > Q_{V_r}$ de ahí que se desprenda más calor en un recipiente cerrado (Q_V) que en un recipiente abierto (Q_p) , ya que parte de la energía que se desprende en la reacción se utiliza en vencer la presión atmosférica cuando se desprende el hidrógeno molecular.

- 11. Sabiendo que la reacción 2 HgO(s) \rightarrow 2 Hg(l) + O₂(g) tiene una entalpía $\Delta H_R = +181,6$ kJ a 25°C y 1 atm de presión:
- a) Dibuja esquemáticamente su diagrama de entalpía e indica si la reacción es endotérmica o exotérmica. ¿Cuánta energía se intercambia al descomponer 100 g de óxido de mercurio (II)?
- b) ¿Cuántos L de oxígeno se obtienen, medidos a 46 °C y 1,5 atm, en el proceso anterior?
- a) La reacción: 2 HgO(s) \rightarrow 2 Hg(l) + O₂(g) es endotérmica ya que $\Delta H_R > 0$.

Al ser $\Delta H_R > 0$, nos indica que $\Sigma \Delta H^{o_f}$ (productos) $> \Sigma \Delta H^{o_f}$ (reactivos).

Su diagrama entálpico sería:

La reacción es endotérmica.

Como M.mol (HgO) = 216,6 g/mol y según la estequiometría de la reacción:

100 g HgO .
$$\underline{1mol\ HgO}$$
 . $\underline{181,6\ kJ}$ = 41,9 kJ se necesitan 216,6 g HgO 2 mol HgO

b) Los moles de O₂ que se obtienen serán:

100 g HgO .
$$\underline{1mol\ HgO}$$
 . $\underline{1mol\ O_2}$ = 0,231 moles de O_2 se obtienen 216,6 g HgO 2 mol HgO

A partir de la ecuación de los gases:

pV = nRT
$$\rightarrow$$
 V = nRT \rightarrow V = 0,231 mol \cdot 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹ \cdot 319 K \rightarrow V = 4,0 L de O₂ p 1,5 atm

- 12. Escribe la ecuación correspondiente a la reacción de formación de las siguientes sustancias:
 - a) Glucosa (s): C₆H₁₂O₆ b) Propanol (l): CH₃ -CH₂ -CH₂OH

- c) Benceno (I): C₆H₆
- d) Ácido sulfúrico (I): H₂SO₄
- e) Amoniaco (g): NH₃
- f) Butanona (I): CH₃ -CO -CH₂ -CH₃

Las ecuaciones de formación que nos proponen son:

a) 6 C(s) + 6 H₂(g) + 3 O₂(g)
$$\rightarrow$$
 C₆H₁₂O₆(s)

b) 3 C(s) + 4 H₂(g) +
$$\frac{1}{2}$$
 O₂(g) \rightarrow C₃H₈O(l)

c) 6 C(s) + 3 H₂(g)
$$\rightarrow$$
 C₆H₆(I)

d)
$$H_2(g) + S(s) + 2 O_2(g) \rightarrow H_2SO_4(l)$$

e)
$$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

f) 4 C(s) + 4 H₂(g) +
$$\frac{1}{2}$$
 O₂(g) \rightarrow C₄H₈O (I)

13. La descomposición térmica del clorato de potasio (KClO $_3$) origina cloruro de potasio (KCl) y oxígeno molecular. Calcula el calor que se desprende cuando se obtienen 150 litros de oxígeno medidos a 25 $^{\circ}$ C y 1 atm de presión.

Datos:
$$\Delta H_{f}^{o}$$
 (kJ/mol): KClO₃ (s) = -91,2; KCl (s) = -436

La ecuación de descomposición térmica del clorato de potasio es:

$$KCIO_3(s) \rightarrow KCI(s) + 3/2 O_2(g)$$

La variación de entalpía de esa reacción se obtiene mediante:

$$\Delta H^{o}_{R} = \sum \Delta H^{o}_{f}$$
 (productos) $-\sum \Delta H^{o}_{f}$ (reactivos):

$$\Delta H^{o}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (-436 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3/2 \text{ mol} \cdot (0 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-91,2 \text{ kJ mol}^{-1})] \rightarrow$$

$$\Delta H^{o}_{R} = -344,8 \text{ kJ}$$

A partir de la ecuación $pV = nRT \rightarrow n = \underline{pV}$; $n = \underline{1}$ atm. 150 L = 6,14 moles O_2

Como los 344,8 kJ que se desprenden se refieren a 3/2 moles de Oxígeno, quedará:

6,14 moles
$$O_2$$
. $\underline{-344,8 \text{ kJ}}$ = -1411 kJ se desprenden 1,5 moles O_2

- 14. Las entalpías estándar de formación del propano (g), dióxido de carbono (g) y agua (l), son respectivamente: -103,8; -393,5 y -285,8 kJ/mol. Calcula:
 - a) La entalpía de la reacción de combustión del propano.

b) Las calorías generadas en la combustión de una bombona de propano de 1,8 litros a 25°C y 4 atm de presión.

La combustión del propano se puede expresar como:

$$C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(I)$$

a) A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos), tendremos:

$$\Delta H_c^0 = [3 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-103,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 5 \text{ mol} \cdot 0]$$

 $\Delta H^{o}_{c} = (-1180,5) \; kJ + (-1143,2) \; kJ + (103,8) \; kJ \, \rightarrow \, \Delta H^{o}_{c} = \, -2219,9 \; kJ/mol$ propano

b) Los moles de propano que hay en la bombona son:

$$pV = nRT \rightarrow n = pV$$
; $n = 4 atm. 1.8 L$ = 0,295 moles C_3H_8 RT 0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹.298K

Por lo tanto: 0,295 moles C_3H_8 . $\underline{-2219,9~kJ}_{=}=-654,9~kJ$ se desprenden en esa combustión. $mol\ C_3H_8$

- 15. En la reacción del oxígeno molecular con el cobre para formar óxido de cobre (II) se desprenden 2,30 kJ por cada gramo de cobre que reacciona, a 298 K y 760 mm Hg. Calcula:
 - a) La entalpía de formación del óxido de cobre (II).
 - b) El calor desprendido a presión constante cuando reaccionan 100 L de oxígeno, medidos a 1,5 atm y 27°C.

a) La reacción de formación del óxido de cobre (II) es: Cu (s) + ½
$$O_2(g)$$
 \rightarrow CuO(s)

Como M.mol (Cu) = 63,5 g/mol
$$\rightarrow$$
 - 2,30 kJ . 63,5 g Cu = - 146 kJ/mol 1 g Cu mol

Según eso:
$$\Delta H_{f}^{o}(CuO) = -146 \text{ kJ/mol}$$

b) A partir de la ecuación: pV = nRT
$$\rightarrow$$
 n = \underline{pV} \rightarrow n = $\underline{1,5}$ atm \cdot 100 L \rightarrow n = 6,1 mol O_2

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

6,1 mol
$$O_2$$
 . _-146 kJ = -1781,2 kJ se desprende en ese proceso $\frac{1}{2}$ mol O_2

Nota: Se ha supuesto que el valor de ΔH^{o}_{f} (CuO) no varía de manera significativa con el cambio de las condiciones estándar (298 K y 1 atm) a las condiciones que indica el enunciado (300 K y 1,5 atm)

- 16. En la combustión completa de 1 g de etanol (CH₃CH₂OH) se desprenden 29,8 kJ y en la combustión de 1 g de ácido etanoico (CH₃COOH) se desprenden 14,5 kJ. Determina:
 - a) Cuál de las dos sustancias tiene mayor entalpía de combustión.
 - b) Cuál de las dos sustancias tiene mayor entalpía de formación.

La ecuación de la combustión del etanol es:

CH₃ − CH₂OH (I) + 3 O₂ (g)
$$\rightarrow$$
 2 CO₂(g) + 3 H₂O (I)
-29,8 kJ . 46 g(etanol) = -1370,8 kJ/mol \rightarrow Δ H⁰_c etanol = -1371 kJ/mol g 1 mol

A partir de la ecuación: $\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_f$ (productos) $-\sum \Delta H^0_f$ (reactivos)

 $(-1370,8) \text{ kJ} = [2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - [(\Delta H_0^6 \text{ etanol}) + 0]$ De donde:

$$\Delta H^{0}_{f}$$
 etanol = (-787) kJ + (-857,4) kJ + 1371 kJ $\rightarrow \Delta H^{0}_{f}$ etanol = -273,6 kJ/mol

De idéntica manera, para el ácido etanoico:

CH₃ – COOH (I) + 2 O₂ (g)
$$\rightarrow$$
 2 CO₂(g) + 2 H₂O (I)
-14,5 kJ . 60 g (ácido etanoico) = -870 kJ/mol \rightarrow ΔH^o_c ácido etanoico = -870 kJ/mol

g 1 mol

Utilizando de nuevo la ecuación: $\Delta H^{o}_{R} = \Sigma \Delta H^{o}_{f}$ (productos) – $\Sigma \Delta H^{o}_{f}$ (reactivos) (-870) kJ = [2 mol· (-393,5 kJ mol⁻¹) + 2 mol· (-285,8 kJ mol⁻¹)] - [(ΔH^{o}_{f} ácido etanoico) + 0]

Por lo tanto: ΔH^{o_f} (ácido etanoico) = (-787) + (-571,6) + 870 \rightarrow ΔH^{o_f} (ácido etanoico) = -488,6 kJ/mol

Según eso, y en valores absolutos:

- a) el etanol tiene mayor entalpía de combustión; es más exotérmica.
- b) el ácido acético tiene mayor entalpía de formación; es más estable.
- 17. Teniendo en cuenta las siguientes entalpías de combustión:

 Δ Hc carbón = -394 kJ/mol Δ Hc metano (gas natural) = -890 kJ/mol

 Δ Hc butano = -2 880 kJ/mol Δ Hc octano (gasolina) = -5 460 kJ/mol

- a) ¿Qué sustancia genera más calor por gramo?
- b) ¿Qué desventajas tienen el carbón y el octano frente a los demás?
- c) ¿Qué ventaja tiene el gas natural frente a los demás?



d) ¿Cuál consideras que sería el más beneficioso para una instalación industrial ubicada en tu localidad?

a) Teniendo en cuenta los datos que ofrece el enunciado:

. Para el carbón: C (M.mol = 12 g/mol)
$$\rightarrow$$
 -394 kJ . mol = -32,8 kJ/g mol 12 g

. Para el butano: C₄ H₁₀ (M.mol = 58 g/mol)
$$\rightarrow$$
 -2880 kJ . mol = -49,7 kJ/g mol 58 g

. Para el octano:
$$C_8 H_{18}$$
 (M.mol = 114 g/mol) \rightarrow -5460 kJ . mol = -47,9 kJ/g mol 114 g

Según eso, el orden de mayor a menor capacidad calorífica por gramo de producto será:

$$CH_4 > C_4H_{10} > C_8H_{18} > C$$

b) La desventaja del carbón, además de tener menor poder calorífico, es que es más sucio de almacenar y es más contaminante, ya que en su combustión suelen emitirse gases sulfurados que pueden originar fenómenos de lluvia ácida.

La desventaja de las gasolinas es que son más caras que los otros combustibles y no representan una mejora en cuanto a su poder calorífico.

- c) Su poder calorífico es mayor, su combustión bastante limpia (emite menos dióxido de carbono a la atmósfera) y su suministro es más sencillo ya que los gasoductos que transportan el gas natural desde Argelia o desde Rusia están facilitando su utilización industrial y doméstica.
- d) Pregunta abierta. No es lo mismo la situación en Asturias, que en Canarias.

18. Un proceso industrial necesita 36200 kJ, que se obtienen quemando, a 25 °C y 1 atm de presión, 422 L de una mezcla de etano y propano. Calcula:

- a) El calor de combustión del etano y del propano.
- b) La composición molar, en porcentaje, del gas utilizado.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): etano (g) = -85; propano (g) = -104; CO_2 (g) = -394; H_2O (l) = -286

a) La ecuación de la reacción de combustión del etano es:

$$C_2H_6(g) + 7/2 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(I)$$

 $\Delta H_c^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos) que se corresponde con:

$$\Delta H_c^0 = [2 \text{ mol} \cdot (-394 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \text{ mol} \cdot (-286 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-85 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0]$$

 $\Delta H_c^0 = -1561 \text{ kJ/mol etano}$

La ecuación de la combustión del propano es:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(I)$$

Utilizando la ecuación: $\Delta H_c^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos)

$$\Delta H_c^0 = [3 \text{ mol} \cdot (-394 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4 \text{ mol} \cdot (-286 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-104 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0]$$

 $\Delta H_c^0 = -2222 \text{ kJ/mol propano}$

b) Por otro lado, el nº de moles de la mezcla gaseosa que se utiliza es:

$$pV = nRT \rightarrow n = pV = 1 atm x 422 L = 17,27 mol$$

Llamando x al nº de moles de etano e y al nº de moles de propano, se puede establecer el siguiente

sistema de ecuaciones:

$$x + y = 17,27$$

1561x + 2222y = 36.200 Resolviendo el sistema anterior se obtiene: x = 3,29; y = 13,98

Es decir, la mezcla está formada por 3,29 moles de etano y 13,98 moles de propano que supone un porcentaje molar de 19% de etano y 81% de propano.

19. Calcula la entalpía de formación estándar del etino (CH \equiv CH), sabiendo que las entalpías de combustión del C (s), H₂ (g) y etino (g) son, respectivamente: -393,5; -285,8; y -1 300 kJ/mol.

La ecuación de formación del etino a partir de sus elementos es:



$$2 C(s) + H_2(g) \rightarrow CH \equiv CH(g)$$

Los datos que ofrece el enunciado del problema se pueden expresar mediante las ecuaciones:

(1)
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta H_1^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

(2)
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(I)$$

$$\Delta H_{2}^{0} = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

(3) CH
$$\equiv$$
 CH (g) + 5/2 O₂ \rightarrow 2 CO₂(g) + H₂O (l)

$$\Delta H_3 = -1300 \text{ kJ/mol}$$

Si se multiplica la ecuación (1) por dos, se mantiene la ecuación (2), se invierte la ecuación (3) y se suman todas las sustancias de las tres ecuaciones ya modificadas, se obtiene:

$$2 C(s) + 2 O_2(g) + H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) + 2 CO_2(g) + H_2O(I) \rightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(I) + C_2 H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g)$$

Que simplificando, equivale a: $2 C(s) + H_2(g) \rightarrow CH \equiv CH(g)$

Aplicando la ley de Hess, las operaciones aritméticas que se han realizado con las ecuaciones (1), (2) y (3) también se realizan con las entalpías de la reacción. Por lo tanto:

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + (-\Delta H_3^0)$$

 $\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-393,5) \text{ kJ} + (-285,8) \text{ kJ} + (1300) \text{ kJ}$
 $\Delta H_R^0 = + 227,2 \text{ kJ/mol etino}$

20. Los calores de combustión del buta-1,3-dieno (g), hidrógeno (g) y butano (g) son, respectivamente: -2 540; -285,8; y -2 880 kJ/mol. Halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del buta-1,3-dieno a butano.

La reacción de hidrogenación del buta-1,3-dieno se puede expresar como:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2(g) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3(g)$$

Los datos que ofrece el enunciado son:

(1)
$$CH_2 = CH - CH = CH_2(g) + 11/2 O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 3 H_2O(l) \Delta H_0^1 = -2540$$
 kJ/mol

(2)
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(I)$$
 $\Delta H^0_2 = -285.8$ kJ/mol

(3)
$$CH_3 - CH_2 - CH_3 (g) + 13/2 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 5 H_2O (I) \Delta H_3^0 = -2880$$
 kJ/mol

Manteniendo la ecuación (1), multiplicando la ecuación (2) por dos e invirtiendo la ecuación (3),

se obtiene la suma:

$$C_4H_6(g)$$
 +11/2 $O_2(g)$ + 2H_2(g) + $O_2(g)$ + 4 $CO_2(g)$ + 5 $H_2O(I)$ \rightarrow 4 $CO_2(g)$ + 3 $H_2O(I)$ + 2H_2O(I)+ $C_4H_{10}+13/2$ O_2

Que simplificando, equivale a:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2(g) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3(g)$$

Realizando esas mismas operaciones con las entalpías de reacción (ley de Hess):

$$\Delta H^{0}_{R} = \Delta H^{0}_{1} + 2 \cdot \Delta H^{0}_{2} + (-\Delta H^{0}_{3})$$

 $\Delta H^{0}_{R} = (-2540) \text{ kJ} + 2 \cdot (-285,8) \text{ kJ} + (+2880) \text{ kJ}$
 $\Delta H^{0}_{R} = -231,6 \text{ kJ/mol buta-1,3-dieno}$

- 21. La levadura y otros microorganismos fermentan la glucosa a etanol y dióxido de carbono según: $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_5OH(I) + 2 CO_2(g)$
 - a) Aplicando la ley de Hess, calcula la entalpía estándar de esa reacción.
- b) Calcula la energía desprendida en la obtención de 4,6 g de etanol a partir de glucosa.

Datos: Entalpías de combustión estándar (kJ mol^{-1}): glucosa = -2813; etanol = -1367

- a) La ecuación de la reacción: $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_5OH(I) + 2 CO_2(g)$
- se puede obtener a partir de las ecuaciones de las reacciones de combustión de la glucosa y el etanol:
- (1) $C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(l)$
- (2) $C_2H_5OH(I) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(I)$

Manteniendo la ecuación (1) e invirtiendo la ecuación (2) multiplicada por dos se obtiene:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) + 4 CO_2(g) + 6 H_2O(l) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(l) + 2 C_2H_5OH(l) + 6 O_2(g)$$

Que simplificando equivale a: $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_5OH(I) + 2 CO_2(g)$

Realizando esas mismas operaciones con las entalpías de reacción (ley de Hess):

$$\Delta H^{0}_{R} = \Delta H^{0}_{1} + 2 \cdot (-\Delta H^{0}_{2})$$
 → $\Delta H^{0}_{R} = (-2813) \text{ kJ} + 2 \cdot (+1367) \text{ kJ}$ → $\Delta H^{0}_{R} = -79 \text{ kJ}$

- b) 4,6 g etanol x $\frac{1 \text{ mol etanol}}{46 \text{ g etanol}}$ x $\frac{-79 \text{ kJ}}{2 \text{ mol etanol}}$ = -3,95 kJ se desprenden en el 2 mol etanol
- 22 Las entalpías estándar de formación del $NH_3(g)$ y del $H_2O(I)$ son respectivamente:
- -46,11 y -285,8 kJ/mol. Además, se sabe que:



$$NH_3(g) + 5/4 O_2(g) \rightarrow NO(g) + 3/2 H_2O(l) \Delta H_0^e = -292,3 kJ$$

A partir de esos datos, calcula la variación de entalpía estándar de la reacción:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO(g)$$

a) La reacción que nos piden: $N_2(q) + O_2(q) \rightarrow 2 NO(q)$

se puede obtener a partir de las ecuaciones que nos aporta el enunciado:

(1)
$$\frac{1}{2}$$
 $N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$

$$\Delta H_{1}^{0} = -46,11 \text{ kJ}$$

(2)
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(I)$$

$$\Delta H_{2}^{0} = -285,8 \text{ kJ}$$

(3)
$$NH_3(g) + 5/4 O_2(g) \rightarrow NO(g) + 3/2 H_2O(1)$$

$$\Delta H_{3}^{0} = -292,3 \text{ kJ}$$

Multiplicando por dos la ecuación (1), invirtiendo la ecuación (2) y multiplicándola luego por tres y manteniendo la ecuación (3) multiplicada por dos. Se obtendría:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) + 3 H_2O(I) + 2 NH_3(g) + 5/2 O_2(g) \rightarrow 2NH_3(g) + 3H_2(g) + 3/2 O_2(g) + 2NO(g) + 3 H_2O(I)$$

Que, simplificando queda como: $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO(g)$

Aplicando la ley de Hess: $\Delta H_R^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + 3 \cdot (-\Delta H_2^0) + 2 \cdot \Delta H_3^0$

$$\Delta H^{0}_{R}$$
 = 2· (-46,11) kJ + 3· (+285,8) kJ + 2· (-292,3) kJ → ΔH^{0}_{R} = +180,6 kJ

Nota: Aunque esa ecuación se corresponde con la reacción de la obtención de NO a partir de sus elementos, hay que tener en cuenta que ese valor no equivale a la entalpía de formación del NO, ya que en dicha reacción se forman dos moles de NO. Por lo tanto: ΔH^{o}_{f} (NO) = +90,3 kJ/mol

23. A partir de los datos de la Tabla 6.2, calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del buta-1,3-dieno a butano. Compara el resultado con el obtenido en la Actividad 21.

La hidrogenación del butadieno transcurre según:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2(g) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3(g)$$

En este proceso se rompen dos enlaces H - H y dos enlaces C = C de los reactivos y se forman cuatro enlaces C - H y dos enlaces C - C de los productos.

A partir de la ecuación: $\Delta H^{0}_{R} = \Sigma \Delta H^{0}$ (enlaces rotos) - $\Sigma \Delta H^{0}$ (enlaces formados) tendremos:

 $\Delta H^{o}_{R} = [2 \text{ mol} \cdot (436 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (613 \text{ kJ/mol})] - [4 \text{ mol} \cdot (414 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (347 \text{ kJ/mol})] \rightarrow \Delta H^{o}_{R} = (872 + 1226) - (1656 + 694)$

$$\Delta H_R^0 = -252 \text{ kJ/mol}$$



Este valor es ligeramente superior al obtenido en la Actividad 21, ya que los valores de las entalpías de enlace son valores promedio que dan un valor aproximado, pero no exacto. En general, son más concluyentes los valores obtenidos a partir de las entalpías de reacción.

24. Calcula la entalpía de la reacción: $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$ a partir de:

- a) Las energías de enlace.
- b) Las entalpías de formación.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): (CH₄) = -74,9; (CH₃Cl) = -82; (HCl) = -92,3

Energías de enlace (kJ/mol): C - H= 414; Cl - Cl = 244; C - Cl = 330; H - Cl = 430

a) En la reacción $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

se rompe un enlace $\rm CI$ – $\rm CI$ y un enlace $\rm C$ – $\rm H$, formándose un enlace $\rm H$ – $\rm CI$ y un enlace $\rm C$ – $\rm CI$

A partir de la ecuación: $\Delta H^{o}_{R} = \Sigma \Delta H^{o}$ (enlaces rotos) - $\Sigma \Delta H^{o}$ (enlaces formados) y teniendo en cuenta los valores que nos ofrece el enunciado:

 $\Delta H^{o}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (244 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (414 \text{ kJ/mol})] - [1 \text{ mol} \cdot (430 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (330 \text{ kJ/mol})]$ De donde se obtiene que: $\Delta H^{o}_{R} = -102 \text{ kJ}$

b) Si se utiliza la ecuación $\Delta H^{0}_{R} = \sum \Delta H^{0}_{f}$ (productos) – $\sum \Delta H^{0}_{f}$ (reactivos), tendremos:

$$\Delta H^{o}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (-82 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (-92,3 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-74,9 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0]$$

 $\Delta H_R^0 = -99.4 \text{ kJ}$

Los dos valores son similares.

25. El eteno se hidrogena para dar etano, según:

$$CH_2 - CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_3(g)$$
 $\Delta H^{\circ}_R = -130 \text{ kJ}$

Calcula la energía del enlace C = C, si las energías de los enlaces C-C, H-H y C-H son respectivamente 347, 436 y 414 kJ/mol.

De la reacción de hidrogenación de eteno a etano que nos indica el enunciado:

$$CH_2 = CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_3(g) \Delta H_R^0 = -130 \text{ kJ}$$

Se deduce que se han roto un enlace C = C y un enlace H - H, formándose dos enlaces C - H y un enlace C - C.



Utilizando la ecuación: $\Delta H^{o}_{R} = \Sigma \Delta H^{o}$ (enlaces rotos) - $\Sigma \Delta H^{o}$ (enlaces formados) quedará:

- 130 kJ = [1 mol (C = C) kJ/mol + 1 mol \cdot (436 kJ/mol)] - [2 mol \cdot (414 kJ/mol) + 1 mol \cdot (347 kJ/mol)]

De donde se obtiene que la entalpía del enlace C = C es de 609 kJ/mol

26. A partir de los siguientes datos:

Entalpía estándar de sublimación del C(s) = 717 kJ/mol

Entalpía de formación del CH_3 - $CH_3(g)$ = -85 kJ/mol

Entalpía media del enlace H - H = 436 kJ/mol

Entalpía media del enlace C - C = 347 kJ/mol

- a) Calcula la variación de entalpía de la reacción:
- 2 C (g) + 3 H₂ (g) \rightarrow CH₃ CH₃ (g) e indica si es exotérmica o endotérmica.
- b) Determina el valor medio del enlace C H.
- a) Los datos que ofrece el enunciado son:

(1)
$$C(s) \rightarrow C(g)$$

$$\Delta H_1 = 717 \text{ kJ/mol}$$

(2)
$$2 C(s) + 3 H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_3(g)$$

$$\Delta H_2 = -85 \text{ kJ/mol}$$

La ecuación $2 C(g) + 3 H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_3(g)$ equivale a la inversa de la ecuación (1) multiplicada por dos, más la ecuación (2).

Si hacemos esas operaciones se obtiene: 2 C(g) + 2 C(s) + 3 H₂(g) \rightarrow 2 C (s) + CH₃ - CH₃(g),

que simplificando equivale a la ecuación que nos piden: 2 C(g) + 3 $H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_3(g)$

Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_{R}^{0} = 2 \cdot (-\Delta H_{1}) + \Delta H_{2} \rightarrow \Delta H_{R}^{0} = 2 \cdot (-717) \text{ kJ} + (-85) \text{ kJ} \rightarrow$$

 ΔH^{o}_{R} = -1519 kJ y por lo tanto es un proceso exotérmico.

b) En esa reacción se han roto 3 enlaces H – H y se han formado 6 enlaces C – H y un enlace C – C

Utilizando la ecuación: $\Delta H^{o}_{R} = \Sigma \Delta H^{o}$ (enlaces rotos) - $\Sigma \Delta H^{o}$ (enlaces formados), tendremos:

- 1519 kJ = [3 mol· (436 kJ mol⁻¹)] - [6 mol· (C − H) + 1 mol· (347 kJ mol⁻¹)] \rightarrow De donde se obtiene: ΔH^o (C-H) = 413 kJ/mol



- 27. El propano es un combustible fósil muy utilizado.
 - a) Formula y ajusta su reacción de combustión.
- b) Calcula la entalpía estándar de combustión e indica si el proceso es endotérmico o exotérmico.
- c) Calcula los litros de dióxido de carbono que se obtienen, medidos a 25 °C y 760 mm Hg, si la energía intercambiada ha sido de 5990 kJ.

Datos: Energías medias de enlace (kJ/mol): (C-C) = 347; (C-H) = 414; (O-H) = 460;

$$(0=0) = 498; (C=0) = 745$$

- a) La reacción de combustión del propano es: $C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(1)$
- b) En esa reacción se comprueba que se rompen ocho enlaces C-H; dos enlaces C-C y cinco enlaces
- O = O. Y se forman 6 enlaces C = O y ocho enlaces O H.

Utilizando la ecuación: $\Delta H^o_R = \Sigma \Delta H^o$ (enlaces rotos) - $\Sigma \Delta H^o$ (enlaces formados), quedará:

 $\Delta H_R^0 = [8 \text{ mol} \cdot (414 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (347 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol} \cdot (498 \text{ kJ/mol})] -$

- $[6 \text{ mol} \cdot (745 \text{ kJ/mol}) + 8 \text{ mol} \cdot (460 \text{ kJ/mol})]$

 $\Delta H_R^0 = 6496 \text{ kJ} - 8150 \text{ kJ} \rightarrow \Delta H_R^0 = -1654 \text{ kJ} / \text{mol de propano}$

Como $\Delta H_R^0 < 0$, el proceso será exotérmico.

c) 5990 kJ x $\underline{3 \text{ mol CO}_2}$ = 10,86 moles de CO₂ se obtienen 1654 kJ

A partir de la ecuación pV = nRT \rightarrow

$$V = \underline{nRT} \rightarrow V = \underline{10,86 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \underline{298 \text{ K}}} \rightarrow V = 265 \text{ L de CO}_2$$

p

1 atm

- 28. Explica qué se entiende por entropía y ordena de mayor a menor la entropía:
- 1 gramo de hierro, 1 gramo de cloro, 1 gramo de alcohol, en condiciones ambientales.

La entropía es una magnitud termodinámica que nos informa sobre el grado de desorden de un sistema. Lógicamente las sustancias en estado gaseoso tendrán mayor entropía que en estado líquido y estas más que las que estén en estado sólido, considerándose que la entropía de una sustancia pura y perfectamente cristalina en el cero absoluto es cero. La entropía se mide en J/K.



Basándonos en ese concepto, la entropía de esas sustancias a temperatura ambiente, varía según:

$$1 \text{ g Cl}_2(g) > 1 \text{ g alcohol (l)} > 1 \text{ g Fe(s)}$$

Un detalle a destacar es que si durante un proceso físico-químico se produce un aumento de la entropía general del Universo, podemos asegurar que ese proceso ha sido espontáneo.

29. Justifica si en los siguientes procesos se produce un aumento o una disminución de entropía del sistema:

- a) $2 NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3 H_2(g)$
- b) Be (s) + $1/2 O_2$ (g) \rightarrow BeO (s)
- c) H_2O (s) \rightarrow H_2O (l)
- d) $CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$
- e) $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2 HCl(g)$

En general, las sustancias en estado gaseoso tienen más entropía que en estado líquido o en estado sólido, ya que su mayor movilidad genera mayor desorden. Por eso, en los procesos en los que hay un aumento de sustancias gaseosas, también hay un incremento en la entropía del sistema.

Si no se produce esa variación de moléculas en estado gaseoso, habrá que fijarse si hay modificaciones en el número de moléculas en estado líquido o en estado sólido; si también hay una cierta igualdad en ese aspecto, suele haber mayor entropía en el miembro de la ecuación que tenga mayor número de sustancias. Según esos criterios, lo más previsible es que:

- a) Aumenta la entropía, ya que aumenta el número de moles gaseosos de 2 a 4.
- b) Disminuye la entropía, ya que desaparece una sustancia en estado gaseoso, manteniéndose las demás en estado sólido.
- c) Aumenta la entropía, ya que el agua pasa de estar en estado sólido a estado líquido.
- d) Disminuye la entropía, ya que inicialmente había tres moles de sustancias en estado gaseoso y después solo queda una en estado gas y dos en estado líquido.
- e) Habrá muy poca diferencia, ya que el número de moles en estado gaseoso es el mismo en las sustancias iniciales y finales.

30. Contesta las siguientes preguntas:

- a) ¿Qué se entiende por «muerte térmica» del Universo?
- b) ¿Por qué todos los valores de entropía de las sustancias son positivos?
- c) ¿Qué afirma el Tercer Principio de la Termodinámica?



d) ¿Puede haber reacciones espontáneas en las que la entropía del sistema disminuya?

- a) Como los procesos naturales son espontáneos, siempre cursan con incremento de la entropía del Universo. Cuando esta entropía alcance su valor máximo, ya no será posible ninguna transformación físico-química, porque la entropía no podrá aumentar más. Se llegará entonces a la denominada "muerte térmica" del Universo.
- b) Porque el valor de la entropía a 25 °C (298 K) siempre será mayor que a −273°C (0 K o cero absoluto) que se toma como referencia de las entropías; la diferencia entre ambos valores siempre será positiva.
- c) Indica que en el cero absoluto, una sustancia pura y perfectamente cristalina tendrá un valor de entropía cero, ya que estará infinitamente ordenada al ser nulo el desorden de sus partículas. Como esa situación es imposible de conseguir (no habría movimiento de electrones dentro del átomo), también es imposible llegar a la temperatura del *cero absoluto*.
- d) Si, siempre que esa disminución dentro del sistema sea inferior al aumento de entropía en el entorno del sistema. Lo que vaticina el 2º Principio de la Termodinámica es que la variación total de entropía sea positiva, incluyendo en ese aspecto la variación de entropía del sistema y del entorno.
- 31. Calcula la variación de entropía al formarse H_2O (I) a partir de H_2 (g) y O_2 (g).

Datos: S° H_2 (g) = 130,7 J/mol K; S° O_2 (g) = 204,8 J/mol K; S° H_2O (l) = 69,8 J/mol K

La ecuación de la formación del agua a partir de sus elementos es:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(I)$$

Como la entropía es función de estado, la variación de entropía de ese proceso se puede calcular a partir de la ecuación: $\Delta S_R^o = \Sigma S_R^o$ (productos) - ΣS_R^o (reactivos)

Que en este caso toma los siguientes valores:

$$\Delta S_R^0 = [1 \text{ mol} \cdot (69,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (130,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + \frac{1}{2} \text{ mol} \cdot (204,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})]$$
 $\rightarrow \Delta S_R^0 = -163,3 \text{ J/mol}.\text{K}$

Es lógico que el valor de ΔS_R^0 sea negativo, ya que la entropía del producto (líquido) es más ordenado que la de los reactivos (gases).

32. Halla la variación de entropía que tiene lugar en la combustión en condiciones estándar del etanol.

Datos:
$$S^{\circ} CO_2(g) = 213,8 \text{ J/mol K}$$
; $S^{\circ} CH_3 CH_2OH (I) = 160,5 \text{ J/mol K}$; $S^{\circ} H_2O (I) = 69,8 \text{ J/mol K}$; $S^{\circ} O_2 (g) = 204,8 \text{ J/mol K}$

La ecuación de combustión del etanol es:



$$CH_3 CH_2OH(I) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(I)$$

A partir de la ecuación: $\Delta S_R^0 = \Sigma S_R^0$ (productos) - ΣS_R^0 (reactivos), tendremos:

$$\Delta S_{R}^{0} = [2 \text{ mol} \cdot (213,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + 3 \text{ mol} \cdot (69,8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (160,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + 3 \text{ mol} \cdot (204,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \text{ De donde:}$$

$$\Delta S_{R}^{0} = (637 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (774,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \rightarrow \Delta S_{R}^{0} = -137,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La disminución de la entropía durante esa reacción es lógica, ya que en los reactivos había tres moles de sustancias gaseosas y en los productos solo dos.

33. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) Si una reacción es endotérmica y se produce un aumento de orden en el sistema, ¿nunca será espontánea?
- b) Si una reacción es espontánea y ΔS es positivo ¿necesariamente debe ser exotérmica?
- c) La reacción: A (s) \rightarrow B (s) + C (g) es espontánea a cualquier temperatura. Por lo tanto, si

 $\Delta S > 0$, ¿podemos deducir que $\Delta H < 0$?

- d) En la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno, ¿tendrán valores parecidos ΔG e ΔH ?
- e) ¿Por qué muchos procesos de disolución son endotérmicos y sin embargo espontáneos a temperatura ambiente?
- a) La espontaneidad de una reacción química está directamente relacionada con la variación de la Energía libre de Gibbs, ΔG , que debe ser negativa.

Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, si $\Delta H > 0$ (reacción endotérmica) y $\Delta S < 0$ (aumento de orden en el sistema) la suma de los dos términos siempre será positiva, por lo tanto esa reacción nunca será espontánea.

b) Si es espontánea se debe a que $\Delta G < 0$.

Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, si $\Delta S > 0$ el término entrópico favorece su espontaneidad; por lo tanto no es obligatorio que la reacción sea exotérmica ($\Delta H < 0$), puede ser endotérmica siempre que el valor de ΔH sea (en valor absoluto) menor que el producto $T \cdot \Delta S$.

- c) Sí, ya que si el proceso: A(s) \rightarrow B(s) + C (g) es espontáneo a cualquier temperatura, significa que $\Delta G < 0$ en todo momento. Para T = 0 K, el término entrópico (T ΔS) se anula y por lo tanto el término entálpico, ΔH , también debe ser negativo para que la reacción sea espontánea.
- d) Sí, ya que en la ecuación de la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno:

$$2 \text{ HCl } (g) \rightarrow H_2 (g) + \text{ Cl}_2 (g)$$



como el número de moles en estado gaseoso de los reactivos y de los productos es el mismo, la variación de entropía durante el proceso debe ser casi nula ($T.\Delta S \approx 0$) por lo tanto la variación de la energía libre debe tener un valor similar a la variación de entalpía: $\Delta G \approx \Delta H$.

- e) Porque hay un incremento muy acusado de la entropía, ya que se pasa de una estructura ordenada del soluto a una desordenada en disolución. Por lo tanto, si $\Delta S >> 0$, el aumento (en valor absoluto) del término entrópico $T\Delta S$ compensa que el proceso sea endotérmico, $\Delta H > 0$.
- 34. Para cierta reacción química se sabe que: $\Delta H^o = +10,2$ kJ y $\Delta S^o = 45,8$ J/ K Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
 - a) Se trata de una reacción espontánea porque aumenta la entropía.
 - b) Se trata de una reacción que libera energía en forma de calor.
 - c) Es una reacción en la que los productos están más ordenados que los reactivos.
 - d) A 25 °C la reacción es espontánea.
 - a) La condición de espontaneidad es que el valor de ΔG sea negativo. Como $\Delta G = \Delta H T\Delta S$, aunque en este caso se favorece la espontaneidad del proceso porque $\Delta S > 0$, no lo asegura porque $\Delta H > 0$ Por lo tanto, es *falsa*.
 - b) En los procesos exotérmicos se cumple que $\Delta H < 0$. En este caso $\Delta H > 0$, por lo tanto es falsa.
 - c) Si los productos estuvieran más ordenados que los reactivos, el incremento de entropía sería negativo (ha disminuido el desorden); sin embargo $\Delta S > 0$, por lo tanto es falsa.
 - d) Calculamos el valor de ΔG a esa temperatura con los datos del enunciado:

 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta G = 10,2 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 45,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \rightarrow \Delta G = 10,2 \text{ kJ} - 13,6 \text{ kJ} \rightarrow \Delta G = -3,4 \text{ kJ}$ Como $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea a esa temperatura. *Verdadera*.

Actividades finales

Lectura: Rafiación solar y Efecto invernadero

1. Sabiendo que el radio medio de la Tierra es 6370 km, determina la superficie terrestre:

A partir de la expresión: $S = 4\pi R^2 \rightarrow S = 4 \cdot \pi \cdot (6,37 \cdot 10^6)^2 \text{ m}^2$; $S = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$ (Solución: **b**)

2. A partir de los datos del texto, halla la energía solar media que recibe el conjunto de la Tierra en un día primaveral:

Suponemos que al ser "día primaveral" el sol incide 12 horas sobre la superficie terrestre. Según eso:

$$5,1\cdot10^{14} \text{ m}^2. \ 1.400 \ \text{J}$$
 . $3600 \ \text{s}$. 12 horas . $49 = 1,51\cdot10^{22} \ \text{J}$ (Solución: **a)** m².s hora día 100

3. La superficie de la provincia de Guadalajara es de 12170 km². Si se aprovechara la milésima parte de la energía solar media que recibe esa provincia en un segundo, ¿a cuántos julios equivaldría?

Teniendo en cuenta los datos del texto:

$$12.170 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \cdot \underline{1.400 \text{ J}} \cdot \underline{49} \cdot 10^{-3} = 8,35 \cdot 10^9 \text{ J/s}$$
 (Solución: **c**)

4. Sabiendo que por término medio, la entalpía de combustión de un litro de gasolina es de 34800 J, la energía obtenida en el apartado anterior, equivale a la combustión de:

Estableciendo la relación correspondiente:

$$8,35\cdot10^9~\mathrm{J}$$
 . $\frac{1~\mathrm{litro~gasolina}}{\mathrm{Soluci\acute{o}n:}}$ = $2,4\cdot10^5~\mathrm{litros}$ de gasolina en cada segundo (Soluci\acute{o}n: **a)**

5. En la provincia de Guadalajara está la Central Nuclear de Trillo, con una potencia nominal de 1000 MW. Si se aprovechara esa milésima parte de la potencia absorbida por la radiación solar en la provincia de Guadalajara, ¿a cuántas centrales nucleares como la de Trillo equivaldría?

De idéntica manera:

$$8,35\cdot10^9$$
 J/s ≈ 8 centrales nucleares (Solución: **a**) $1000\cdot10^6$ W

Laboratorio

1. Expresa la entalpía de esa reacción de neutralización en J/mol de HCl.

El valor concreto de la entalpía de esa neutralización dependerá de los datos experimentales recogidos en la práctica. El objetivo de esta pregunta, es que se den cuenta de que los cálculos numéricos se refieren habitualmente a un mol de sustancia y que la masa mol del NaOH (40 g/mol) es diferente de la del HCl (36,5 g/mol).

2. Justifica si los resultados obtenidos serían diferentes si la práctica se realizara en verano o en invierno y por tanto, con diferente temperatura ambiental.

Teniendo en cuenta el margen de error de toda práctica experimental en el ámbito escolar, los resultados serían muy similares, ya que lo que se mide en el calorímetro es el incremento de la temperatura del sistema, que es independiente de la temperatura inicial de las disoluciones.

3. Realiza de nuevo la práctica teniendo en cuenta el valor del equivalente en agua del calorímetro. Calcula el error relativo que se comete al no tenerlo en cuenta.

Pregunta abierta, porque cada calorímetro tiene un equivalente en agua específico.

Lo que sí se percibirá es que disminuye el valor de la entalpía de neutralización, ya que se tiene en cuenta el calor que se "utiliza" en calentar el calorímetro y el termómetro.

En cuanto a la determinación del *error relativo* cometido en esta experiencia, es una manera práctica y útil de repasar los contenidos de la Unidad 1.

Problemas propuestos Primer Principio de la Termodinámica

- 1. En una bomba calorimétrica se quema una muestra de 2,44 g de naftaleno sólido ($C_{10}H_8$) a volumen constante, desprendiéndose 90,2 kJ. ¿Qué calor se hubiera desprendido a presión atmosférica y 25°C?
- a) Q_v es el calor que se intercambia entre el sistema y el entorno cuando el proceso tiene lugar sin que se modifique el volumen del sistema (volumen constante, proceso isocórico)

 Q_p es el calor que se intercambia entre el sistema y el entorno cuando el proceso tiene lugar a presión constante (proceso *isobárico*)

b) La masa molecular del naftaleno ($C_{10}H_8$) es 128 g/mol; por lo tanto:

$$Q_v = -90.2 \text{ kJ}$$
 x $128 \text{ g } C_{10}H_8 = -4732 \text{ kJ/mol} \Leftrightarrow Q_v = -4732 \text{ kJ/mol}$
2,44g mol

A presión atmosférica y 25°C, la combustión del naftaleno se puede expresar:



$$C_{10}H_8(s) + 12 O_2(g) \rightarrow 10 CO_2(g) + 4 H_2O(l)$$

Como
$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$
 , calculamos $\Delta nRT = (10\text{-}12)$ mol x 8,31 $_J$ x 298 K ; mol·K

 Δ nRT = -4953 J \Leftrightarrow Δ nRT = -4,95 kJ

Según eso: $Q_p = (-4732 \text{ kJ}) + (-4,95 \text{ kJ}); Q_p = -4737 \text{ kJ/mol naftaleno}.$

De donde: 2,44 g naftaleno x $\frac{-4737 \text{ kJ}}{}$ = -90,3 kJ; por lo tanto se desprenden 90,3 kJ.

128 g naftaleno

2. Calcula la variación de energía interna que tiene lugar en la combustión de 50 g de ciclohexano (I) si el proceso tiene lugar en condiciones estándar.

Datos: ΔH_f (kJ/mol): C_6H_{12} (l) = -62 ; CO_2 (g) =-393,5; H_2O (l) = -285,8 // R = 8,31 J mol⁻¹ K⁻¹

La ecuación de combustión del ciclohexano:

$$C_6H_{12}(I) + 9 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(I)$$

A partir de: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) $-\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos)

 $\Delta H^{o}_{R} = [6 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-62 \text{ kJ mol}^{-1}) + 9 \text{ mol} \cdot (0)]$ $\Delta H^{o}_{R} = -4014 \text{ kJ/mol}$

Sabiendo que: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT$

$$\Delta$$
nRT = (6-9) mol · 8,31 J . 298 K; Δ nRT = -7429 J \Leftrightarrow Δ nRT = -7,4 kJ

mol K

De donde: $\Delta U = -4014 \text{ kJ} - (-7,4) \text{ kJ}$; $\Delta U = -4007 \text{ kJ/mol C}_6 \text{H}_{12}$

Como Mm(C_6H_{12}) = 84 g, para 50 g de ciclohexano \rightarrow

50 g C_6H_{12} x $-\underline{4007 \text{ kJ}}$ = -2385 kJ; por lo tanto la energia interna ha diminuído 2385 kJ.

84 g C₆H₁₂

3. Halla la variación de energía interna que sufre un mol de agua a 25°C cuando se transforma en vapor de agua a 125°C, si la presión de 1 atm se mantiene constante.

Datos: Ce $H_2O(I) = 4,18 \text{ J/g }^{\circ}\text{C}$; Ce $H_2O(v) = 1,92 \text{ J/g }^{\circ}\text{C}$; $L_{Vaporización} = 2,25.10^3 \text{ J/g}$

El proceso que tiene lugar se puede esquematizar como:



$$H_2O(I)_{25^{\circ}C} \xrightarrow{Q_1} H_2O(I)_{100^{\circ}C} \xrightarrow{Q_V} H_2O(V)_{100^{\circ}C} \xrightarrow{Q_2} H_2O(V)_{125^{\circ}C}$$

.
$$Q_1 = m$$
 . c_e . ΔT_1 ; $Q_1 = 18$ g. 4,18 \underline{J} . (100 - 25) °C; $Q_1 = 5643$ J g °C

.
$$Q_v$$
 = m. $L_v;~Q_v$ = 18 g. $2,25.10^3~\underline{J}_{-}$; $~Q_v$ = $40,5.10^3~J_{-}$

g

.
$$Q_2 = m \cdot c'_e \Delta T_2$$
; $Q_2 = 18 g \cdot 1,92 \quad \underline{J} \quad . \quad (125 - 100) \, ^{\circ}C$; $Q_2 = 864 \, J$ $g \, ^{\circ}C$

$$Q_{Total} = 5643 \text{ J} + 40,5.10^3 \text{ J} + 864 \text{ J}; \ \ Q_{Total} = 47007 \text{ J} \Leftrightarrow Q_{Total} = 47 \text{ kJ}$$

 $Q_{Total} > 0$ porque es un calor que el sistema absorbe

La variación de volumen que sufre el sistema será:

$$V_1(agua) \rightarrow 18 g . \underline{1 mL} ; V_1 = 18 mL$$

g

$$V_2$$
(vapor) → p.V = nRT → V = nRT; V = 1mol· 0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹· 398 K; V_2 = 32,6 L

1 atm

 $\Delta V = V_2 - V_1$; $\Delta V \approx 32,6 L$

De donde, en valor absoluto: $W = p \cdot \Delta V$; W = 1 atm \cdot 32,6 L; W = 32,6 atm·L

W = 32,6 atm· L · 101,3 _ _ J _ = 3300 J \Leftrightarrow W = - 3,3 kJ (W <0, ya que es un trabajo de expansión)

atm L

Por lo tanto:
$$\Delta U = \Delta Q + W \rightarrow \Delta U = 47 \text{ kJ} + (-3,3 \text{ kJ}); \Delta U = 43,7 \text{ kJ}$$

р

Entalpías de formación, de reacción y de combustión

4. El sulfuro de carbono reacciona con el oxígeno según:

$$CS_2(I) + 3 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 SO_2(g) \Delta H_R = -1072 kJ$$

- a) Calcula la entalpía de formación del CS₂.
- b) Halla el volumen de SO₂ emitido a la atmósfera, a 1 atm y 25°C, cuando se ha liberado una energía de 6000 kJ.

Datos: ΔH_{f}° (kJ/mol): CO_{2} (g) = -393,5; SO_{2} (g) = -296,4.

a) La ecuación de la reacción es:

$$CS_2(I) + 3 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 SO_2(g)$$
 $\Delta H^0_R = -1072 \text{ kJ}$

Utilizando $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0 \text{ (productos)} - \Sigma \Delta H_f^0 \text{ (reactivos)}$

- 1072 kJ = [1 mol
$$\cdot$$
 (-393,5 kJ mol⁻¹) + 2 mol \cdot (-296,4 kJ mol⁻¹)] - [(ΔH^{0}_{f} (CS₂) + 3 mol \cdot (0)]

De donde: ΔH_f^0 CS₂ (I) = +85,7 kJ/mol

b) -6000 kJ . $\underline{2 \text{ mol SO}_2} = 11,2 \text{ mol SO}_2$ se liberan a la atmósfera -1072 kJ

A partir de pV = nRT
$$\rightarrow$$
 V = nRT; V = 11,2 mol \cdot 0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹ \cdot 298 K; p 1 atm

 $V = 274 L de SO_2 se desprenden$

5. El dióxido de manganeso se reduce a manganeso metal reaccionando con el aluminio según:

 $Mn O_2(s) + Al(s) \rightarrow Al_2 O_3(s) + Mn(s) (sin ajustar)$

a) Halla la entalpía de esa reacción sabiendo que las entalpías de formación valen:

 $\Delta Hf(Al_2O_3) = -1.676 \text{ kJ/mol}; \ \Delta H_f(MnO_2) = -520 \text{ kJ/mol}$

- b) ¿Qué energía se transfiere cuando reaccionan 10,0 g de MnO_2 con 10,0 g de Al?
- a) La reacción que tiene lugar, ya ajustada, sería:

$$3/2 \text{ MnO}_2(s) + 2 \text{ Al}(s) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3/2 \text{ Mn}(s)$$

A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos) tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [1 \text{ mol} \cdot (-1676 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3/2 \text{ mol} \cdot (0)] - [3/2 \text{ mol} \cdot (-520 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3/2 \text{ mol} \cdot (0)] \rightarrow$$

 $\Delta H_R^0 = -896 \text{ kJ/mol Al}_2O_3$

b) Para determinar cuál es el reactivo limitante del proceso:

10 g MnO₂ .
$$\frac{1 \text{ mol}}{87 \text{ g}} = 0,115 \text{ moles MnO}_2$$
 10 g Al . $\frac{1 \text{ mol}}{27 \text{ g}} = 0,37 \text{ moles Al}$

En función de la estequiometría de la reacción:

0,115 moles MnO₂ . 2 moles Al
$$\longrightarrow$$
 = 0,153 mol Al se necesitan, sobra Al \longrightarrow falta MnO₂ 1,5 mol MnO₂

Como únicamente hay 0,115 moles de MnO₂, éste será el reactivo limitante.

Según eso: 0,115 moles MnO_2 . (-896 kJ) = - 68,7 kJ; por lo tanto se desprenden 68,7 kJ. 1,5 mol MnO_2

- 6. Durante la fotosíntesis, las plantas verdes sintetizan la glucosa según la siguiente reacción:
- $6 CO_2(g) + 6 H_2O(I) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \Delta H_R = 2815 kJ/mol$
 - a) ¿Cuál es la entalpía de formación de la glucosa?
 - b) ¿Qué energía se requiere para obtener 50 g de glucosa?
- c) ¿Cuántos litros de oxígeno, en condiciones estándar, se desprenden por cada gramo de glucosa formado?

Datos: $\Delta H_f(kJ/mol)$: $H_2O(l)=-285,8$; $CO_2(g)=-393,5$

a) A partir de la reacción de formación de la glucosa:

$$6 \text{ CO}_2 (g) + 6 \text{ H}_2 \text{O} (I) \rightarrow \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 (s) + 6 \text{ O}_2 (g) \quad \Delta \text{H}^0_R = 2815 \text{ kJ}$$

y utilizando la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos), tendremos:

2815 kJ=
$$[\Delta H^{0}_{f}(C_{6}H_{12}O_{6}) + 6 \text{ mol} \cdot (0)] - [6 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] \rightarrow \Delta H^{0}_{f}(C_{6}H_{12}O_{6}) = -1261 \text{ kJ/mol}$$

b) Como la Mm $(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ g/mol}$:

50 g (
$$C_6H_{12}O_6$$
) x 2815 kJ = 782 kJ se necesitan
180 g

c) Según la estequiometría de la reacción:

$$1 \text{ g } (C_6H_{12}O_6) \text{ x } \underbrace{1 \text{ mol } (C_6H_{12}O_6) \text{ x }}_{180 \text{ g}} = 0,033 \text{ moles } O_2$$

A partir de pV = nRT

$$V = \underline{n.R.T}$$
; $V = \underline{0,033 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$; $V = 0,8 \text{ litros de } O_2$ p 1 atm

- 7. Las entalpías de combustión del etano y del eteno son -1560 kJ $\mathrm{mol}^{\text{-1}}$ y -1410 kJ $\mathrm{mol}^{\text{-1}}$ respectivamente.
 - a) Calcula el valor de ΔHof para el etano y para el eteno.
 - b) Razona si el proceso de hidrogenación del eteno a etano es un proceso endotérmico o exotérmico.

c) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50,0 g de cada gas.

Datos: $\Delta H_{f}^{0}(kJ/mol)$: $CO_{2}(g) = -393,5$; $H_{2}O(l) = -285,9$

a) Las reacciones de combustión ajustadas, serían:

Etano:
$$C_2H_6(q) + 7/2 O_2(q) \rightarrow 2 CO_2(q) + 3 H_2O(1) \Delta H_0^0 = -1560 \text{ kJ}$$

Eteno:
$$C_2H_4(g) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 2 H_2O(I)$$
 $\Delta H_0^{\circ} = -1410 \text{ kJ}$

Utilizando la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos) tendremos:

Etano:

-1560 kJ= [2 mol \cdot (-393,5 kJ mol⁻¹) + 3 mol \cdot (-285,9 kJ mol⁻¹)] - [1 mol $\Delta H^{o}_{f}(C_{2}H_{6})$ + 7/2 mol \cdot (0)]

De donde: $\Delta H_{f}^{o}(C_{2}H_{6}) = -84,7 \text{ kJ/mol}$

Eteno:

-1410 kJ= [2 mol · (-393,5 kJ mol⁻¹) + 2 mol · (-285,9 kJ mol⁻¹)] - [1 mol $\Delta H_{f}^{0}(C_{2}H_{4})$ + 3 mol ·(0)]

De donde: $\Delta H_{f}^{o}(C_{2}H_{4}) = +51,2 \text{ kJ/mol}$

b) La reacción de hidrogenación sería: $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos):

$$\Delta H_R^0 = [1 \text{ mol} \cdot (-84.7 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (+51.2 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (0)] \rightarrow$$

 $\Delta H_R^0 = -135,9$ kJ. Es una reacción exotérmica.

c) A partir de la M.mol del etano y del eteno, tendremos:

Etano → 50 g
$$C_2H_6$$
 x 1 mol x -1560 kJ = -2600 kJ → se desprenden 2600 kJ.

Eteno
$$\rightarrow$$
 50 g C₂H₄ x 1 mol x -1410 kJ = -2518 kJ \rightarrow se desprenden.2518 kJ

28 g mol

- 8. La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que vamos a considerar como si estuviera formada únicamente por hidrocarburos saturados de fórmula C_8H_{18} .
 - a) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 litros de gasolina (d = 0.78 g/mL).
 - b) Halla la masa de CO₂ que se emite a la atmósfera en esa combustión.
 - c) Si el consumo de un vehículo es de 7 litros por cada 100 km, ¿qué energía necesita por cada km recorrido?

 $\Delta H_{f}^{o}(kJ/mol)$: $CO_{2}(g) = -394 \text{ kJ/mol}$; $H_{2}O(l) = -286 \text{ C}_{8}H_{18}(l) = -250 \text{ kJ/mol}$

a) La ecuación de combustión del octano es:



$$C_8H_{18}(I) + \underline{25} O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 9 H_2O(I)$$

Utilizando la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos)

 $\Delta H^{o}_{R} = [8 \text{ mol} \cdot (-394 \text{ kJ mol}^{-1}) + 9 \text{ mol} \cdot (-286 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-250 \text{ kJ mol}^{-1}) + 25/2 \text{ mol} \cdot (0)] \Delta H^{o}_{R} = -5476 \text{ kJ/mol} C_{8}H_{18}$

50 litros gasolina
$$\Leftrightarrow$$
 50·10³ mL (C₈H₁₈) . 0,78 g = 39·10³ g C₈H₁₈

mL

$$39 \cdot 10^3$$
 g C₈H₁₈ . $\frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g}}$. - $\frac{5476 \text{ kJ}}{114 \text{ g}}$ = -1,87·10⁶ kJ → se desprenden 1,87·10⁶ kJ

b) A partir de la estequiometría de la reacción:

 $39\cdot10^3$ g C_8H_{18} . $\underline{1~mol~C_8H_{18}}$. $\underline{8~mol~CO_2}$. $\underline{44~g~CO_2}$ = 120421 g CO_2 se emiten a la atmósfera

114 g
$$mol C_8H_{18}$$
 $mol CO_2$

c)
$$7 \text{ litros} \Leftrightarrow 70 \text{ mL}$$
. 0.78 g . $5476 \text{ kJ} = 2622 \text{ kJ}$
 100 km km mL 114 g km

- 9. El denominado "gas de síntesis" se obtiene al calentar carbón a temperaturas elevadas en presencia de vapor de agua, obteniéndose hidrógeno molecular y monóxido de carbono.
 - a) Formula la reacción de obtención del gas de síntesis.
 - b) Calcula el calor intercambiado cuando reaccionan 150 g de carbón, suponiendo que su contenido en carbono es del 80% en masa.
 - c) Calcula el volumen de monóxido de carbono desprendido en la reacción del apartado anterior, medido a 2000 mm Hg y 300 °C.

Datos:
$$\Delta H_f^0$$
 (kJ mol-1): CO(g) = -110,5; $H_2O(g)$ = -242,8.

- a) La reacción que nos proponen es: C(s) + $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$
- b) Calculamos la entalpía de esa reacción a partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$$
 (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos) De donde:

$$\Delta H^{0}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (0)] - [1 \text{ mol} \cdot (-242,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (0)]$$

$$\Delta H_{R}^{0} = +132,3 \text{ kJ}$$

150 g carbón x
$$80$$
 g C x 1 mol C x 132 , 3 kJ $=$ 1323 kJ se necesitan 100 g carbón 12 g C x mol C

c) 150 g carbón x $\underline{80 \text{ g C}}$ x $\underline{1 \text{ mol C}}$ = 10 moles de C reaccionan. 100 g carbón 12 g C

A partir de la estequiometria de la reacción, comprobamos que también se obtienen 10 moles de CO

Utilizando la ecuación: pV = nRT

$$V = \underline{n.R.T}$$
; $V = \underline{10 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1} \cdot 573 \text{ K}}$; $V = 178,5 \text{ litros de CO}$
p (2000/760) atm

- 10. Se quema benceno (C₆H₆) en exceso de oxígeno, liberando energía.
 - a) Formula la reacción de combustión del benceno.
 - b) Calcula la entalpía de combustión estándar de un mol de benceno líquido.
 - c) Calcula el volumen de oxígeno, medido a 25 °C y 5 atm, necesario para quemar 1 L de benceno líquido.
 - d) Calcula el calor necesario para evaporar 10 L de benceno líquido.

Datos: ΔH_{f}^{o} (kJ mol⁻¹): $C_{6}H_{6}(I) = +49$; $C_{6}H_{6}(v) = +83$; $H_{2}O(I) = -286$; $CO_{2}(g) = -393$;

Densidad benceno(I) = 0.879 g cm^{-3}

- a) $C_6H_6(I) + 15/2 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 3 H_2O(I)$
- b) A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0$ (productos) $-\sum \Delta H_f^0$ (reactivos)

 $\Delta H^{o}_{R} = [6 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \text{ mol} \cdot (-286 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (+49 \text{ kJ mol}^{-1}) + 15/2 \text{ mol} \cdot (0)] \Delta H^{o}_{C} = -3265 \text{ kJ/mol} C_{6}H_{6}$

c) Teniendo en cuenta que: $1 \text{ L} \Leftrightarrow 10^3 \text{ cm}^3 \text{ y que m} = \text{d·V}$; $0.879 \text{ g cm}^{-3} \cdot 10^3 \text{ cm}^3 = 879 \text{ g C}_6\text{H}_6 \text{ y la estequiometria de la reacción de combustión del benceno:}$

879 g
$$C_6H_6$$
 x $\frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{78 \text{ g } C_6H_6}$ x $\frac{7,5 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_6H_6}$ = 84,5 mol O_2 reaccionan

Utilizando la ecuación: pV = nRT

$$V = \underline{n.R.T}$$
; $V = \underline{84,5 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$;

V = 413 litros de O_2 se necesitan

d) Para pasar el benceno de líquido a vapor, aunque no sea una reacción química como tal, sino un proceso físico, también se utiliza la expresión $\Delta H^0 = \Sigma \Delta H^0_f$ (productos) – $\Sigma \Delta H^0_f$ (reactivos).

En este caso: $\Delta H^o = \Delta H^o(v) - \Delta H^o(l) \rightarrow \Delta H^o = 83 \text{ kJ/mol} - 49 \text{ kJ/mol} \rightarrow \Delta H^o = 34 \text{ kJ/mol}$

De donde, 10 L
$$\Leftrightarrow$$
 10⁴ cm³ x 0,879 g x 1 mol C₆H₆ x 34 kJ = 3832 kJ necesarios cm³ 78 g 1 mol C₆H₆

Ley de Hess

- 11. El motor de una máquina cortacésped funciona con una gasolina que podemos considerar de composición única octano (C_8H_{18}). Calcula:
 - a) La entalpía estándar de combustión del octano, aplicando la ley de Hess.
- b) El calor que se desprende en la combustión de 2,00 kg de octano.

Datos:
$$\Delta H_0^0(kJ/mol)$$
: $CO_2(g) = -393.8$; $C_8H_{18}(l) = -264.0$; $H_2O(l) = -285.8$

a) La combustión del octano se puede expresar como:

$$C_8H_{18}(I) + 25/2 O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 9 H_2O(I)$$

Los datos que proporciona el enunciado son:

(1) 8 C(s) + 9 H₂(g)
$$\rightarrow$$
 C₈H₁₈(I) Δ H₁ = -264 kJ

(2)
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
 $\Delta H_2 = -393.8 \text{ kJ}$

(3)
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O(I)$$
 $\Delta H_3 = -285,8 \text{ kJ}$

Se puede obtener la ecuación de combustión del octano, invirtiendo la ecuación (1), multiplicando por ocho la ecuación (2) y multiplicando por nueve la ecuación (3).

Sumando estas ecuaciones modificadas, quedaría:

$$C_8H_{18}(I) + 8 C(s) + 8 O_2(g) + 9 H_2(g) + 9/2 O_2(g) \rightarrow 8 C(s) + 9 H_2(g) + 8 CO_2(g) + 9 H_2O(I)$$

Que simplificando, equivale a:
$$C_8H_{18}(I) + 25/2 O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 9 H_2O(I)$$

Aplicando la ley de Hess:
$$\Delta H_0^0 = (-\Delta H_1) + 8 \cdot \Delta H_2 + 9 \cdot \Delta H_3 \rightarrow$$

$$\Delta H^{0}_{R} = (+264) \text{ kJ} + 8 \cdot (-393,8) \text{ kJ} + 9 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \rightarrow \Delta H^{0}_{R} = -5459 \text{ kJ}$$

b) 2 kg
$$\Leftrightarrow$$
 2 10³ g C₈H₁₈ x $\frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g}}$ x $\frac{-5459 \text{ kJ}}{114 \text{ g}}$ = -9,58 10⁴ kJ se liberan

- 12. Sabiendo que las entalpías estándar de combustión del hexano (I), del carbono (s) y del hidrógeno (g) son respectivamente: -4192; -393,5; y -285,8 kJ/mol, halla:
 - a) La entalpía de formación del hexano líquido en esas condiciones.
 - b) Los gramos de carbono consumidos en la formación del hexano cuando se han intercambiado 50 kJ.
 - a) La ecuación de formación del hexano a partir de sus elementos en condiciones estándar es:

$$6 C (s) + 7 H_2 (g) \rightarrow C_6 H_{14} (l)$$

Las ecuaciones que se indican en el enunciado son:

(1)
$$C_6 H_{14}(I) + 19/2 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 7 H_2O(I) \Delta H_{14}^0 = -4192 kJ/mol$$

(2)
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta H_{2}^{0} = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

(3)
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(I)$$

$$\Delta H_{3}^{0} = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

Invirtiendo la ecuación (1), multiplicando por seis la ecuación (2), multiplicando por siete la ecuación (3) y sumando todas ellas, se obtiene:

Que, simplificando equivale a: $6 \text{ C (s)} + 7 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{ C}_6 \text{ H}_{14} \text{ (I)}$

Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_{R}^{0} = (-\Delta H_{1}^{0}) + 6 \cdot \Delta H_{2}^{0} + 7 \cdot \Delta H_{3}^{0}$$

$$\Delta H_R^0 = 4192 \text{ kJ} + 6 \cdot (-393,5) \text{ kJ} + 7 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \rightarrow \Delta H_R^0 = -169,6 \text{ kJ/mol}$$

Es decir, la entalpía de formación del hexano(I) es $\Delta H_f^0 = -169,6$ kJ/mol

b) -50 kJ x
$$\underline{6 \text{ moles C}}$$
 x $\underline{12 \text{ g C}}$ = 21,2 g de C - 169,6 kJ 1 mol C

13. Calcula la variación entálpica de la fermentación de la glucosa según:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_5OH(l) + 2 CO_2(g)$$

Si las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son -2813 y -1367 kJ/mol respectivamente.

La ecuación de la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_5OH(I) + 2 CO_2(g)$$

Las ecuaciones de combustión de la glucosa y del etanol son respectivamente:

(1)
$$C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(I)\Delta H_1^0 = -2813 \text{ kJ/mol}$$

(2)
$$C_2H_5OH(I) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(I)$$
 $\Delta H^0_2 = -1367$ kJ/mol

La ecuación inicial se puede obtener manteniendo la ecuación (1) e invirtiendo la ecuación (2) multiplicada por dos. Sumando ambas, se obtendría:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) + 4 CO_2(g) + 6 H_2O(I) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(I) + 2 C_2H_5OH(I) + 6 O_2(g)$$

Que simplificando equivale a: $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_5OH(I) + 2 CO_2(g)$

Aplicando la ley de Hess, tendremos que:

 $\Delta H_{R}^{0} = \Delta H_{1}^{0} + 2 \cdot (-\Delta H_{2}^{0}) \rightarrow \Delta H_{R}^{0} = (-2813) \text{ kJ} + 2 \cdot (1367) \text{ kJ} \rightarrow \Delta H_{R}^{0} = -79 \text{ kJ/mol}$ glucosa

14. El calor desprendido en el proceso de obtención del benceno a partir de etino es:

$$3 C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(I) \Delta H^0 = -631 kJ$$

- a) Calcula la entalpía estándar de combustión del benceno, si la del etino es -1302 kJ/mol.
- b) ¿Qué volumen de etino, medido a 26°C y 15 atm, se necesita para obtener 0,25 L de benceno?

Datos: densidad del benceno = 880 g/L

a) La reacción de combustión del benceno es: a) $C_6H_6(I) + 15/2 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g)$ + 3 H₂O (I)

A partir de los datos que da el enunciado:

(1)
$$3 C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(I)$$

$$\Delta H_1 = -631 \text{ kJ}$$

(2)
$$C_2H_2(g) + 5/2 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2 + H_2O(I)$$
 $\Delta H_2 = -1302 \text{ kJ}$

$$\Lambda H_2 = -1302 \text{ k}^2$$

Se obtiene la ecuación de combustión del benceno invirtiendo la ecuación (1) y multiplicando por tres la ecuación (2). Quedaría:

$$C_6H_6(I) + 3 C_2H_2(g) + 15/2 O_2(g) \rightarrow 3 C_2H_2(g) + 6 CO_2 + 3 H_2O(I)$$

Utilizando la ley de Hess: $\Delta H_{R}^{0} = (-\Delta H_{1}^{0}) + 3 \cdot \Delta H_{2}^{0}$

$$\Delta H_{R}^{0} = (+631) \text{ kJ} + 3 \cdot (-1302) \text{ kJ} \rightarrow \Delta H_{R}^{0} = -3275 \text{ kJ}$$

- b) Teniendo en cuenta la estequiometria de la obtención del benceno:
- $0,25 \text{ L benceno x } 880 \text{ g} \text{ x } 1 \text{ mol } C_6H_6 \text{ x } 3 \text{ mol } C_2H_2 = 8,46 \text{ mol } C_2H_2$

$$_{\text{L}}$$
 78 g 1 mol C_{6}H_{6}

Utilizando la ecuación: pV = nRT

$$V = \underline{n.R.T}$$
; $V = \underline{8,46 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1} \cdot 299 \text{ K}}$;

V = 13.8 litros de C_2H_2 se necesitan

- 15. A partir de los datos suministrados:
 - a) Calcula la variación de entalpía de la reacción de hidrogenación del acetileno (etino) para dar etano en condiciones estándar.

b) ¿Cuánta energía se libera cuando se hacen reaccionar 10,0 g de hidrógeno con 2 moles de acetileno en condiciones estándar?

Datos: ΔH^{o}_{C} (kJ/mol): $C_{2}H_{2} = -1301$; $C_{2}H_{6} = -1560$; ΔH^{o}_{f} $H_{2}O$ (I) = -285,8 kJ/mol

a) La reacción de hidrogenación es: $C_2H_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

Las reacciones que da el enunciado son:

(1)
$$C_2H_2(g) + 5/2 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(l)$$
 $\Delta H_1^0 = -1301 \text{ kJ}$

(2)
$$C_2H_6(g) + 7/2 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$$
 $\Delta H_2^0 = -1560 \text{ kJ}$

(3)
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$
 $\Delta H_{03} = -285,8 \text{ kJ}$

Para obtener la reacción de hidrogenación del etino, se mantiene la ecuación (1), se invierte la ecuación (2) y se multiplica por dos la ecuación (3). Sumando todas, quedará:

$$C_2H_2(g) + 5/2 O_2(g) + 2 CO_2(g) + 3 H_2O (I) + 2 H_2(g) + O_2 (g)$$
 \rightarrow $2CO_2(g) + H_2O(I) + C_2H_6(g) + 7/2 O_2(g) + 2 H_2O (I)$

que simplificando equivale a: $C_2H_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

Aplicando la ley de Hess:
$$\Delta H^{0}_{R} = \Delta H^{0}_{1} + (-\Delta H^{0}_{2}) + 2 \cdot \Delta H^{0}_{3}$$

 $\Delta H^{0}_{R} = (-1301) \text{ kJ} + (1560) \text{ kJ} + 2 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \rightarrow \Delta H^{0}_{R} = -312,6 \text{ kJ}$

b) Hay que comprobar cuál es el reactivo limitante.

Según la estequiometria de la reacción: 2 moles C_2H_2 x $\frac{2 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } C_2H_2}$ = 4 mol H_2 reaccionan.

Sobra hidrógeno, luego el reactivo limitante es el C₂H₂ Por lo tanto:

2 moles
$$C_2H_2$$
 x -312,6 kJ = -625,2 kJ → se liberan 625,2 kJ
1 mol C_2H_2

Entalpías de enlace

- 16. El etanol se utiliza como alternativa a la gasolina en algunos motores de vehículos.
 - a) Escribe la reacción ajustada de combustión del etanol para dar dióxido de carbono y agua y calcula la energía liberada cuando se quema una cantidad de etanol suficiente para producir 100 L de dióxido de carbono, medido a 1 atm y 25 °C.

b) Calcula la energía necesaria para romper todos los enlaces de una molécula de etanol, expresando el resultado en eV.

Datos: Energías de enlace (kJ mol⁻¹): (C-C) = 347; (C-H) = 414; (O-H) = 460; (C-O) = 351;

 ΔH^{of} (kJ/mol): $CO_2(g) = -393.8$; etanol(l) = -277.6; $H_2O(l) = -285.8$; 1 eV = 1.6 · 10⁻¹⁹ J

a) La ecuación de combustión del etanol es: C_2H_5OH (I) + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (I)

A partir de la ecuación: $\Delta H^{0}_{R} = \Sigma \Delta H^{0}_{f}$ (productos) – $\Sigma \Delta H^{0}_{f}$ (reactivos)

 $\Delta H_R^0 = [2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (-277,6 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \text{ mol} \cdot (0)] \Delta H_R^0 = -1366,8 \text{ kJ}$

Utilizando la ecuación de Clapeyron:

$$pV = nRT \rightarrow n = \underline{pV} \rightarrow n = \underline{1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}} \rightarrow n = 4,09 \text{ mol de } CO_2$$

se forman RT 0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹ · 298 K

Según la estequiometría de la reacción: 4,09 mol CO_2 x -1366,8 kJ \rightarrow se liberan 2797 kJ \rightarrow se 2 mol CO_2

b) Para romper todos los enlaces de una molécula de etanol, hay que romper 5 enlaces (C – H),

1 enlace (C - C), 1 enlace (C - O) y 1 enlace (O - H).

Numéricamente:

$$\Sigma \Delta H_{\text{(enlaces rotos)}} = 5 \text{ mol} \cdot (414 \text{ kJ/mol}) + (347 \text{ kJ}) + (351 \text{ kJ}) + (460 \text{ kJ})$$

 $\Delta H_{\text{(enlaces rotos)}} = 3228 \text{ kJ/mol}$

Para una molécula:
$$3228 \cdot 10^3$$
 J x 1 mol x 1 eV = 33,5 eV mol $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas $1,6 \cdot 10^{-19}$ J

17. Calcula el valor de la entalpía de formación del etanol en estado gaseoso, según:

$$2 C(s) + 3 H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

<u>Datos</u>: Energías de enlace (kJ/mol): (H-H) = 436; (O=O) = 498; (C-C) = 347; (C-H) = 414;

(C-O) = 352; (O-H) = 460;
$$\Delta H^{\circ}_{(sublimación)} C(s) = 718 \text{ kJ/mol}$$

En la formación de un mol de $C_2H_5OH(g)$ a partir de sus elementos, y con los datos que aporta el enunciado, se deben sublimar dos moles de C(s) y se rompen 3 moles de enlaces H-H y medio mol de enlaces O=O. Además, se forman un mol de enlaces C-C, cinco moles de enlaces C-H, un mol de enlaces C-O y otro mol de enlaces O-H.

A partir de la ecuación: $\Delta H^0_R = \Sigma \Delta H^0$ (enlaces rotos) - $\Sigma \Delta H^0$ (enlaces formados) $\Delta H^0_R = [2 \text{ mol} \cdot (718 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (436 \text{ kJ/mol}) + 1/2 \text{ mol} \cdot (498 \text{ kJ/mol})] -$ - $[1 \text{ mol} \cdot (347 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol} \cdot (414 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (352 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (460 \text{ kJ/mol})]$ $\Delta H^0_R = -236 \text{ kJ/mol} C_2H_5OH(q) \Leftrightarrow \Delta H^0_f C_2H_5OH(q) = -236 \text{ kJ/mol}$

- 18. Calcula la variación de entalpía estándar de la hidrogenación del etino a etano:
 - a) A partir de las energías de enlace.
 - b) A partir de las entalpías de formación.

Energías de enlace (kJ/mol): C - H = 415; H - H = 436; C - C = 350: C \equiv C = 825

 Δ Hf (kJ/mol): etino = 227; etano = -85

a) La ecuación de hidrogenación se puede expresar como:

$$CH \equiv CH(g) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_3 - CH_3(g)$$

A partir de la ecuación: $\Delta H^{0}_{R} = \Sigma \Delta H^{0}_{f} (productos) - \Sigma \Delta H^{0}_{f} (reactivos)$ $\Delta H^{0}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (-85 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (227 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \text{ mol} \cdot (0)] \rightarrow$ $\Delta H^{0}_{R} = -312 \text{ kJ/mol}$

b) Si tenemos en cuenta los enlaces rotos y formados, vemos que se rompe un enlace C ≡ C y dos enlaces H − H y se forman cuatro enlaces C − H y un enlace C − C. Según eso:

 $\Delta H^o_R = \Sigma \Delta H^o \text{ (enlaces rotos)} - \Sigma \Delta H^o \text{ (enlaces formados)}$ $\Delta H^o_R = [1 \text{ mol} \cdot (825 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \text{ mol} \cdot (436 \text{ kJ mol}^{-1})] - [4 \text{ mol} \cdot (415 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (350 \text{ kJ mol}^{-1})]$ $\Delta H^o_R = -313 \text{ kJ/mol}$

Entropía y espontaneidad

- 19. Para una determinada reacción química se sabe que $\Delta H^o = -35,4$ kJ y $\Delta S^o = -85,5$ J K⁻¹. Justifica si:
 - a) La reacción da lugar a un aumento o una disminución del desorden del sistema.
 - b) La reacción será espontánea en condiciones estándar.

- a) Como $\Delta S^o = -85,5$ J K⁻¹ es negativo, nos indica que la entropía del sistema ha disminuido durante el proceso, $S^o_{productos} < S^o_{reactivos}$; por lo tanto, hay menos desorden en el sistema.
- b) La espontaneidad de una reacción viene dado por la ecuación de Gibbs: $\Delta G^o_R = \Delta H^o_R T \cdot \Delta S^o_R$

en la que se relaciona el aspecto entálpico y el aspecto entrópico de una reacción química. Experimentalmente se comprueba que los procesos espontáneos tienden a ser energéticamente más estables ($\Delta H_R < 0$) y molecularmente más desordenados ($\Delta S_R > 0$); esta doble tendencia la recoge la ecuación de Gibbs, que establece la necesidad de que $\Delta G^0 < 0$ para que un proceso sea espontáneo.

En este caso:

$$\Delta G^{o}{}_{R}=\Delta H^{o}{}_{R}$$
 - T · $\Delta S^{o}{}_{R}$ \rightarrow $\Delta G^{o}{}_{R}=$ (-35,4 kJ) - 298 K · (-85,5 · 10 -3 J/K) \rightarrow $\Delta G^{o}{}_{R}=$ -9,9 kJ

Por lo tanto sí es espontánea a esa temperatura.

20. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:

$$2 H_2O_2(I) \rightarrow 2 H_2O(I) + O_2(g)$$
 $\Delta H = -196 \text{ kJ}$
 $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 \text{ NH}_3(g)$ $\Delta H = -92,4 \text{ kJ}$

- a) Define el concepto de entropía y explica el signo más probable de ΔS en cada una de ellas.
- b) Explica si esos procesos serán o no espontáneos a cualquier temperatura, a temperaturas altas, a temperaturas bajas, o no serán nunca espontáneos.
- a) Por *entropía* se entiende la magnitud física que nos mide el grado de desorden de un sistema; es decir, a mayor desorden de las partículas del sistema, mayor entropía. Por lo tanto:

En la reacción (1), previsiblemente $\Delta S_R^0 > 0$ ya que se forma una sustancia gaseosa como producto de la reacción y no había gases entre los reactivos.

En la reacción (2) $\Delta S_R^0 < 0$ ya que se forman dos moles de una sustancia gaseosa y había 4 moles gaseosos en los reactivos.

- b) La espontaneidad de una reacción viene dado por la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0_R = \Delta H^0_R$ $T \cdot \Delta S^0_R$ que establece la necesidad de que ΔG^0 < 0 para que un proceso sea espontáneo. Según eso:
- La reacción (1) será siempre espontánea, ya que $\Delta H^0_R < 0$ y $\Delta S^0_R > 0$ por lo que ΔG^0_R será negativo a cualquier temperatura.
- En la reacción (2) se cumple que $\Delta H^0_R < 0$ y $\Delta S^0_R < 0$. Para que sea espontánea, el factor entálpico debe ser mayor (en valor absoluto) que el factor entrópico; eso es más fácil de conseguir si la temperatura de la reacción es baja.

- 21. Dada la reacción: $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ siendo $\Delta H^\circ = 43$ kJ/mol y $\Delta S^\circ = 80$ J/mol K
 - a) Justifica el signo positivo de la variación de entropía.
 - b) ¿Será espontánea a 25°C? ¿A qué temperatura estará en equilibrio?
 - a) La entropía del sistema aumenta porque en los productos hay 1,5 moles de sustancias gaseosas y en los reactivos solamente 1 mol.
- b) Será espontánea cuando sea negativa la variación de la energía de Gibbs. En este caso:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T$$
. $\Delta S^0 \rightarrow \Delta G^0 = 43 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 0,080 \text{ kJ/K}) \rightarrow \Delta G^0 = 19,2 \text{ kJ}$

Como $\Delta G^{0} > 0$, a 25°C la reacción no será espontánea.

Estará en equilibrio cuando $\Delta G^0 = 0$; eso se consigue si $\Delta H^0 = T \Delta S^0$ de donde:

$$T = \Delta H^{\circ}$$
; $T = 43 \text{ kJ}$; $T = 537,5 \text{ K}$ A esa temperatura estará en equilibrio ΔS° 0,080 kJ/K

22. Para la vaporización del agua: H_2O (I) \rightarrow H_2O (g) se sabe que: ΔH = 44,3 kJ/mol y ΔS = 119 J/mol K. Determina la espontaneidad, o no, de dicho proceso a las temperaturas de 50 °C, 100 °C y 200 °C.

La ecuación de la vaporización del agua es: $H_2O(I) \rightarrow H_2O(g)$

A partir de la ecuación de Gibbs: $\Delta G^o = \Delta H^o - T$. ΔS^o y utilizando los datos del enunciado:

- a) Para 50° C \rightarrow $\Delta G^{\circ} = (44,3) \text{ kJ} 323 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/K} <math>\rightarrow$ $\Delta G^{\circ} = 5,9 \text{ kJ}$ (no espontáneo)
- b) Para $100^{\circ}\text{C} \rightarrow \Delta G^{\circ} = (44,3) \text{ kJ} 373 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/K} \rightarrow \Delta G^{\circ} = 0 \text{ kJ (en equilibrio)}$
- c) Para 200°C \rightarrow $\Delta G^{0} = (44,3) \text{ kJ} 473 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/K} <math>\rightarrow$ $\Delta G^{0} = -12 \text{ kJ} \text{ (espontáneo)}$
- 23. Se pretende obtener etileno (eteno) a partir de grafito e hidrógeno, a 25°C y 1 atm, según la reacción: 2 C(s) + 2 $H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g)$. Calcula:
- a) La entalpía de reacción en condiciones estándar. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?
- b) La variación de energía libre de Gibbs en condiciones estándar. ¿Es espontánea la reacción en esas condiciones?

Datos: S° (J mol⁻¹ K⁻¹): C(s) = 5,7; $H_2(g) = 130,6$; $C_2H_4(g) = 219,2$; $\Delta H^0f C_2H_4(g) = +52,5 \text{ kJ/mol}$

a) 2 C(s) + 2 H₂(g)
$$\rightarrow$$
 C₂H₄(g)
A partir de la ecuación: $\Delta H^0_R = \Sigma \Delta H^0_f$ (productos) – $\Sigma \Delta H^0_f$ (reactivos)



 $\Delta H^{o}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (+52,5 \text{ kJ mol}^{-1})] - [2 \text{ mol} \cdot (0) + 2 \text{ mol} \cdot (0)] \rightarrow \Delta H^{o}_{R} = +52,5 \text{ kJ/mol}$

Al ser $\Delta H^0_R > 0$ la reacción será endotérmica.

b) Para hallar el valor de ΔG^{0} , utilizamos la ecuación de Gibss: $\Delta G^{0} = \Delta H^{0} - T$. ΔS^{0}

Calculamos primero el valor de ΔS^0 :

$$\Delta S_R^0 = \Sigma S_f^0$$
 (productos) - ΣS_f^0 (reactivos)

$$\Delta S_{R}^{0} = [1 \text{ mol} \cdot (219,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] - [2 \text{ mol} \cdot (5,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] + 2 \text{ mol} \cdot (130,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \rightarrow$$

$$\Delta S_{R}^{0} = -53,4 \text{ J K}^{-1}$$

Sustituyendo valores: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T$. $\Delta S^0 \rightarrow \Delta G^0 = +52,5$ kJ -298 K $(-53,4 \cdot 10^{-3}$ J K⁻¹) \rightarrow

$$\Delta G^{0} = 68,4 \text{ kJ}$$

Al ser $\Delta G^0 > 0$, el proceso no será espontáneo en esas condiciones.

24. Determina a partir de qué temperatura la combustión del etanol es espontánea:

Sustancia S⁰ (J K⁻¹mol⁻¹) ΔH⁰f (kJ mol⁻¹)

C ₂ H ₅ OH (I)	160,7	-277,6
O_2	205	
H ₂ O (I)	70,0	-285,8
CO ₂ (g)	213,6	-393,5

La combustión del etanol se puede expresar mediante la ecuación:

$$CH_3CH_2OH (I) + 3 O_2(g) \rightarrow 3 H_2O(I) + 2 CO_2(g)$$

Utilizando la ecuación: $\Delta H^{0}_{R} = \Sigma \Delta H^{0}_{f}$ (productos) – $\Sigma \Delta H^{0}_{f}$ (reactivos) y con los datos que se indican en el enunciado, tendremos:

$$\Delta H^{0}_{R} = [2\text{mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol})] - [1 \text{ mol} \cdot (-277,6 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (0)]$$
 $\Delta H^{0}_{R} = -1366,8 \text{ kJ/mol}$

De idéntica manera: $\Delta S_R^0 = \Sigma S_f^0$ (productos) $-\Sigma S_f^0$ (reactivos)

$$\Delta S_R^0 = [3 \text{ mol} \cdot (70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + 2 \text{ mol} \cdot (213,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (160,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] + 3 \text{ mol} \cdot (205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \rightarrow \Delta S_R^0 = -138,5 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Aplicando la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0$, calculamos a qué temperatura se establecería un equilibrio ($\Delta G^0 = 0$)

Si
$$\Delta G^{\circ} = 0 \Rightarrow \Delta H^{\circ} = T.\Delta S^{\circ} \Rightarrow T = \underline{\Delta H^{\circ}} = -\underline{1366,8 \text{ kJ}} = 9869 \text{ K}$$

 $\Delta S^{\circ} = -0.1385 \text{ kJ/K}$

Es decir, para cualquier temperatura inferior a 9869 K, el proceso será espontáneo

Aplica lo aprendido

25. El amoniaco (g) reacciona catalíticamente con el oxígeno molecular para dar monóxido de nitrógeno y agua líquida. Determina, a presión atmosférica y 25°C, el calor que se intercambia con el entorno según se realice el proceso a volumen constante o a presión constante.

Datos:
$$\Delta H_f$$
 (kJ/mol): NH₃ (g) = -46,2; NO (g) = +90,3; H₂O (l) = -285,8

La reacción se puede expresar como:

$$4 \text{ NH}_3(g) + 5 \text{ O}_2(g) \rightarrow 4 \text{ NO}(g) + 6 \text{ H}_2\text{O}(I)$$

A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos)

$$\Delta H^{o}_{R}$$
 = [4 mol · (+90,3 kJ/mol) + 6 mol · (-285,8 kJ/mol)] - [4mol · (-46,2 kJ/mol) + 5 mol · (0)] → ΔH^{o}_{R} = -1169 kJ

Como $\Delta H^0_R = Q_p \rightarrow Q_p = -1169 \text{ kJ/ 4 mol NH}_3$

Como
$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \rightarrow Q_v = Q_p - \Delta nRT$$

$$\Delta$$
nRT = (4-9) mol x 8,31 J x 298 K \rightarrow Δ nRT = -12382 J \Leftrightarrow Δ nRT = -12,4 kJ mol K

Por lo tanto:
$$Q_v = -1169 \text{ kJ} - (-12,4 \text{ kJ}) \rightarrow Q_v = -1156,6 \text{ kJ}/4 \text{ mol NH}_3$$

- 26. Sabiendo que, en condiciones estándar, al quemar 2,50 g de etanol se desprenden 75 kJ y al hacer lo mismo con 1,50 g de ácido acético (acido etanoico) se obtienen 21 kJ, calcula para el proceso: $CH_3 CH_2OH(I) + O_2(g) \rightarrow CH_3 COOH(I) + H_2O(I)$
 - a) Los calores de combustión molares de etanol y ácido acético.
 - b) El valor de ΔHo de la reacción del enunciado.
 - c) El valor de ΔUº de la reacción del enunciado.

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

a) Sabiendo que Mm (CH_3 CH_2OH) = 46 g/mol y Mm (CH_3 COOH) = 60 g/mol, tendremos:

$$-75 \text{ kJ} \times 46 \text{ g} = -1380 \text{ kJ/mol etanol}$$

2,5 g 1 mol

$$\frac{-21 \text{ kJ}}{1.5 \text{ g}} \times \frac{60 \text{ g}}{1.5 \text{ g}} = -840 \text{ kJ/mol ácido etanoico}$$



b) La ecuación del enunciado: $CH_3 CH_2OH(I) + O_2(g) \rightarrow CH_3 COOH(I) + H_2O(I)$ se puede obtener a partir de las ecuaciones de las entalpías de combustión del etano y

se puede obtener a partir de las ecuaciones de las entalpías de combustión del etano y del ácido acético, utilizando la ley de Hess. Quedaría:

(1) CH₃ CH₂OH (I) + 3 O₂(g)
$$\rightarrow$$
 3 H₂O(I) + 2 CO₂(g) Δ H⁰₁ = -1380 kJ

(2) CH₃ COOH (I) + 2 O₂(g)
$$\rightarrow$$
 2 H₂O(I) + 2 CO₂(g) Δ H⁰₂ = -840 kJ

Sumando a la primera ecuación la inversa de la segunda, quedará:

$$CH_3 CH_2OH (I) + 3 O_2(g) + 2 H_2O(I) + 2 CO_2(g) \rightarrow 3 H_2O(I) + 2 CO_2(g) + CH_3 COOH(I) + 2 O_2(g)$$

Que simplificando equivale a: $CH_3 CH_2OH(I) + O_2(g) \rightarrow CH_3 COOH(I) + H_2O(I)$

Utilizando la ley de Hess: $\Delta H^0_R = \Delta H^0_1 + (-\Delta H^0_2) \rightarrow \Delta H^0_R = (-1380 \text{ kJ}) + (+840 \text{ kJ}) \rightarrow \Delta H^0_R = -540 \text{ kJ}$

c) Para calcular la variación de energía interna que ha experimentado el sistema, aplicamos la ecuación: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V \rightarrow \Delta U = \Delta H - p\Delta V \Leftrightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n R T$

siendo Δn la diferencia de moles en estado gaseoso entre los productos y los reactivos.

Numéricamente:

$$\Delta U^{0} = \Delta H^{0} - \Delta nRT \rightarrow \Delta U^{0} = -540 \text{ kJ} - [(0-1 \text{ mol}) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}] \rightarrow \Delta U^{0} = -540 \text{ kJ} - (-2,5 \text{ kJ}) \rightarrow \Delta U^{0} = -537,5 \text{ kJ}$$

27. Una mezcla de 5,00 g de carbonato de calcio e hidrogenocarbonato de calcio se calienta hasta la descomposición de ambos compuestos, obteniéndose 0,44 g de agua. Si las ecuaciones de descomposición son: $CaCO_3$ (s) \rightarrow CaO (s) + $CO_2(g)$

$$Ca(HCO_3)_2(s) \rightarrow CaO(s) + 2 CO_2(g) + H_2O(g)$$

- a) Halla la composición de la mezcla en % en masa.
- b) Calcula el calor que se tiene que suministrar para descomponer 10,0 g de carbonato de calcio.

Datos: ΔH_f (kJ/mol): CaCO₃ = -1 206; CaO = -635; CO₂ = -393 kJ/mol

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$Ca(HCO_3)_2(s) \rightarrow CaO(s) + 2 CO_2(g) + H_2O(v)$$

Según las ecuaciones del enunciado, toda el agua se obtiene de la descomposición de hidrogenocarbonato de calcio, por lo que:

0,44 g H₂O .1 mol = 0,0244 mol H₂O
$$\leftarrow$$
^{1 : 1}→ 0,0244 mol Ca(HCO₃)₂ .162 g = 3,96 g Ca(HCO₃)₂ 18 g

Por lo tanto, habrá $5,00 - 3,96 = 1,04 \text{ g de CaCO}_3$



que en porcentaje equivale a: $(1,04/5,00)\cdot 100 = 20,8$ % de CaCO₃ y 79,2 % de Ca(HCO₃)₂

b) A partir de la ecuación: $\Delta H^0_R = \Sigma \Delta H^0_f$ (productos) – $\Sigma \Delta H^0_f$ (reactivos) y con los datos que se indican en el enunciado, tendremos:

$$\Delta H^{o}_{R}$$
 = [1 mol·(-635 kJ/mol) + 1 mol·(-393 kJ/mol)] - [1 mol·(-1206 kJ/mol)] → ΔH^{o}_{R} = 178 kJ/mol

En nuestro caso: 10 g CaCO₃ x
$$\frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3}$$
 x $\frac{178 \text{ kJ}}{100 \text{ g CaCO}_3}$ = 17,8 kJ se necesitan

- 28. Se denominan gases licuados del petróleo (GLP) a mezclas de propano y butano que pueden utilizarse como combustible en diferentes aplicaciones. Cuando se quema 1 kg de una muestra de GLP en exceso de oxígeno se desprenden $4,97 \times 10^4$ kJ. Calcula:
 - a) Las entalpías molares de combustión del propano y del butano.
 - b) Las cantidades (en moles) de propano y butano presentes en 1 kg de la muestra de GLP.
- c) Los kg de CO₂ emitidos a la atmósfera en la combustión de 1 kg de muestra de GLP.

Datos: ΔH_f^0 (kJ mol-1): $CO_2(g) = -393,5$; $H_2O(l) = -285,8$ propano (l) = -119,8; butano (l) = -148,0

a) La reacción de combustión del propano es: $C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$

A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos)

y con los datos del enunciado:

 $\Delta H^{0}_{R} = [3 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol})) + 4 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}))] - [1 \text{ mol} \cdot (-119,8 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol} \cdot (0)] \Delta H^{0}_{R} = -2203,9 \text{ kJ/mol} \text{ propano}$

De idéntica manera, para el butano: $C_4H_{10}(g) + 13/2 O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 5 H_2O(l)$

A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos):

 $\Delta H^{0}_{R} = [4 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol})] - [1 \text{ mol} \cdot (-148 \text{ kJ/mol}) + 13/2 \text{ mol} \cdot (0)] \Delta H^{0}_{R} = -2855 \text{ kJ/mol} \text{ butano}$

b) Si llamamos x = gramos de propano e y = gramos de butano, y a partir de las masas molares de ambos compuestos, tendremos que:

$$x$$
 g propano . $\frac{1 \text{ mol propano}}{44 \text{ g propano}}$. $\frac{2204 \text{ kJ}}{40 \text{ mol}} = 50,1x \text{ kJ}$



$$y$$
 g butano . $\underline{1}$ mol butano . $\underline{2855}$ kJ = $49,2y$ kJ $\underline{58}$ g butano \underline{mol}

se puede establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x + y = 1000$$

$$50.1x + 49.2y = 4.97 \cdot 10^4$$

Resolviendo dicho sistema, se obtienen los valores: x = 555,5 e y = 444,4

Que expresado en moles sería: $555,5 \text{ g}/44 \text{ g mol}^{-1} = 12,63 \text{ moles de propano}$

 $444,4 \text{ g}/58 \text{ g mol}^{-1} = 7,66 \text{ moles de butano}$

c) A partir de las estequiometrias de las reacciones de combustión de ambos hidrocarburos:

12,63 mol propano x
$$\frac{3 \text{ mol } CO_2}{2}$$
 x $\frac{44 \text{ g } CO_2}{2}$ = 1667,2 g CO_2

1 mol propano 1 mol CO₂

7,66 mol butano x
$$4 \text{ mol } CO_2$$
 x $44 \text{ g } CO_2$ = 1348,2 g CO_2

1 mol butano 1 mol CO₂

En total, se emitirá a la atmósfera 3015,4 g de CO₂ ⇔ 3,02 kg de CO₂

29. En la obtención de CaO a partir de la descomposición del carbonato de calcio se necesitan 179 kJ/mol de CaO. Si se utiliza gas propano como combustible y el rendimiento del proceso es del 75%, ¿qué cantidad de propano se consume en la obtención de 1 t de CaO?

Datos ΔH_{f}° (kJ/mol): CO_{2} (g) =-393,5; $H_{2}O$ (l) = -285,8; $C_{3}H_{8}$ (g) = -103,8

La ecuación de combustión del propano es:

$$C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(I)$$

Como
$$\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$$
 (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos)

$$\Delta H^o{}_R = [3 \ mol \cdot (-393,5 \ kJ/mol) + 4 \ mol \cdot (-285,8 \ kJ/mol)] - [1 \ mol \cdot (-103,8 \ kJ/mol) + 5 \ mol \cdot (0)] \ \Delta H^o{}_R = -2219,9 \ kJ/mol$$

Por otro lado:
$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(q)$$
 $\Delta H^0_R = 179 \text{ kJ}$

1 tonelada CaO
$$\Leftrightarrow$$
 10⁶ g CaO . 1 mol CaO . 179 kJ = 3,2·10⁶ kJ se necesitan

Como la $Mm(C_3H_8) = 44 g/mol$

$$3,2\cdot10^6$$
 kJ . 44 g C_3H_8 . 100 = $84,5\cdot10^3$ g \Leftrightarrow $84,5$ kg de propano se necesitan 2219,9 kJ 75



30. Calcula los litros de gas butano, medido en condiciones normales, que hay que quemar para calentar 20 litros de agua de 15°C a 35 °C.

Datos: ΔH_f (kJ/mol): H_2O (l) = -285,5; CO_2 = -393,5; $C_4H_{10}(g)$ = -124,7; ce (agua) = 4,18 kJ/ kg K

a) El calor que se requiere para calentar el agua será:

Q = m
$$\cdot$$
 c_e \cdot Δt \rightarrow Q = 20 kg \cdot 4,18 kJ . (35 – 15) °C; Q = 1672 kJ se necesitan kg °C

La reacción de combustión del butano se expresa: C_4H_{10} (g) + 13/2 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 5 H_2O (l)

A partir de la ecuación: $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$ (productos) – $\Sigma \Delta H_f^0$ (reactivos):

 $\Delta H^{o}_{R} = [4 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol})) + 5 \text{ mol} \cdot (-285,5 \text{ kJ/mol}))] - [1 \text{ mol} \cdot (-124,7 \text{ kJ/mol}) + 13/2 \text{ mol} \cdot (0)]$ $\Delta H^{o}_{R} = -2878,3 \text{ kJ/mol}$ butano.

De donde: 1672 kJ x $\underline{1}$ mol but x $\underline{22,4}$ L = 13,0 litros de butano se necesitan. 2878,3 kJ $\underline{1}$ mol but

31. La entalpía de combustión de un hidrocarburo gaseoso C_nH_{2n+2} es de -2220 kJ mol^{-1} .

- a) Halla la fórmula molecular de ese hidrocarburo.
- b) Calcula la energía desprendida en la combustión de 50 L de ese gas, a 25°C y 1 atm.
- c) Calcula la masa de agua que se obtendrá.

Datos:
$$\Delta H_{f}^{0}$$
 (kJ mol⁻¹): $H_{2}O(I) = -286$; $CO_{2}(g) = -393$; $C_{n}H_{2n+2} = -106$

a) En la combustión de los hidrocarburos saturados se cumple que por cada n átomos de carbono del hidrocarburo se formen n moléculas de CO_2 y n+1 moléculas de agua.

La ecuación de combustión quedaría:
$$C_nH_{2n+2}+(\underline{n+2n+1})\ O_2(g) \rightarrow n\ CO_2(g)+(n+1)\ H_2O(I)$$

A partir de la ecuación: $\Delta H^{o}_{R} = \Sigma \Delta H^{o}_{f}$ (productos) $- \Sigma \Delta H^{o}_{f}$ (reactivos)

-2220 kJ =
$$[n \text{ mol}\cdot(-393 \text{ kJ/mol}) + (n+1) \text{ mol}\cdot(-286 \text{ kJ/mol})]$$
 - $[1 \text{ mol}\cdot(-106 \text{ kJ/mol}) + (3n+1) \text{ mol}\cdot(0)]$

2

Operando, se obtiene que n = 3 y, por tanto, que el hidrocarburo es el propano, $C_3H_{8.}$

b) A partir de la ecuación de Clapeyron, pV = nRT

$$n = pV \rightarrow n = 1 atm \cdot 50 L \rightarrow n = 2,046 mol de propano se queman RT 0,082 atm.L.mol-1.K-1 · 298 K s$$



2,046 mol propano x
$$-2220 \text{ kJ}$$
 = -4542 kJ se desprenden mol propano

c) Según la estequiometría de la reacción:

2,046 mol propano x
$$\underline{4 \text{ mol H}_2\text{O}}$$
 x $\underline{18 \text{ g}}$ = 147 g H_2O
1 mol propano 1 mol

32. El eteno se puede transformar en etano por adición de hidrógeno según:

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \Delta H < 0 (a 298 K)$$

- a) Calcula la entalpía estándar de esa reacción a partir de las entalpías de enlace.
- b) Justifica si la variación de entropía de esa reacción (ΔS^o) es positiva o negativa y, también, si la reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas.

Datos: Entalpías de enlace (kJ/mol): (C-H) = 413; (C-C) = 348; (C=C) = 614; (H-H) = 436

a) En el proceso de hidrogenación del eteno se rompen 4 enlaces (C-H), 1 enlace (C=C) y 1 enlace

(H-H) y se forman 1 enlace (C-C) y 6 enlaces (C-H).

A partir de la ecuación: $\Delta H^0_R = \Sigma \Delta H^0$ (enlaces rotos) - $\Sigma \Delta H^0$ (enlaces formados)

 $\Delta H^{0}_{R} = [4 \text{ mol} \cdot (413 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (614 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (436 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (348 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6 \text{ mol} \cdot (413 \text{ kJ mol}^{-1})] \rightarrow \Delta H^{0}_{R} = -124 \text{ kJ}$

b)De manera cualitativa podemos suponer uma disminución en la entropía del sistema, ya que había dos moles de sustâncias gaseosas y sólo se ha formado un mol de sustância gaseosa, por tanto, $\Delta S < 0$.

La ecuación de Gibbs, $(\Delta G^o_R = \Delta H^o_R - T \Delta S^o_R)$ se utiliza para determinar la espontaneidad de una reacción química, que incluye el factor entálpico y el factor entrópico de dicho proceso, y asegura la espontaneidad de la reacción si $\Delta G^o_R < 0$.

En este caso, el factor entálpico favorece la espontaneidad ($\Delta H^0_R < 0$), pero el factor entrópico no, ($\Delta S^0_R < 0$), por lo tanto hay que minimizar ese factor disminuyendo la temperatura. Es decir, a bajas temperaturas el proceso será espontáneo.

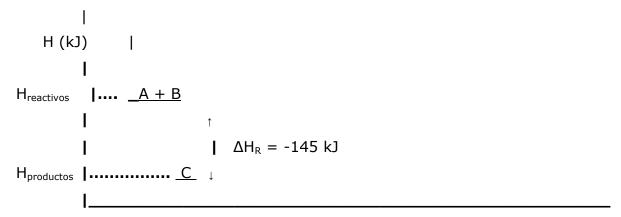
33. Considera las siguientes reacciones químicas:

(I)
$$A + B \rightarrow C$$
 $\Delta H^{0}_{I} = -145 \text{ kJ}$

(II)
$$3 \text{ A} \rightarrow D + E \quad \Delta H^{\circ}_{II} = +250 \text{ kJ}$$

a) Dibuja un diagrama entálpico para cada una de las reacciones, justificando los dibujos.

- b) Considerando que las dos reacciones anteriores tienen variación de entropía negativa ($\Delta S < 0$), justifica razonadamente cuál de ellas no puede ser espontánea a ninguna temperatura.
- a) El diagrama entálpico de la reacción (I) sería:



El diagrama entálpico de la reacción (II) sería:

b) La espontaneidad de una reacción depende de la variación de entalpía (se favorece si es exotérmica) y de entropía (se favorece si aumenta el desorden) que ha sufrido el sistema. Ambos factores están incluidos en la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0_R = \Delta H^0_R$ - T ΔS^0_R , de manera que se puede asegurar que una reacción será espontánea a una determinada temperatura si $\Delta G^0_R < 0$.

En la reacción (I) la variación de entalpía favorece la espontaneidad ($\Delta H^0_R < 0$), pero no la variación de entropía ($\Delta S^0_R < 0$), por lo tanto podrá ser espontánea si se minimiza el factor entrópico disminuyendo la temperatura; es decir, a bajas temperaturas el proceso será espontáneo.

En la reacción (II) ambos factores dificultan la espontaneidad, luego esa reacción no será espontánea a ninguna temperatura.

34. Dada la ecuación termoquímica a 25°C:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g) \Delta H_R = -92,3 kJ$$



- a) Calcula el calor de la reacción a volumen constante.
- b) Halla la variación de la energía libre de Gibbs.

Datos: S^o (J mol⁻¹ K⁻¹): NH₃(g) = 192,3; N₂(g) = 191; H₂(g) = 130,8; R = 8,31 J mol⁻¹ K⁻¹

a) La reacción que aparece en el enunciado es la correspondiente a la formación del amoniaco a partir de sus elementos y por lo tanto el valor de ΔH^o_R equivale a ΔH^o_f [NH₃(g)]

$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g) \Delta H_R = -92,3 kJ$$

Como ΔH_{R}^{0} es el calor de reacción a presión constante (Q_{p}), tendremos:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \ R \ T \rightarrow Q_v = Q_p - \Delta n \ R \ T \rightarrow Q_v = -92,3 \cdot 10^{\ 3} \ J - [(2\mbox{-}4) \ mol \cdot 8, \ 31 \ J \ mol^{\mbox{-}1} \ K^{\mbox{-}1} \cdot 298 \ K] = -87,3 \cdot 10^3 \ J \rightarrow Q_v = -87,3 \ k \ J$$

b) La variación de energía libre de Gibbs viene dada por la ecuación: $\Delta G^o{}_R = \Delta H^o{}_R$ - T $\Delta S^o{}_R$

En este caso:

 $\Delta S_R^0 = \Sigma S_f^0 \text{ (productos)} - \Sigma S_f^0 \text{ (reactivos)}$

$$\Delta S_{R}^{0} = [2 \text{ mol} \cdot (192,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] - [1 \text{ mol} \cdot (191 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] + 3 \text{ mol} \cdot (130,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})]$$

$$\Delta S_{R}^{0} = -198.8 \text{ J K}^{-1}$$

De donde:

Como
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \rightarrow \Delta G^0 = (-92,3 \text{ kJ}) - [298 \text{ K} \cdot (-198,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/ K})] \rightarrow \Delta G^0 = -33,1 \text{ kJ}$$

Al ser $\Delta G^{0} < 0$, la reacción es espontánea a 25 °C.

35. El acetileno o etino (C₂H₂) se hidrogena para producir etano. Calcula a 298 K:

- a) La entalpía estándar de reacción.
- b) La energía de Gibbs estándar de reacción.
- c) La entropía estándar de reacción.
- d) La entropía molar del hidrógeno.

Δ	H ^o _f (kJ mol ⁻¹)	ΔG ^o _f (kJ mol ⁻¹)	<u>S^o(J mol⁻¹ K⁻¹)</u>
C_2H_2	227	209	200
C ₂ H ₆	-85	- 33	230

La reacción de hidrogenación del etino a etano es: $C_2H_2(g) + 2 H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ A partir de los datos del enunciado:



```
a) \Delta H^{0}_{R} = \Sigma \Delta H^{0}_{f} (productos) - \Sigma \Delta H^{0}_{f} (reactivos): \Delta H^{0}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (-85 \text{ kJ/mol})] - [1 \text{ mol} \cdot (+227 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (0)] \rightarrow \Delta H^{0}_{R} = -312 \text{ kJ}
b) \Delta G^{0}_{R} = \Sigma \Delta G^{0}_{f} (productos) - \Sigma \Delta G^{0}_{f} (reactivos): \Delta G^{0}_{R} = [1 \text{ mol} \cdot (-33 \text{ kJ/mol})] - [1 \text{ mol} \cdot (+209 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (0)] \rightarrow \Delta G^{0}_{R} = -242 \text{ kJ}
c) \Delta G^{0}_{R} = \Delta H^{0}_{R} - T \Delta S^{0}_{R} \rightarrow -242 \text{ kJ} = -312 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot \Delta S^{0}_{R}) \rightarrow \Delta S^{0}_{R} = -235 \text{ J K}^{-1}
d) \Delta S^{0}_{R} = \Sigma S^{0}_{f} (productos) - \Sigma S^{0}_{f} (reactivos)
-235 \text{ J K}^{-1} = [(230 \text{ J K}^{-1})] - [(200 \text{ J K}^{-1}) + 2 \text{ mol} \cdot S^{0}(H_{2})] \rightarrow S^{0} (H_{2}) = 132,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}
```