5. Termodinámica química

ACTIVIDADES (pág. 119)

•
$$a) K = C + 273$$

$$C = K - 273$$

$$C = 573 - 273 = 300$$

$$T = 300^{\circ} C$$

b)
$$K = C + 273$$

$$K = -15 + 273 = 258$$

$$T = 258 \text{ K}$$

c)
$$100\,000\,\text{Pa} \cdot \frac{1\,\text{atm}}{1.013 \cdot 10^5\,\text{Pa}} = 0,99\,\text{atm}$$

d)
$$0.050 \,\mathrm{m}^3 \cdot \frac{1000 \,\mathrm{dm}^3}{1 \,\mathrm{m}^3} \cdot \frac{1 \,\mathrm{L}}{1 \,\mathrm{dm}^3} = 50 \,\mathrm{L}$$

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

Los coeficientes que preceden a las fórmulas significan que por cada mol de propano que reacciona, reaccionan 5 mol de O_2 y se producen 3 mol de CO_2 y 4 mol de H_0O .

•
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Debe romperse el triple enlace de la molécula de N_2 y el enlace sencillo de la molécula de H_2 . Se forman los enlaces entre el N y cada H de la molécula de amoníaco.

$$|N \equiv N| + 3H - H \rightarrow 2$$
 $N \equiv N + 3H - H \rightarrow 1$
 $N \equiv N + 3H - H \rightarrow 1$

1. CONCEPTOS BÁSICOS DE TERMODINÁMICA

(pág. 121)

- 1. En una reacción química, la energía no siempre se intercambia con los alrededores en forma de calor:
 - Desprendimiento de energía en forma de luz: combustión del magnesio.
 - Absorción de energía en forma de radiación electromagnética: realización de la fotosíntesis.
 - Desprendimiento de energía eléctrica: en una pila.
 - Absorción de energía eléctrica: para producir la electrólisis.
- 2. Peso: extensiva, depende de la cantidad de materia.
 - Temperatura: intensiva, independientemente de la

cantidad de materia, puede estar a la misma temperatura.

- Calor: intensiva, no depende de la cantidad de materia
- Punto de fusión: intensiva, no varía con la cantidad de materia.
- Densidad: **intensiva**, depende del tipo de material pero no de la cantidad que se tiene de éste.
- Volumen: **extensiva**, según la cantidad de materia, variará el volumen que ésta ocupa.
- Presión: **intensiva**, independientemente de la cantidad de materia puede estar a una misma presión.
- Presión de vapor: intensiva, no depende de la cantidad de materia.

2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

(págs. 123 y 125)

3. La energía interna de un sistema es una función de estado porque su valor sólo depende del estado del sistema y no del modo en que se llegó a dicho estado.

El calor y el trabajo no son funciones de estado porque dependen del modo en que se haga una transformación.

4. Datos: P = 1 atm

$$\Delta V = 50 \text{ cm}^3$$

Calculamos el trabajo, utilizando las unidades del SI:

$$P = 1 \text{ atm} \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = 50 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ m}^3} = 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$W = -1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = -5,065 \text{ J}$$

El trabajo de expansión es de - 5,065 J.

5. En una máquina de vapor, el calor que se comunica al agua se transforma en trabajo.

En un compresor, se realiza trabajo contra un gas y se libera calor.

6. *Datos:* W = 460 J Q = -120 J

Calculamos la variación de la energía interna según el primer principio:

$$U = W + Q$$

$$\Delta U = 460 \text{ J} - 120 \text{ J} = 340 \text{ J}$$

El sistema ha aumentado su energía interna en 340 J.

- 7. *a)* Corresponde a un proceso *isocórico*, ya que no hay trabajo de expansión porque el volumen no varía.
 - b) Corresponde a un proceso adiabático, ya que no hay transferencia de calor con el entorno.
 - c) Corresponde a un proceso isotérmico, ya que $\Delta U = 0$.
- 8. La entalpía de un sistema es: H = U + PV, y los términos U y PV tienen unidades de energía.
- Con líquidos y sólidos, el trabajo de expansión cuando no hay cambio de estado es muy pequeño, de manera que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Como $\Delta(PV) \cong 0$

$$\Delta H = \Delta U$$

Quedan prácticamente iguales.

10. Datos: Adiabático Q = 0

$$W = -150 J$$

Aplicamos el primer principio:

$$\Delta U = W + O$$

$$\Delta U = -150 I + 0$$

$$\Delta U = -150 J$$

La energía interna del sistema ha disminuido 150 J.

3. REACCIONES QUÍMICAS A VOLUMEN O PRESIÓN CONSTANTES (pág. 127)

11. La entalpía de un sistema es una magnitud extensiva porque depende de la cantidad de materia, ya que la energía interna del sistema depende de la cantidad de materia:

$$H = U + PV$$

12. Datos: m
$$(C_{10}H_8) = 1,44 \text{ g}$$
 m $(H_2O) = 2000 \text{ g}$

$$V = cte.$$
 $t_0 = 20.2 \, ^{\circ}C$ $t = 25.8 \, ^{\circ}C$

Equivalente en agua del calorímetro: 430 g

Calculamos el calor necesario para elevar la temperatura del agua y del calorímetro:

$$Q = c m \Delta t$$

$$\Delta t = t - t_0 = 25.8 \text{ °C} - 20.2 \text{ °C} = 5.60 \text{ °C} = 5.60 \text{ K}$$

Q = 4 180
$$\frac{J}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$
 (2,000 + 0,430) kg · 5,60 K

$$Q = 56881,44 \text{ J}$$

Calculamos el calor molar de combustión del naftaleno, ya que el calor absorbido por el agua corresponde al desprendido por la combustión de 1,44 g de naftaleno:

$$M_r (C_{10}H_8) = 128,164 \text{ u}$$

$$Q_{v} = \frac{-56881,44 \text{ J}}{1,44 \text{ g C}_{10} \text{H}_{8}} \cdot \frac{128,164 \text{ g C}_{10} \text{H}_{8}}{1 \text{ mol C}_{10} \text{H}_{8}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

$$Q_v = -5.06 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El calor de combustión del naftaleno es de $-5.06 \cdot 10^3 \, k \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

13.
$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

La relación entre Q, y Q, es:

$$Q_0 = Q_v + \Delta (PV)$$

Si despreciamos la variación de Δ (PV) para los gases y líquidos, y aplicamos la ecuación de estado de los gases ideales:

$$Q_0 = Q_v + \Delta n R T$$

Donde Δn es la variación de los moles de gas en la reacción: $\Delta n = 0$

De manera que: $Q_0 = Q_v$

14. *Datos*:
$$\Delta V = 0$$
 $O = -41 \text{ kJ}$

$$t = 25 \, ^{\circ}\text{C} = 298 \, \text{K}$$

$$P = 1$$
 atm

Reacción:
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

$$P \cdot \Delta V = 0$$

$$\Delta U = O_{..} = -41 \text{ kJ}$$

Para calcular el calor molar a P = cte. $Q_p = \Delta H$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Aplicando la ecuación de estado:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

$$\Delta H = -41 \text{ kJ} + (-2) \text{ mol} \cdot 8{,}31 \frac{J}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta H = -45,95 \text{ kJ}$$

Calculamos el calor de combustión molar para $1 \text{ mol de } N_2$:

$$Q_p = \Delta H = \frac{-45,95 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 45,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El calor de combustión molar es de -45,95 kJ· mol-1.

4. ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN (pág. 129)

15. Datos: $E_{\text{obtenida}} = 350 \text{ kJ} = Q_p$

$$\Delta H^0 = -2.877 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reacción de combustión:

$$\mathrm{C_4H_{10}}\left(\mathrm{g}\right) + \, \frac{13}{2} \, \, \mathrm{O_2}\left(\mathrm{g}\right) \rightarrow 4 \, \mathrm{CO_2}\left(\mathrm{g}\right) + \mathrm{H_2O}\left(\mathrm{l}\right)$$

Calculamos la masa de C_4H_{10} necesaria:

$$M_r (C_4 H_{10}) = 58,12 u$$

$$m (C_4H_{10}) = 350 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{2877 \text{ kJ}} \cdot \frac{58,12 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}}$$

$$m (C_4H_{10}) = 7.07 g C_4H_{10}$$

La masa de C₄H₁₀ necesaria es de **7,07 g.**

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

$$\Delta H^0 = -65,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calculamos el calor que se producirá:

$$M_r$$
 (CaO) = 56,08 u

$$Q_p = 25 \cdot 10^3 \text{ g CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,08 \text{ g CaO}} \cdot \frac{-65,21 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaO}}$$

$$Q_0 = -2.91 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

En la reacción de 25 kg de CaO se liberan $2,91 \cdot 10^4$ kJ.

17. Datos:
$$V = 1 L$$
 d $(C_8H_{18}) = 800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Condiciones estándar

$$\Delta H_{c}^{0} (C_{8}H_{18}) = -5471 \frac{kJ}{mol}$$

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

Calculamos la masa de 1 L de gasolina:

$$m(C_8H_{18}) = 1L \cdot \frac{1m^3}{1000L} \cdot \frac{800 \text{ kg}}{1m^3} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}$$

$$m (C_8 H_{18}) = 800 g C_8 H_{18}$$

Calculamos el calor producido:

$$M_r (C_8 H_{18}) = 114,224 u$$

800 g C₈H₁₈ ·
$$\frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114,224 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}$$
 · $\frac{-5 471 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}$ =
= -3.8 · 10⁴ kJ

El calor producido por la combustión de 1 L es de $3.8 \cdot 10^4 \, kJ$.

18. *Datos*:
$$Q_p = -2.7 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Rendimiento 75 %

Reacción de combustión:

$$CH_4(g) + 2 O_9(g) \rightarrow CO_9(g) + 2 H_9O(l)$$

$$\Delta H^0 = -890 \frac{kJ}{mol}$$

Calculamos la masa de gas necesaria:

$$M_r$$
 (CH₄) = 16,042 u

m (CH₄) =
$$-2.7 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{-890 \text{ kJ}}$$

$$\cdot \frac{16,042 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g CH}_4} = 64,89 \text{ kg CH}_4$$

Deben quemarse 64,89 kg de metano.

5. LEY DE HESS (pág. 131)

19. Reacción: C (grafito) + 2 S (s) \rightarrow CS₉ (l)

Ordenamos las reacciones para obtener la anterior:

C (grafito) +
$$O_2$$
 (g) \rightarrow CO_2 (g) $\Delta H^0 = -393.5 \text{ k}$

$$2 \cdot [S (s) + O_2 (g) \rightarrow SO_2 (g)] \qquad \Delta H^0 = 2 (-296,1) \text{ kJ}$$
$$2 SO_9 (g) + CO_9 (g) \rightarrow CS_9 (l) + 3 O_9 (g) \quad \Delta H^0 = 1 072 \text{ kJ}$$

C (grafito) + 2 S (s)
$$\rightarrow$$
 CS₂ (l) Δ H⁰ = 86,3 kJ

La entalpía estándar de formación es 86,3 kJ.

20.
$$Datos$$
: $\Delta H_{f}^{0} [CaCO_{3}(s)] = -1\ 206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_{f}^{0} [CaO(s)] = -635.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f}^{0} [CO_{3}(s)] = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reacción de descomposición:

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

$$\Delta H_{r}^{0} = \sum_{r} n \Delta H_{f}^{0} = \sum_{r} m \Delta H_{f}^{0} = \sum_{r}$$

$$\begin{split} &=1 \cdot \Delta H_{\rm f}^{0} \left[{\rm CO}_{2} \left({\rm g} \right) \right] + 1 \cdot \Delta H_{\rm f}^{0} \left[{\rm CaO} \left({\rm s} \right) \right] - 1 \cdot \Delta H_{\rm f}^{0} \left[{\rm CaCO}_{3} \left({\rm s} \right) \right] = \\ &=1 \, {\rm mol} \cdot \left(-393.5 \, \frac{{\rm kJ}}{{\rm mol}} \right) + 1 \, {\rm mol} \cdot \left(-635.6 \, \frac{{\rm kJ}}{{\rm mol}} \right) + \\ &+1 \, {\rm mol} \cdot \left(-1206.9 \, \frac{{\rm kJ}}{{\rm mol}} \right) = 177.8 \, {\rm kJ} \end{split}$$

La entalpía estándar es 177,8 kJ.

21. Reacción de síntesis:

C (grafito) +
$$\frac{1}{9}$$
 O₂(g) + 2 H₂ (g) \rightarrow CH₃OH (l)

Ordenando convenientemente las reacciones:

$$CO_2(g) + 2 H_2O(l) \rightarrow CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g)$$

$$\Delta H^{0} = -(-726.4 \text{ k})$$

$$C (grafito) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$$

$$\Delta H^0 = -393,5 \text{ kJ}$$

$$2 \cdot \left[H_2 \left(\mathbf{g} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{O}_2 \left(\mathbf{g} \right) \rightarrow H_2 \mathbf{O} \left(\mathbf{l} \right) \right] \quad \Delta \mathbf{H}^0 = 2 \left(-285, 8 \text{ kJ} \right)$$

C (grafito) + 2
$$\rm H_2$$
 (g) + $\frac{1}{9}$ $\rm O_2$ (g) $\rightarrow \rm CH_3OH$ (l)

$$\Delta H^0 = -238,7 \text{ kJ}$$

La entalpía de reacción es - 238,7 kJ.

6. ENTALPÍA DE ENLACE (pág. 132)

22. a) Br – Br + 3 F – F
$$\rightarrow$$
 2 $\stackrel{\text{Br}}{\mid}$ $\stackrel{\text{}}{\mid}$ $\stackrel{\text{}}{\mid}$ $\stackrel{\text{}}{\mid}$

Datos (de la tabla)

$$\Delta H^0_{Br-Br} = 192.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{F-F} = 150.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{Br-F} = 197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = \sum_{n} m \Delta H_{e,rotos}^0 - \sum_{n} n \Delta H_{e,formados}^0$$

$$\Delta H^0_{\ r} = 1 \, \cdot \Delta H^0_{\ Br-Br} + 3 \, \cdot \Delta H^0_{\ F-F} - 6 \, \Delta H^0_{\ Br-F}$$

$$\Delta H_{\rm r}^0 = 1 \text{ mol} \cdot 192,5 \quad \frac{kJ}{\text{mol}} + 3 \text{ mol} \cdot 150,6 \quad \frac{kJ}{\text{mol}} - \frac{kJ}{\text{mol}}$$

$$-6 \text{ mol} \cdot 197 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -537,7 \text{ kJ}$$

La entalpía estándar es - 537,7 kJ.

$$b) \overset{\text{H}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\overset{\text{C}}{\overset{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{$$

Datos (de la tabla):

$$\Delta H^0_{C=C} = 620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{C-H} = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{H-H} = 436,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{C-C} = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{\ r} = \Sigma \ m \ \Delta H^0_{\ e. \ rotos} - \Sigma \ n \ \Delta H^0_{\ e. \ formados}$$

$$\Delta H_{r}^{0} = 4 \cdot \Delta H_{C-H}^{0} + \Delta H_{C-C}^{0} + \Delta H_{H-H}^{0} -$$

$$- 6 \cdot \Delta H_{C-H}^{0} - \Delta H_{C-C}^{0}$$

$$\Delta H_{r}^{0} = 4 \text{ mol} \cdot 414 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 620 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 + 1 \text{ mol} \cdot 436,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 6 \text{ mol} \cdot 414 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ mol} \cdot 347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{r}^{0} = -118,6 \frac{kJ}{mol}$$

La entalpía estándar es – 118,6 kJ·mol⁻¹.

c)
$$H \xrightarrow{H} C - C \xrightarrow{O-H} H + 3O = O \rightarrow 2O = C = O + 4$$
 $+ 3 \xrightarrow{H} O$

Datos (de la tabla):

$$\Delta H_{C-H}^0 = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{0}_{C-C} = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{0}_{O-O} = 498.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{C-Q}^{0} = 351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{C=0}^{0} = 745 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{O-H}^0 = 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = \sum_{n} m \Delta H_{e, rotos}^0 - \sum_{n} n \Delta H_{e, formados}^0$$

$$\begin{split} \Delta H^0_{\ r} &= 5 \cdot \Delta H^0_{\ C-H} + 1 \cdot \Delta H^0_{\ C-C} + 1 \cdot \Delta H^0_{\ C-O} + \\ &+ 1 \cdot \Delta H^0_{\ O-H} + 3 \cdot \Delta H^0_{\ O-O} - 4 \cdot \Delta H^0_{\ C-O} - \\ &- 6 \cdot \Delta H^0_{\ O-H} \end{split}$$

$$\Delta H_{r}^{0} = 5 \text{ mol} \cdot 414 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 351 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 460 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} +$$

$$+3 \cdot 498,7 \frac{kJ}{mol} - 4 \cdot 745 \frac{kJ}{mol} - 6 \text{ mol} \cdot 460 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H^{0}_{r} = -1015,9 \text{ kJ}$$

7. ENTROPÍA (págs. 134 y 135)

23. a) I₂ (g)

El desorden de 1 mol de gas es mucho mayor que el de un mol de sólido; por tanto, tendrá mayor entropía.

b) H₂O (g)

El desorden de 1 mol de gas es mucho mayor que el de un mol de líquido; por tanto, tendrá mayor entropía.

- 24. La entropía del diamante es menor que la del grafito porque presenta enlaces más fuertes en su estructura.
- 25. *a*) El paso de líquido a sólido es un aumento del orden; por lo tanto, disminuye la entropía.
 - b) El paso de líquido a gas significa un aumento de desorden y, por tanto, la entropía aumenta.
 - c) Hay más desorden cuando un sólido está en disolución y, por tanto, aumenta la entropía.

26. Datos:
$$Q_{vap} = 36.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

etanol (l) \rightarrow etanol (g)
 $t = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$
 $S^0 \text{ [etanol (l)]} = 161 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Calculamos la variación de entropía que corresponde al proceso:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{36, 4 \frac{kJ}{mol}}{298 \text{ K}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 122 \frac{J}{mol \cdot \text{K}}$$

Calculamos la entropía estándar del vapor:

$$\Delta S = S^{0} \left[\text{etanol} \left(g \right) \right] - S^{0} \left[\text{etanol} \left(l \right) \right]$$

$$S^{0}$$
 [etanol (g)] = $\Delta S + S^{0}$ [etanol (l)]

$$S^{0}$$
 [etanol(g)] = $122\frac{J}{\text{mol} \cdot K} + 161\frac{J}{\text{mol} \cdot K}$

$$S^0$$
 [etanol(g)] = $283 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$

El cambio de entropía del proceso es de **122 J·mol**⁻¹·**K**⁻¹ y la entropía estándar del vapor de etanol es **283 J·mol**⁻¹·**K**⁻¹.

27. Datos (de la tabla):

a)
$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 \text{ HCl } (g)$$

$$\Delta S_r^0 = \Sigma \text{ n } S_{productos}^0 - \Sigma \text{ m } S_{reactivos}^0$$

$$\Delta S_r^0 = 2 \cdot S_r^0 \left[\text{HCl } (g) \right] - 1 \cdot S_r^0 \left[Cl_2(g) \right] - 1 \cdot S_r^0 \left[H_2(g) \right]$$

$$\Delta S_r^0 = 2 \text{ mol} \cdot 187 \quad \frac{J}{\text{mol} \cdot K} - 1 \text{ mol} \cdot 223 \quad \frac{J}{\text{mol} \cdot K} - 1 \text{ mol} \cdot 131 \quad \frac{J}{\text{mol} \cdot K} = 20 \quad \frac{J}{K}$$

La variación de la entropía es de 20 J·K⁻¹.

b)
$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

$$\Delta S_r^0 = \Sigma n S_{productos}^0 - \Sigma n S_{reactivos}^0$$

$$\Delta S_r^0 = 1 \cdot S_r^0 \left[SO_2(g) \right] - 1 \cdot S_r^0 \left[S(s) \right] - 1 \cdot S_r^0 \left[O_2(g) \right]$$

$$\Delta S_r^0 = 1 \text{ mol} \cdot 248.5 \quad \frac{J}{\text{mol} \cdot K} - 1 \text{ mol} \cdot 31.9 \quad \frac{J}{\text{mol} \cdot K} - 1 \text{ mol} \cdot 205 \quad \frac{J}{\text{mol} \cdot K} = 11.6 \quad \frac{J}{K}$$

La entropía estándar de reacción es 11,6 J·K⁻¹.

c)
$$\operatorname{MgCO_3}(s) \to \operatorname{MgO}(s) + \operatorname{CO_2}(g)$$

$$\Delta S_r^0 = \Sigma \operatorname{n} S_{\operatorname{productos}}^0 - \Sigma \operatorname{n} S_{\operatorname{reactivos}}^0$$

$$\Delta S_r^0 = 1 \cdot S_r^0 \left[\operatorname{CO_2}(g) \right] + 1 \cdot S_r^0 \left[\operatorname{MgO}(s) \right] - 1 \cdot S_r^0 \left[\operatorname{MgCO_3}(s) \right]$$

$$\Delta S_r^0 = 1 \operatorname{mol} \cdot 213,6 \quad \frac{J}{\operatorname{mol} \cdot K} + 1 \operatorname{mol} \cdot 26,78 \quad \frac{J}{\operatorname{mol} \cdot K} - 1 \operatorname{mol} \cdot 68,69 \quad \frac{J}{\operatorname{mol} \cdot K} = 174,7 \quad \frac{J}{K}$$

La entropía estándar de reacción es 174,7 J·K⁻¹.

28. a)
$$Ag^+$$
 (aq) + Cl^- (aq) $\rightarrow AgCl$ (s)

Hay una disminución de entropía, ya que hay más desorden en 1 mol de sólido disuelto que en estado sólido.

b)
$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

Hay un aumento de entropía porque hay más desorden en 2 moles de gas que en 1 mol de sólido.

c)
$$H_9(g) + Br_9(g) \rightarrow 2 HBr(g)$$

La entropía no varía prácticamente, ya que al principio y al final tenemos 2 moles de un gas diatómico.

8. ENERGÍA LIBRE (pág. 138)

29. Datos:
$$\Delta G_f^0 [SO_3 (g)] = -370.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0 [SO_2 (g)] = -300.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0 [HgO (g)] = -569.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0 [NO (g)] = 86.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) 2 MgO (s)
$$\rightarrow$$
 2 Mg (s) + O₂ (g)

$$\Delta G_{r}^{0} = \Sigma \text{ n } \Delta G_{f \text{ productos}}^{0} - \Sigma \text{ m } \Delta G_{f \text{ reactivos}}^{0}$$

$$\Delta G_{r}^{0} = 2 \text{ mol } (-569,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1 \text{ 139 kJ}$$

La reacción no será espontánea porque $\Delta G^0 > 0$.

$$b) \ \ N_{2} \ (g) + O_{2} \ (g) \rightarrow 2 \ NO \ (g)$$

$$\Delta G^{0}_{\ r} = \Sigma \ n \ \Delta G^{0}_{\ f \ productos} - \Sigma \ m \ \Delta G^{0}_{\ f \ reactivos}$$

$$\Delta G^{0}_{\ r} = 2 \ mol \ (86,7 \ \frac{kJ}{mol} \) = 173,4 \ kJ$$

La reacción no será espontánea porque $\Delta G^0 > 0$.

c)
$$2 \text{ SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{ SO}_3 (g)$$

 $\Delta G^0_r = \sum n \Delta G^0_{\text{foroductos}} - \sum m \Delta G^0_{\text{freactivos}}$

$$\Delta G_{r}^{0} = 2 \Delta G_{f}^{0} [SO_{3} (g)] - 2 \Delta G_{f}^{0} [SO_{3} (g)]$$

$$\Delta G_{r}^{0} = 2 \text{ mol } (-370,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 2 \text{ mol } (-300,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$$

$$\Delta G_{r}^{0} = -140 \text{ kJ}$$

La reacción será espontánea porque $\Delta G^0 < 0$.

30. Datos:
$$\Delta S^0 = -130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

 $\Delta H^0 = -125.5 \text{ kJ}$

Reacción:
$$C_8H_{16}(g) + H_9(g) \rightarrow C_8H_{18}(g)$$

Calculamos la variación de energía libre estándar:

$$\Delta G^{0} = \Delta H^{0} - T\Delta S^{0}$$

$$\Delta G^{0} = -125,5 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-130 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta G^{0} = -86.8 \text{ kJ}$$

La variación de energía libre estándar es de **–86,8 kJ** y la reacción será espontánea porque $\Delta G^0 < 0$.

31. Datos:
$$a) \Delta G_f^0 [CH_4 (g)] = -50.8 \text{ kJ}$$

 $b) \Delta G_f^0 [CO_2 (g)] = -394.4 \text{ kJ}$
 $c) \Delta G_f^0 [H_2O (l)] = -237.2 \text{ kJ}$

Reacción:

$$\begin{split} & \text{CH}_4 \; (\text{g}) + 2 \; \text{O}_2 \; (\text{g}) \to \text{CO}_2 \; (\text{g}) + 2 \; \text{H}_2\text{O} \; (\text{l}) \\ & \Delta G^0_{\; r} = \Sigma \; \text{n} \; \Delta G^0_{\; f \, \text{productos}} - \Sigma \; \text{m} \; \Delta G^0_{\; f \, \text{reactivos}} \\ & \Delta G^0_{\; r} = 2 \; \Delta G^0_{\; f} \left[\text{H}_2\text{O} \; (\text{l}) \right] - 1 \; \Delta G^0_{\; f} \left[\text{CO}_2 \; (\text{g}) \right] - \\ & \qquad - 1 \; \Delta G^0_{\; f} \left[\text{CH}_4 \; (\text{g}) \right] \\ & \Delta G^0_{\; r} = 2 \; \cdot (-237,2 \; \text{kJ}) + 1 \; \cdot (-394,4 \; \text{kJ}) - 1 \; \cdot (-50,8 \; \text{kJ}) \\ & \Delta G^0_{\; r} = -818,0 \; \text{kJ} \end{split}$$

La energía libre estándar de la reacción es - 818 kJ.

32. *Datos*:
$$\Delta H^0 = +32.9 \text{ kJ}$$

 $\Delta S^0 = 226.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Reacción:

$$SiO_{9}(s) + 2C(s) + Cl_{9}(g) \rightarrow SiCl_{4}(g) + 2CO(g)$$

Para que sea espontánea, $\Delta G < 0$.

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

 $\Delta H - T\Delta S < 0$

$$T\Delta S > \Delta H$$

$$T>~\frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Si suponemos que ΔH y ΔS no varían significativamente con la temperatura, podemos utilizar los valores estándar:

$$T > \frac{\Delta H^{0}}{\Delta S^{0}}$$

$$T > \frac{32.9 \text{ kJ}}{226.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{k}}{\text{J}}}$$

T > 145 K

La reacción será espontánea para temperaturas mayores de 145 K.

RESOLUCIÓN DE EJERCICIOS Y PROBLEMAS (págs. 141 y 142)

33. Reacción:

$$4 \text{ HBr } (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 \text{ Br}_2 (l) + 2 \text{ H}_2 O (g)$$

Ordenando convenientemente las reacciones, obtenemos la anterior:

2 (2 HBr (g)
$$\rightarrow$$
 H₂ (g) + Br₂ (l)) Δ H⁰ = -2(-72,8) kJ

$$2 H_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 H_2O (g)$$
 $\Delta H^0 = -483.7 \text{ kJ}$

$$4 \text{ HBr } (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 \text{ H}_2O (g) + 2 \text{ Br}_2 (l) \Delta H^0 = -338,1 \text{ kJ}$$

34. Reacción:

$$\operatorname{Fe_2O_3}(s) + 3 \operatorname{CO}(g) \rightarrow 2 \operatorname{Fe}(s) + 3 \operatorname{CO_2}(g)$$

Ordenando convenientemente las reacciones, obtenemos la anterior:

$$\frac{1}{3} \cdot \left[3 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 \text{ (s)} + \text{CO (g)} \rightarrow 2 \text{ Fe}_3 \text{O}_4 \text{ (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \right]$$

$$\Delta H^0 = \frac{1}{3} (-46.4 \text{ kJ})$$

$$2 \cdot \left[\text{FeO (s)} + \text{CO (g)} \rightarrow \text{Fe (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \right]$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot 9.0 \text{ kJ}$$

$$\frac{2}{3} \cdot \left[\text{Fe}_3 \text{O}_4 \text{ (s)} + \text{CO (g)} \rightarrow 3 \text{ FeO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \right]$$

$$\Delta H^0 = \frac{2}{3} (-41,0 \text{ kJ})$$

$$Fe_9O_9(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_9(g)$$

$$\Delta H^0 = -24.8 \text{ kJ}$$

35. Datos:

$$C_9H_5OH (l) + 3 O_9 (g) \rightarrow 2 CO_9 (g) + 3 H_9O (g)$$

$$\Delta H^0_c = -1.365,6 \text{ kJ}$$

Datos necesarios: ΔH_f^0 [H₂O (g)] = -241,8 kJ

$$\Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] = -393,5 \text{ kJ}$$

Tenemos:

$$\Delta H_{c}^{0} = 3 \Delta H_{f}^{0} [H_{2}O (g)] + 2 \Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] - \Delta H_{f}^{0}$$

$$[C_{2}H_{5}OH (l)]$$

Despejamos la entalpía de formación del etanol:

$$\Delta H_{\rm f}^{0} \left[{\rm C_{2}}{\rm H_{5}OH} \; (1) \right] = 3 \; (H_{\rm f}^{0} \left[{\rm H_{2}O} \; (g) \right] + 2 \; \Delta H_{\rm f}^{0} \\ \left[{\rm CO_{2}} \; (g) \right] - \Delta H_{\rm f}^{0}$$

$$\Delta {\rm H^0_{\,f}} \left[{\rm C_2H_5OH\,\,(l)} \right] = 3 \cdot (-241.8\;{\rm kJ}) + 2 \cdot (-393.5\;{\rm kJ}) - \\ - \left({ - 1\;365.5\;{\rm kJ}} \right)$$

$$\Delta H_{f}^{0} [C_{9}H_{5}OH(1)] = -146.8 \text{ k}$$

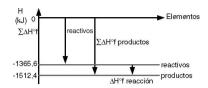
La entalpía de formación del etanol es de -146,8 kJ.

Para representar el diagrama de la reacción de combustión:

$$\Sigma \text{ m } \Delta H_{\text{f reactives}}^0 = \Delta H_{\text{f}}^0 [C_9 H_5 OH (1)]$$

$$\Sigma$$
 m $\Delta H_{\text{f reactivos}}^0 = -1 365,6 \text{ kJ}$

$$\Sigma \text{ n } \Delta H_{\text{ f productos}}^{0} = 3 \Delta H_{\text{ f}}^{0} [H_{2}O (g)] + 2 \Delta H_{\text{ f}}^{0} [CO_{2} (g)] = -1512,4 \text{ kJ}$$



36. Datos:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12 O_2(g) \rightarrow 12 CO_2(g) + 11 H_2O(g)$$

 $\Delta H_0^0 = -5 160.2 \text{ kJ}$

Según la ecuación, tenemos:

$$\Delta H_{c}^{0} = \sum_{n} \Delta H_{f, productos}^{0} - \sum_{n} \Delta H_{f, reactives}^{0}$$

$$\Delta H_{c}^{0} = 11 \Delta H_{f}^{0} [H_{2}O (g)] + 12 \Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] - \Delta H_{f}^{0} [C_{12}H_{29}O_{11} (s)]$$

Despejamos la entalpía estándar de formación de la sacarosa:

$$\Delta H_{f}^{0} [C_{12}H_{22}O_{11}(s)] = 11 (H_{f}^{0} [H_{2}O(g)] + 12 (H_{f}^{0} [CO_{2}(g)] - \Delta H_{f}^{0})$$

$$\Delta H_{f}^{0} [C_{12}H_{22}O_{11}(s)] = 11 \cdot (-241.8 \text{ kJ}) + 12 \cdot (-393.5 \text{ kJ}) - (-5160.2 \text{ kJ}) = -2221.6 \text{ kJ}$$

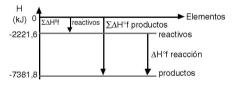
La entalpía estándar de formación de la sacarosa es de -2 221.6 kJ.

Para representar el diagrama de entalpías:

$$\Sigma \text{ m } \Delta H_{\text{freactives}}^{0} = \Delta H_{\text{f}}^{0} [C_{12}H_{22}O_{11}(s)]$$

$$\Sigma \text{ m } \Delta H_{\text{f reactives}}^0 = -2 221,6 \text{ kJ}$$

$$\Sigma \text{ n } \Delta H_{\text{ f productos}}^{0} = 11 \ \Delta H_{\text{ f}}^{0} \ [H_{2}O \ (g)] + 12 \ \Delta H_{\text{ f}}^{0} \ [CO_{2}] = -7 \ 381,8 \ kJ$$



37. Datos:
$$\Delta H_{f}^{0} [SiO_{2} (s)] = -910.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f}^{0}$$
 [CO (g)] = -110,5 kJ·mol⁻¹

Reacción:

$$SiO_{9}(s) + 3C(s) \rightarrow SiC(s) + 2CO(g)$$

 $\Delta H^0 = 624,6 \text{ kJ}$

De la reacción tenemos:

$$\Delta H_{r}^{0} = 1 \cdot \Delta H_{f}^{0} [SiC (s)] + 2 \cdot \Delta H_{f}^{0} [CO (g)] - \Delta H_{f}^{0}$$

$$[SiO_{2} (s)]$$

Despejamos la entalpía de formación del SiC:

$$\Delta H_{\mathrm{f}}^{0} \left[\mathrm{SiC} \left(\mathbf{s} \right) \right] = -2 \cdot \Delta H_{\mathrm{f}}^{0} \left[\mathrm{CO} \left(\mathbf{g} \right) \right] + \Delta H_{\mathrm{f}}^{0} \left[\mathrm{SiO}_{2} \left(\mathbf{s} \right) \right] + \Delta H_{\mathrm{f}}^{0}$$

$$\Delta H_{f}^{0}$$
 [SiC (s)] = -2 mol (-110,5 $\frac{kJ}{mol}$) + 1 mol
(-910,9 $\frac{kJ}{mol}$) + 624,6 kJ = -65,3 kJ

La entalpía estándar de formación del SiC es -65,3 kJ·mol⁻¹.

38. Datos: $\Delta H_{f}^{0} [H_{2}O (g)] = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$WO_3$$
 (s) + 3 H_2 (g) \rightarrow W (s) + 3 H_2O (g) ΔH^0 = 114,9 kJ De la ecuación:

$$\Delta H^0_{r} = 3 \cdot \Delta H^0_{f} [H_0 O (g)] - \Delta H^0_{f} [WO_{g} (s)]$$

Despejamos la entalpía de formación del WO₃:

$$\Delta H_{f}^{0} [WO_{3} (s)] = 3 \cdot \Delta H_{f}^{0} [H_{2}O (g)] - \Delta H_{r}^{0}$$

$$\Delta H_{f}^{0} [WO_{3} (s)] = 3 \text{ mol } (-241.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 114.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{f}^{0} [WO_{3} (s)] = -840,3 \text{ kJ}$$

La entalpía estándar de formación del WO_3 es – **840,3** kJ·mol⁻¹.

39. Reacción:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \quad \Delta H^0_r = 177.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Datos necesarios:

$$\Delta H_{f}^{0}$$
 [CaO (s)] = -635,6 kJ·mol⁻¹

$$\Delta H_{f}^{0} [CO_{9} (g)] = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

De la ecuación;

$$\Delta H_{r}^{0} = \Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] + \Delta H_{f}^{0} [CaO (s)] - \Delta H_{f}^{0} [CaCO_{3} (s)]$$

Despejamos la entalpía de formación del carbonato de calcio:

$$\Delta H_{f}^{0} [CaO_{3} (s)] = \Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] + \Delta H_{f}^{0} [CaO (s)] - \Delta H_{r}^{0}$$

$$\begin{split} \Delta H_{\mathrm{f}}^{0}\left[\mathrm{CaCO}_{3}\left(s\right)\right] &= -393,5 \ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \ -635,6 \ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \ -\\ &-177,8 \ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} = -1\ 206,9 \ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \end{split}$$

La entalpía estándar de formación del $CaCO_3$ es -1206,9 k $J\cdot mol^{-1}$.

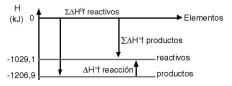
Para obtener el diagrama de entalpía:

$$\Sigma \text{ m } \Delta H_{\text{ f reactivos}}^0 = \Delta H_{\text{ f }}^0 [\text{CaO}_3 \text{ (s)}]$$

$$\Sigma \ m \ \Delta H^0_{\rm f \ reactivos} = -1 \ 206.9 \ \frac{kJ}{mol}$$

$$\sum_{f} n \Delta H_{f \text{ productos}}^{0} = \Delta H_{f}^{0} \left[CO_{2} \left(g \right) \right] + \Delta H_{f}^{0} \left[CaO \left(s \right) \right] = 1.000 \text{ kJ}$$

$$=-1 029,1 \frac{kJ}{mol}$$



40. Datos:

PbO (s) + CO (g)
$$\rightarrow$$
 Pb (s) + CO₂ (g) $\Delta H_{r}^{0} = -65,69 \text{ kJ}$

Datos necesarios:

$$\Delta H_{f}^{0}$$
 [CO (g)] = -110,5 kJ·mol⁻¹

$$\Delta H_{f}^{0}$$
 [CO₂ (g)] = -395,5 kJ·mol⁻¹

De la ecuación:

$$\Delta H_{r}^{0} = \Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] - \Delta H_{f}^{0} [CO (g)] - \Delta H_{f}^{0} [PbO (s)]$$

Despejamos la entalpía de formación del PbO:

$$\Delta H_{f}^{0}$$
 [PbO (s)] = ΔH_{f}^{0} [CO₂ (g)] - ΔH_{f}^{0} [CO (g)] - ΔH_{f}^{0}

$$\Delta H_{f}^{0} [PbO (s)] = -393.5 \frac{kJ}{mol} - (-110.5 \frac{kJ}{mol}) - (-65.69 \frac{kJ}{mol}) = -217.3 \frac{kJ}{mol}$$

La entalpía estándar de formación del PbO es – 217,3 kJ·mol⁻¹.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS (pág. 143)

41. Datos: W = +1800 J

$$Q = -1200 J$$

Aplicando el primer principio:

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = 1800 \text{ J} - 1200 \text{ J} = 600 \text{ J}$$

El sistema aumenta en 600 J su energía interna.

42. *Datos*: m $(C_6H_6) = 2.4 \text{ g}$ P = cte.

$$\Delta U = 0$$
 $t = 25 \, ^{\circ}C$

$$Q_v = \Delta U = -98,40 \text{ kJ}$$

$$C_6H_6 (l) + \frac{15}{9} O_2 (g) \rightarrow 6 CO_2 (g) + 3 H_2O (l)$$

Calculamos el calor desprendido para 1 mol de benceno:

$$M_r (C_6 H_6) = 78,108 u$$

$$Q_{v} = \Delta U = \frac{-98,40 \text{ kJ}}{2,4 \text{ g C}_{6} H_{6}} \cdot \frac{78,108 \text{ g C}_{6} H_{6}}{1 \text{ mol C}_{6} H_{6}}$$

$$Q_v = -3202,43 \frac{kJ}{mol}$$

El calor a presión constante es ΔH :

$$Q_n = \Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

$$\Delta H = -3202,43 \frac{kJ}{mol} - 1,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \frac{kJ}{mol \cdot K} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta H = -3\ 206,1\ \frac{kJ}{mol}$$

El calor de combustión molar del benceno es $-3 \ 206,1 \ kJ \cdot mol^{-1}$.

43. Datos:
$$\Delta H_c^0 (C_4 H_{10}) = -2.877 \frac{kJ}{mol}$$

m $(C_4 H_{10}) = 4 kg$

Reacción de combustión:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{9} O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 5 H_2O(g)$$

Calculamos el calor que se puede obtener:

$$\begin{split} &M_{_{\Gamma}}\left(C_{4}H_{10}\right)=58,84~u\\ &4~kg~C_{4}H_{10}\cdot\frac{1~000~g}{1~kg}\cdot\frac{1~mol~C_{4}H_{10}}{58,84~g~C_{4}H_{10}}\cdot\frac{-~2~877~kJ}{1~mol~C_{4}H_{10}}~=\\ &=-1.96\cdot10^{5}~kJ \end{split}$$

En la combustión de los 4 kg de butano se obtienen **1,96**⋅**10**⁵ **kJ** de calor.

44. Reacción: C (grafito) + 2
$$H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$$

Ordenando convenientemente las ecuaciones, obtenemos la anterior:

C (grafito) +
$$O_2$$
 (g) \rightarrow CO_2 (g) $\Delta H^0 = -393.5 \text{ kJ}$

$$2 \left[H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \right] \quad \Delta H^0 = 2 (-285,8 \text{ kJ})$$

$$CO_2(g) + 2 H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2 O_2(g)$$

$$\Delta H^0 = - (-890,4 \text{ kJ})$$

C (grafito) + 2
$$H_9$$
 (g) \rightarrow C H_4 (g)

$$\Delta H^0 = -74.7 \text{ kJ}$$

La entalpía estándar de la reacción es de -74,7 kJ.

45. Ecuación: S rómbico → S monoclínico

Ordenando las ecuaciones de los datos, obtenemos la anterior:

S rómbico +
$$O_9$$
 (g) \rightarrow S O_9 (g) $\Delta H^0 = -296,06 \text{ kJ}$

$$SO_9(g) \rightarrow S \text{ monoclínico} + O_9(g) \Delta H^0 = -(-296,36 \text{ kJ})$$

S rómbico
$$\rightarrow$$
 S monoclínico $\Delta H^0 = 0.30 \text{ kJ}$

El cambio de entalpía es 0,30 kJ.

46. Ecuaciones de combustión:

$$C_9H_5OH (l) + 3 O_9 (g) \rightarrow 2 CO_9 (g) + 3 H_9O (l)$$

$$\Delta H^{0}_{c} = -1.367 \text{ kJ}$$

$$C_2H_4(g) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 2 H_2O(1)$$

$$\Delta H_c^0 = -1.411 \text{ kJ}$$

Reacción: $C_9H_4(g) + H_9O(l) \rightarrow C_9H_5OH(l)$

$$C_2H_4(g) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 2 H_2O(l)$$

$$\Delta H^0 = -1411 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ CO}_9 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_9 \text{O (l)} \rightarrow \text{C}_9 \text{H}_5 \text{OH (l)} + 3 \text{ O}_9 \text{ (g)}$$

$$\Delta H^0 = -(-1.367 \text{ kJ})$$

$$C_9H_4(g) + H_9O(l) \rightarrow C_9H_5OH(l)$$
 $\Delta H^0 = -44 \text{ kJ}$

La entalpía estándar de la reacción es - 44 kJ

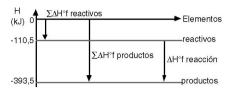
47. a) CO (g) +
$$\frac{1}{2}$$
 O₂ (g) \rightarrow CO₂ (g)

$$\Delta H^0_{\rm \ r} = \Sigma \ n \ \Delta H^0_{\rm \ f \ productos} - \Sigma \ m \ \Delta H^0_{\rm \ f \ reactivos}$$

$$\Delta H_{\rm r}^0 = \Delta H_{\rm f}^0 [{\rm CO}_2 ({\rm g})] - \Delta H_{\rm f}^0 [{\rm CO} ({\rm g})]$$

 $\Delta H_{\rm r}^0 = -393.5 \text{ kJ} - (-110.5 \text{ kJ}) = -283.0 \text{ kJ}$

La entalpía estándar de la reacción es - 283,0 kJ.



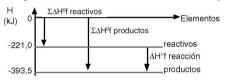
$$b) \ \mathrm{C} \ (\mathrm{s}) + \mathrm{CO}_2 \ (\mathrm{g}) \rightarrow 2 \ \mathrm{CO} \ (\mathrm{g})$$

$$\begin{split} \Delta H^0_{\ r} &= \Sigma \ n \ \Delta H^\circ_{\ f \, productos} - \Sigma \ m \ \Delta H^\circ_{\ f \, reactivos} \\ \Delta H^0_{\ r} &= 2 \cdot \Delta H^0_{\ f} \left[CO \ (g) \right] - \Delta H^0_{\ f} \left[CO_9 \ (g) \right] \end{split}$$

$$\Delta H^0_r = 2 \cdot (-110.5 \text{ kJ}) - (-393.5 \text{ kJ})$$

$$\Delta H^0 = -221.0 \text{ kJ} - (-393.5 \text{ kJ}) = 172.5 \text{ kJ}$$

La entalpía estándar de la reacción es 172,5 kJ.



c)
$$C_9H_4(g) + 3 O_9(g) \rightarrow 2 CO_9(g) + 2 H_9O(1)$$

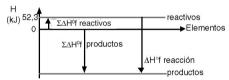
$$\Delta H_{r}^{0} = \sum_{r} n \Delta H_{f \text{ productos}}^{0} - \sum_{r} m \Delta H_{f \text{ reactives}}^{0}$$

$$\Delta H_{r}^{0} = 2 \cdot \Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] + 2 \cdot \Delta H_{f}^{0} [H_{2}O (l)] - \Delta H_{f}^{0} [C_{9}H_{4} (g)]$$

$$\Delta H_{r}^{0} = 2 \cdot (-393.5 \text{ kJ}) + 2 \cdot (-285.8 \text{ kJ}) - (+52.3 \text{ kJ})$$

$$\Delta H^0_r = -1.358,6 \text{ kJ} - (+.52,3 \text{ kJ}) = -1.410,9 \text{ kJ}$$

La entalpía estándar de la reacción es - 1 410,9 kJ.



d)
$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

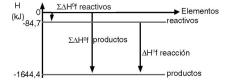
$$\Delta H_{r}^{0} = \sum_{n} \Delta H_{f \text{ productos}}^{0} - \sum_{n} \Delta H_{f \text{ reactivos}}^{0}$$

$$\Delta H_{r}^{0} = 2 \cdot \Delta H_{f}^{0} [CO_{2} (g)] + 3 \cdot \Delta H_{f}^{0} [H_{2}O (l)] - \Delta H_{f}^{0} [C_{9}H_{6} (g)]$$

$$\Delta H_{r}^{0} = 2 \cdot (-393.5 \text{ kJ}) + 3 \cdot (-285.8 \text{ kJ}) - (-84.7 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_{r}^{0} = -1.644,4 \text{ kJ} - (-84,7 \text{ kJ}) = -1.559,7 \text{ kJ}$$

La entalpía estándar de la reacción es - 1 559,7 kJ.



48.
$$a)$$
 H – H + $|\overline{C}|$ – $|\overline{C}|$ \rightarrow 2 H – $|\overline{C}|$

Datos necesarios:
$$\Delta H^0_{H-H} = 436,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{Cl-Cl} = 242,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{H-Cl} = 431,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_r = \Sigma \text{ m} \Delta H^\circ_{e \text{ rotos}} - \Sigma \text{ n} \Delta H^\circ_{e \text{ formados}}$$

$$\Delta H^0_r = \Delta H^0_{H-H} + \Delta H^0_{Cl-Cl} - 2 \cdot \Delta H^0_{H-Cl}$$

$$\Delta H^0_r = 2 \text{ mol} \cdot 436,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 242,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \text{ mol} \cdot 431,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -184,7 \text{ kJ}$$

La entalpía estándar de la reacción es - 184,7 kJ.

Datos necesarios: $\Delta H^0_{C} = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b)
$$H - C \equiv C - H + 2H - H \rightarrow$$

$$H - C = C - H + 2H - H \rightarrow$$

$$H - C - C - H$$

$$\Delta H^{0}_{H-H} = 436,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{0}_{C-C} = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{0}_{r} = \Sigma \text{ m } \Delta H^{0}_{e \text{ rotos}} - \Sigma \text{ n } \Delta H^{0}_{e \text{ formados}}$$

$$\Delta H^{0}_{r} = 2 \Delta H^{0}_{C-H} + \Delta H^{0}_{C=C} + 2 \Delta H^{0}_{H-H} - 6 \Delta H^{0}_{C-H} - \Delta H^{0}_{C-C}$$

$$\Delta H^{0}_{r} = \Delta H^{0}_{C=C} + 2 \Delta H^{0}_{H-H} - 4 \Delta H^{0}_{C-H} - \Delta H^{0}_{C-C}$$

$$\Delta H^{0}_{r} = 1 \text{ mol} \cdot 812 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2 \text{ mol} \cdot 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 4 \text{ mol} \cdot 414 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ mol} \cdot 347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -318,2 \text{ kJ}$$

 $\Delta H_{C=C}^{0} = 812 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La entalpía estándar de la reacción es - 318,2 kJ.

49. Datos:
$$\Delta H_f^0 [B_5 H_9 (1)] = 73.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 [B_2 O_3 (s)] = -1 263.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 [H_2 O (1)] = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
a) $2 B_5 H_9 (1) + 12 O_2 (g) \rightarrow 5 B_2 O_3 (s) + 9 H_2 O (1)$

$$\Delta H_r^0 = \sum n \Delta H_f^0 \text{ productos} - \sum m \Delta H_f^0 \text{ reactivos}$$

$$\begin{split} \Delta H_{\mathrm{r}}^{0} &= 9 \, \Delta H_{\mathrm{f}}^{0} \left[H_{2} O \, \left(l \right) \right] + 5 \, \Delta H_{\mathrm{f}}^{0} \left[B_{2} O_{3} \, \left(s \right) \right] - \\ &- 2 \, \Delta H_{\mathrm{f}}^{0} \left[B_{5} H_{9} \, \left(l \right) \right] \\ \Delta H_{\mathrm{r}}^{0} &= 9 \, \mathrm{mol} \cdot \left(-285, 8 \, \, \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \, \right) + 5 \, \mathrm{mol} \cdot \\ &\cdot \left(-1263, 6 \, \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \, \right) - 2 \, \mathrm{mol} \cdot \left(\, 73, 2 \, \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \, \right) \\ \Delta H_{\mathrm{r}}^{0} &= -9 \, 036, 6 \, \mathrm{kJ} \end{split}$$

La entalpía estándar de la reacción es - 9 036,6 kJ.

b) Para obtener el calor desprendido por 1 g de $\mathrm{B_5H_9}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{r} & (\mathbf{B}_{5}\mathbf{H}_{9}) = 63,122 \text{ u} \\ & 1 \text{ g } \mathbf{B}_{5}\mathbf{H}_{9} \cdot \frac{1 \text{ mol } \mathbf{B}_{5}\mathbf{H}_{9}}{63,122 \text{ g } \mathbf{B}_{5}\mathbf{H}_{9}} \cdot \frac{-9036,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } \mathbf{B}_{5}\mathbf{H}_{9}} = -71,58 \text{ kJ} \end{aligned}$$

En la combustión se desprenden 71,58 kJ de calor.

50. a)
$$2 \text{ KClO}_4 (s) \rightarrow 2 \text{ KClO}_3 (s) + O_2 (g)$$

Pasar de 2 mol de sólido a 2 mol de sólido y uno de gas significa un aumento del desorden; por lo tanto, la entropía aumenta.

La variación es positiva.

b)
$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$$

Pasar de 1 mol de gas a 1 mol de líquido significa una disminución del desorden molecular; por lo tanto, la entropía disminuye.

La variación es negativa.

c)
$$N_9(g) \rightarrow 2 N(g)$$

Pasar de 1 mol de gas diatómico a 2 mol de gas monoatómico significa un aumento del desorden; por lo tanto, la entropía aumenta.

La variación es positiva.

51. a)
$$H_2(g) + CuO(s) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n S_{productos}^0 - \sum m S_{reactivos}^0$$

$$\Delta S_r^0 = 1 \cdot S_r^0 [Cu(s)] + 1 \cdot S_r^0 [H_2O(g)] - -1 \cdot S_r^0 [H_2(g)] - 1 \cdot S_r^0 [CuO(s)]$$

$$\Delta S_r^0 = 1 \text{ mol} \cdot 33,3 \frac{kJ}{mol} + 1 \text{ mol} \cdot 188,7 \frac{kJ}{mol} - -1 \text{ mol} \cdot 43,5 \frac{kJ}{mol} - 1 \text{ mol} \cdot 131 \frac{kJ}{mol} = 47,5 \frac{J}{K}$$

El cambio de entropía es de 47,5 J·K⁻¹.

$$\begin{split} b) \ \ CH_4 \ (g) + 2 \ O_2 \ (g) & \to CO_2 \ (g) + 2 \ H_2O \ (l) \\ \Delta S^0_{ \ r} &= \Sigma \ n \ S^0_{ \ productos} - \Sigma \ m \ S^0_{ \ reactivos} \\ \Delta S^0_{ \ r} &= 2 \cdot S^0 \ [H_2O \ (l)] + 1 \cdot S^0 \ [CO_2 \ (g)] - \\ & - 2 \cdot S^0 \ [O_2 \ (g)] - 1 \cdot S^0 \ [CH_4 \ (g)] \\ \Delta S^0_{ \ r} &= 2 \ mol \cdot 69,9 \ \frac{kJ}{mol} + 1 \ mol \cdot 213,6 \ \frac{kJ}{mol} - \\ & - 2 \ mol \cdot 205 \ \frac{kJ}{mol} - 1 \ mol \cdot 186,19 \ \frac{kJ}{mol} \end{split}$$

$$\Delta S_{r}^{0} = -242.8 \frac{J}{K}$$

El cambio de entropía es de -242,8 J·K⁻¹.

$$\begin{split} 52. & 2 \text{ C}_2\text{H}_2 \text{ (g)} + 5 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 4 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} \\ & \Delta G^0_{\text{ r}} = \Sigma \text{ n } \Delta G^0_{\text{ f productos}} - \Sigma \text{ m } \Delta G^0_{\text{ f reactivos}} \\ & \Delta G^0_{\text{ r}} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{ f }} \left[\text{H}_2\text{O (l)}\right] + 4 \cdot \Delta G^0_{\text{ f }} \left[\text{CO}_2 \text{ (g)}\right] - \\ & - 2 \cdot \left(G^0_{\text{ f }} \left[\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)}\right]\right] \\ & \Delta G^0_{\text{ r}} = 2 \text{ mol} \cdot \left(-237,2 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 4 \text{ mol} \cdot \left(-394,4 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \\ & - 2 \text{ mol} \cdot \left(+209,2 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -2 \text{ 470,4 kJ} \end{split}$$

Como la variación de energía libre es negativa, la reacción es espontánea.

53.
$$NH_3$$
 (g) + HCl (g) $\rightarrow NH_4$ Cl (g)
Datos: $\Delta S^0 = -284,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta H^0 = -176,9 \text{ kJ}$

Calculamos la energía libre estándar:

$$\Delta G^{0} = \Delta H^{0} - T\Delta S^{0}$$

$$\Delta G^{0} = -176.9 \text{ kJ} + 298 \text{ K} \cdot 284.6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta G^{0} = -92.09 \text{ kJ}$$

Puesto que la variación de energía libre es negativa, la reacción será espontánea.

$$\Delta S^0 = 36,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$
 Reacción:
$$\text{HgS (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Hg (l)} + \text{SO}_2 \text{ (g)}$$

Si suponemos que ΔH y ΔS no varían significativamente con la temperatura, podemos utilizar los valores estándar:

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

54. *Datos*: $\Delta H^0 = -238,6 \text{ kJ}$

Puesto que $\Delta H^0 < 0$ y $\Delta S^0 > 0$, la reacción será espontánea a cualquier temperatura.

 ΔG será negativa para cualquier valor de temperatura.