

4.5 Cuestiones y problemas resueltos de Termodinámica

Presión: 1 atm = 760 mmHg = $d_{Hg} \cdot g \cdot h = 13.590(\text{kg/m}^3) \times 9,81(\text{m/s}^2) \times 0,76\text{m} = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$

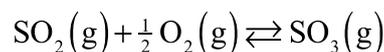
Energía: 1 J = 1 N·m = 1 Pa·m²·m = 1 Pa·m³ = 1,0·10⁻⁵ bar×10³ L = 1,0·10⁻² bar·L

R = 8,314 J/(mol·K) = 8,314 Pa·m³/(mol·K) = 0,08314 bar·L/(mol·K) = 0,0820 atm·l/(mol·K)

Entalpías de formación ($\Delta_f H^\circ$), energías de Gibbs de formación ($\Delta_f G^\circ$) y entropías (S°)														
Estándar (1· bar)	O ₂	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	SO ₂	SO ₃	H ₂ S	NH ₃	NO
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	0	-242	-286	-394	-75	227	52	-104	-126	-297	-396	-21	-46	90
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	0	-229	-237	-394	-51	209	68	-23,5	-17	-300	-371	-34	-16,5	87
S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	205	189	70	214	186	201	220	270	310	248	257	205	192	211

Problemas de Termodinámica

1) Determina el calor que se desprende cuando se queman totalmente 100 g de dióxido de azufre, en las condiciones estándar, siendo la reacción: $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$. Datos: $\Delta_f H^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = -297 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{SO}_3(\text{g})] = -396 \text{ kJ/mol}$; Pa(S) = 32; Pa(O) = 16. [-154,7 kJ]

Respuesta:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ[\text{SO}_3(\text{g})] - \Delta_f H^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = -396 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-297 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ n_{(\text{SO}_2)} = \frac{m}{Pm} = \frac{100 \text{ g}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{10}{64} \text{ mol} \right\} Q_p = \Delta_r H^\circ n_{(\text{SO}_2)} = -99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{100 \text{ g}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -154,7 \text{ kJ}$$

2) En la combustión del hidrocarburo propano se desprenden 1560,2 kJ/mol, y en la combustión del hidrocarburo propeno se desprenden 1411,3 kJ/mol. Calcule la entalpía de la reacción de hidrogenación del propeno a propano: $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$. Dato: $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$. [-137,1 kJ/mol]

Respuesta:

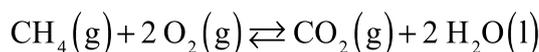
$$\text{Datos} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -1560,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{C}_3\text{H}_6 + \frac{9}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6) = -1411,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_6 + \frac{9}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6) = -1411,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \quad -\Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = +1560,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 \quad \Delta_r H^\circ = -1411,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1560,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -137,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3) Calcular el calor desarrollado, en las condiciones estándar, al quemar 1 m³ de metano, siendo la reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Datos: $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -75 \text{ kJ/mol}$. [-35.962,6 kJ]

Respuesta:



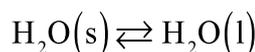
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_c H^\circ = [1 \times \Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 2 \times \Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]] - [1 \times \Delta_f H^\circ [\text{CH}_4(\text{g})]] \\ \Delta_c H^\circ = [1 \times (-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 2 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] - [1 \times (-75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = -891 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$1 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ bar} \\ 298 \text{ K} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{CH}_4} = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ bar} \times 1000 \text{ L}}{0,08314 \frac{\text{barL}}{\text{molK}} \times 298 \text{ K}} = 40,4 \text{ mol CH}_4(\text{g})$$

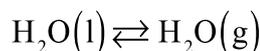
$$Q_p = D_c H \times n_{\text{CH}_4} = -891 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 40,4 \text{ mol} = -35.962,6 \text{ kJ}$$

4) Sabemos que la fusión del hielo a la presión de 1 atm se produce a la temperatura de 0°C, y necesita una transferencia de energía calorífica $Q_p = 6,01 \text{ kJ/mol}$. Por otra parte, la vaporización del agua líquida a la presión de 1 atm se produce a 100°C, y la transferencia de energía calorífica necesaria es $Q_p = 40,7 \text{ kJ/mol}$. Sabemos que el volumen molar del hielo es de 0,0196 L/mol, que el del agua líquida es de 0,0180 L/mol, y el del agua vapor es de 30,6 L/mol. Determine el valor de Q_v : a) en la fusión del hielo; b) en la vaporización del agua líquida. [a) $Q_v = 6,01 \text{ kJ/mol}$; b) $Q_v = 37,6 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:



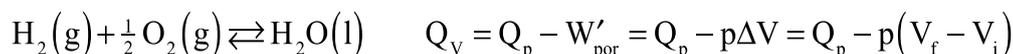
$$\left\{ \begin{array}{l} DU = DH - pDV \\ Q_v = Q_p - p(V_{m(f)} - V_{m(i)}) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} Q_v = 6,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 101,325 \text{ kPa} \times (0,0180 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - 0,0196 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}) \\ Q_v = 6,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = 6,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} DU = DH - pDV \\ Q_v = Q_p - p(V_{m(f)} - V_{m(i)}) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} Q_v = 40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 101,325 \text{ kPa} \times (30,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - 0,0180 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}) \\ Q_v = 40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 37,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

5) La entalpía de formación del agua líquida, a 298 K y 10^5 Pa , es de -286 kJ/mol . Calcule el calor de la reacción de la formación de 1 mol de agua líquida, en las mismas condiciones de presión y temperatura, pero a volumen constante. Datos: $d_{\text{agua}} = 1 \text{ g/mL}$; $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$. [$Q_v = -282,3 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:



$$V_f = V_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = \frac{m}{d} = \frac{18 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 18 \text{ mL} = 0,018 \text{ L} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_i = V_{(\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2)} = \frac{n_{(\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2)} RT}{p} = \frac{1,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 3,716 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\Delta V = V_f - V_i = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 - 3,716 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = -3,7142 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$W'_{\text{por}} = p\Delta V = 10^5 \text{ Pa} \times (-3,7142 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3) = -3.714 \text{ J} = -3,7 \text{ kJ}$$

$$Q_V = Q_p - W_{\text{por}} = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -282,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

6) Sea un calorímetro, de capacidad calorimétrica $C_V = 641 \text{ J/K}$, a la temperatura de 298 K. Se queman 0,3212 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y la temperatura en el interior del calorímetro sube 7,793 K. Calcule: a) la energía interna molar estándar de combustión de la glucosa; b) la entalpía molar estándar de combustión de la glucosa; c) la entalpía estándar de formación de la glucosa. Datos: $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(g)] = -394 \text{ kJ/mol}$; $P_m(\text{C}) = 12$; $(\text{H}) = 1$; $(\text{O}) = 16$. [a] $Q_V = -2799 \text{ kJ/mol}$; b) $Q_p = Q_V$; c) $-1280,7 \text{ kJ/mol}$

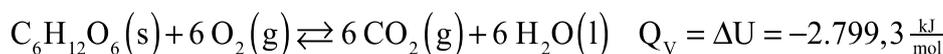
Respuesta:

Calorímetro

$$\left\{ C_V = 641 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right\} \left\{ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \frac{DU}{DT} \right\} \left\{ DT = 7,793 \text{ K} \right\} \left\{ \begin{array}{l} (DU)_{\text{calorímetro}} = C_V DT \\ (DU)_{\text{calorímetro}} = 641 \frac{\text{J}}{\text{K}} \times 7,793 \text{ K} \\ (DU)_{\text{calorímetro}} = 4995,3 \text{ J} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0,3212 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \quad \left\{ P_m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right\} \\ (DU)_{\text{calorímetro}} = \frac{4995,3 \text{ J}}{0,3212 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 15.552,0 \frac{\text{J}}{\text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \\ (DU)_{\text{calorímetro}} = 15.552,0 \frac{\text{J}}{\text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times 180 \frac{\text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{\text{mol}} = 2.799,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\}$$

$$Q_V = (DU)_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = - (DU)_{\text{calorímetro}} = -2.799,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

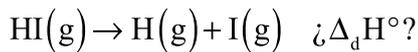


$$Q_p = \Delta H = Q_V + \Delta n_{\text{gases}} \times R \times T \left\{ \begin{array}{l} Q_V = -2.799,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta n_{\text{gases}} = 6 - 6 = 0 \end{array} \right\} \Delta H = Q_V = -2.799,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

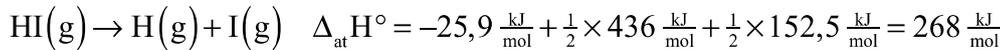
$$\left\{ \begin{array}{l} D_c H^\circ = -2.799,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 6 \times D_f H^\circ[\text{CO}_2(g)] + 6 \times D_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] - D_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)] \\ D_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)] = 6 \times (-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 2.799,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1280,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\}$$

7) Calcule: a) la entalpía de disociación del enlace H-I en la reacción: $\text{HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}(g) + \text{I}(g)$; b) la energía interna de disociación del mismo enlace. Datos: entalpía de formación del yoduro de hidrógeno: $\frac{1}{2} \text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{I}_2(s) \rightleftharpoons \text{HI}(g)$ $\Delta_f H^\circ[\text{HI}(g)] = 25,9 \text{ kJ/mol}$; entalpía de disociación del dihidrógeno: $\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{H}(g)$ $\Delta_d H^\circ[\text{H}_2(g)] = 436 \text{ kJ/mol}$; entalpía de disociación del diyodo: $\text{I}_2(s) \rightleftharpoons 2 \text{I}(g)$ $\Delta_d H^\circ[\text{I}_2(s)] = 152,5 \text{ kJ/mol}$. [268 kJ/mol; 265,5 kJ/mol]

Respuesta:



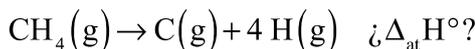
$$\begin{cases} \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) & -\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ} = -25,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}(\text{g}) & \frac{1}{2} \times \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ} = \frac{1}{2} 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}(\text{g}) & \frac{1}{2} \times \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ} = \frac{1}{2} 152,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$



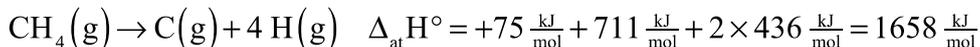
$$D_{\text{d}}U^{\circ} = D_{\text{d}}H^{\circ} - Dn_{\text{g}}RT \left\{ \begin{array}{l} D_{\text{d}}H^{\circ} = 268 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ Dn_{\text{gases}} = 2 - 1 = 1 \\ R = 8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right\} D_{\text{d}}U^{\circ} = 265,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

8) Calcule la entalpía de disociación del enlace C-H en la molécula de metano mediante el proceso $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g})$. Datos: entalpía de sublimación del carbono, $\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) \Delta_{\text{s}}\text{H}^{\circ}[\text{C}(\text{s})] = 711 \text{ kJ/mol}$; entalpía de disociación del hidrógeno, $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{g}) \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})] = 436 \text{ kJ/mol}$; entalpía de formación del metano, $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}[\text{CH}_4(\text{g})] = -75 \text{ kJ/mol}$. $[\Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}(\text{C-H}) = 414,5 \text{ kJ/mol}]$

Respuesta:



$$\begin{cases} \text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) & -\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ} = +75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) & \Delta_{\text{s}}\text{H}^{\circ} = 711 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{H}(\text{g}) & 2 \times \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ} = 2 \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

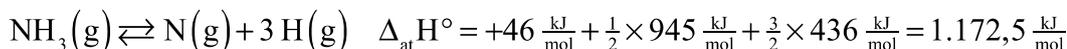


$$\Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}(\text{C-H}) = \frac{1}{4} \times 1658 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 414,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

9) Calcule: a) la entalpía de atomización del amoníaco: $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{g}) + 3 \text{H}(\text{g}) \Delta_{\text{at}}\text{H}^{\circ}[\text{NH}_3(\text{g})]$; b) la energía interna de atomización del amoníaco: $\Delta_{\text{at}}U^{\circ}[\text{NH}_3(\text{g})]$; c) la entalpía del enlace $\Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}(\text{N-H})$. Datos: entalpía de disociación del hidrógeno: $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{g}) \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})] = 436 \text{ kJ/mol}$; entalpía de disociación del dinitrógeno: $\text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}(\text{g}) \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}[\text{N}_2(\text{g})] = 945 \text{ kJ/mol}$; entalpía de formación del amoníaco: $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}[\text{NH}_3(\text{g})] = -46 \text{ kJ/mol}$ [a) $\Delta_{\text{at}}\text{H}^{\circ}[\text{NH}_3(\text{g})] = 1.172,5 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta_{\text{at}}U^{\circ}[\text{NH}_3(\text{g})] = 1.165 \text{ kJ/mol}$; c) $\Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}(\text{N-H}) = 390,8 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:

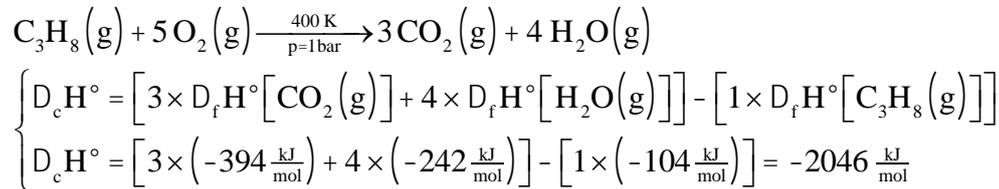
$$\begin{cases} \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) & -\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ} = +46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{g}) & \frac{1}{2} \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ} = \frac{1}{2} \times 945 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{H}(\text{g}) & \frac{3}{2} \Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ} = \frac{3}{2} \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$



$$\Delta_{\text{d}}\text{H}^{\circ}(\text{N-H}) = \frac{1}{3} \times 1.172,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 390,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

13) Calcule la entalpía y la energía interna en la combustión del hidrocarburo gas propano, a 1 bar y a 400 K: $C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightleftharpoons 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$. Considera que el calor de la reacción no varía con la temperatura. Datos: $\Delta_f H^\circ[C_3H_8(g)] = -104 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[H_2O(g)] = -242 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[CO_2(g)] = -394 \text{ kJ/mol}$; $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. [$\Delta_c H^\circ = -2.046 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_c U^\circ = -2.049 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:



$$D_c U^\circ = D_c H^\circ - W'_{\text{por}} \quad \left\{ \begin{array}{l} W'_{\text{por}} = Dn_{\text{gases}} RT = [(3+4) - (1+5)] \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 400 \text{ K} = 3,326 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ D_c U^\circ = -2046 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3,326 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -2049 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

14) Una muestra de 25 g de $CH_4(g)$ a la temperatura de 250 K y a la presión 18,5 bar se expande isotérmicamente hasta alcanzar la presión de 2,5 bar. Si el gas obedece la ley de los gases perfectos, es decir, que la variación de energía interna es cero en procesos isotérmicos, calcula el cambio de entropía del proceso. Datos: $\Delta T = 0$; $\Delta U = 0$; $W_{\text{por}} = nRT \cdot \ln(V_2/V_1)$; $p_1 V_1 = p_2 V_2$. [$\Delta S = 26 \text{ J/K}$].

Respuesta:

$$DU = DH - W'_{\text{por}} \quad \left\{ \begin{array}{l} DT = 0 \Rightarrow DU = 0 \\ DH = W'_{\text{por}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{array} \right.$$

$$\left\{ p_1 V_1 = p_2 V_2 \right\} W'_{\text{por}} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} DS = \frac{DH}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ DS = \frac{25 \text{ g}}{16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times \ln \frac{18,5 \text{ bar}}{2,5 \text{ bar}} = 26,0 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{array} \right.$$

15) La cantidad de calor requerido para vaporizar un mol de cloruro de metilo en estado líquido y en su punto de ebullición (334,88 K) es de 29,4 kJ/mol. Calcula la entropía molar de vaporización a 334,88 K. [$87,8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$].

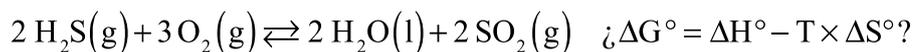
Respuesta:

$$DS = \frac{DH}{T} = \frac{29,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{334,88 \text{ K}} = 8,78 \times 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

16) Sea la reacción: $2 H_2S(g) + 3 O_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2O(l) + 2 SO_2(g)$. A la presión estándar (1·bar) y a la temperatura de 25°C, calcule: a) la entalpía de la reacción; b) la entropía de la reacción; c) la energía libre o función de Gibbs de la reacción. Datos: $\Delta_f H^\circ[SO_2(g)] = -297 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[H_2S(g)] = -21 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[H_2O(l)] = -286 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ[H_2S(g)] = 205 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; $S^\circ[O_2(g)] = 205 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; $S^\circ[H_2O(l)] = 70 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; $S^\circ[SO_2(g)] = 248 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. [a) $\Delta_r H^\circ = -1.124 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta_r S^\circ = -386 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; c) $\Delta_r G^\circ = -1.008 \text{ kJ/mol}$].

Respuesta:

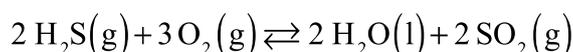
El problema se puede hacer de dos formas. Una con los datos de entalpías de formación y de entropías. La otra con las energías libres de formación.



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = \left[2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) \right] - \left[2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) \right] \\ \Delta_r H^\circ = \left[2 \times \left(-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 2 \times \left(-297 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] - \left[2 \times \left(-21 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = -1124 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_r S^\circ = \left[2 \times S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 2 \times S^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) \right] - \left[2 \times S^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) + 3 \times S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \right] \\ D_r S^\circ = \left[2 \times \left(0,070 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \right) + 2 \times \left(0,248 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \right) \right] - \left[2 \times \left(0,205 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \right) + 3 \times \left(0,205 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \right) \right] \\ D_r S^\circ = -0,389 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \end{array} \right.$$

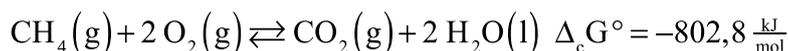
$$D_r G^\circ = D_r H^\circ - T D_r S^\circ = -1124 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left[298 \text{ K} \times \left(-0,389 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \right) \right] = -1008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ = \left[2 \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 2 \times \Delta_f G^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) \right] - \left[2 \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) \right] \\ \Delta_r G^\circ = \left[2 \times \left(-237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 2 \times \left(-300 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] - \left[2 \times \left(-34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = -1006 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

17) Las células de combustible se diseñan para extraer trabajo eléctrico desde la reacción química de combustibles muy asequibles. El metano y el oxígeno son combustibles muy asequibles y podemos hacer una valoración de la cantidad máxima de trabajo eléctrico extraíble desde la reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_c G^\circ = -802,8 \text{ kJ/mol}$. Determine a 25°C: a) el trabajo máximo eléctrico; b) el trabajo mecánico; c) el trabajo máximo disponibles mediante la reacción bajo condiciones estándar. Dato: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. [a) $W_{\text{por(e)}} = -\Delta_c G^\circ = 802,8 \text{ kJ/mol}$; b) $W_{\text{por(m)}} = -4,96 \text{ kJ/mol}$; c) $W_{\text{por(máx)}} = 797,8 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:



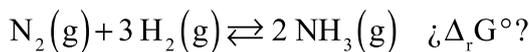
$$\Delta_r G = -W'_{\text{por(electrico)}} = -ItE$$

$$W'_{\text{por(electrico)}} = 802,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \left\{ \begin{array}{l} W'_{\text{por(mecánico)}} = \Delta v_{\text{gases}} RT \\ W'_{\text{por(mecánico)}} = (1-3) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 298 \text{ K} = -4,96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

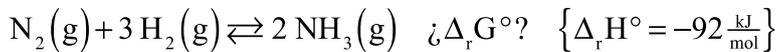
$$W'_{\text{por(máximo)}} = W'_{\text{por(electrico)}} + W'_{\text{por(mecánico)}} = 802,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 4,96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 797,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

18) Sea la reacción química: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Calcule: a) la energía libre de la reacción a la presión estándar de 1 bar y a las temperaturas de 298 K, de 500 K y de 100 K; b) la entropía de la reacción a cualquier temperatura; c) la temperatura a la que la reacción deja de ser espontánea. Datos: $\Delta_f G^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -16,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46 \text{ kJ/mol}$. [a) $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = -33 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ_{500\text{K}} = 6,99 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ_{100\text{K}} = -72,2 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta_r S^\circ = -200 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; c) $T > 460 \text{ K}$].

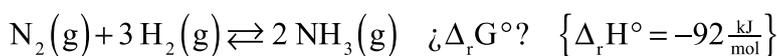
Respuesta:



$$T=298 \text{ K} \quad \begin{cases} \Delta_r H^\circ = \left[2 \times \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \right] = 2 \times (-46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_r G^\circ = \left[2 \times \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \right] = 2 \times (-16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$



$$T=500 \text{ K} \quad \begin{cases} \frac{\Delta_r G^\circ_f}{T_f} = \frac{\Delta_r G^\circ_i}{T_i} + \Delta_r H^\circ \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right] \\ \Delta_r G^\circ_{500} = 500 \text{ K} \times \left[\frac{(-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} + (-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \left(\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right] = +6,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$



$$T=100 \text{ K} \quad \begin{cases} \frac{\Delta_r G^\circ_f}{T_f} = \frac{\Delta_r G^\circ_i}{T_i} + \Delta_r H^\circ \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right] \\ \Delta_r G^\circ_{100} = 100 \text{ K} \times \left[\frac{(-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} + (-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \left(\frac{1}{100 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right] = -72,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

La entropía de la reacción a cualquier temperatura $\Delta S^\circ_{298 \cdot \text{K}} \simeq \Delta S^\circ_{500 \cdot \text{K}}$:

$$D_r G^\circ = D_r H^\circ - T \cdot D_r S^\circ \Rightarrow D_r S^\circ = \frac{D_r H^\circ - D_r G^\circ}{T} = \frac{-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} = -0,20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$$

La temperatura a la que la reacción deja de ser espontánea:

$$DG = DH - TDS > 0 \Rightarrow -|DH| + T|DS| > 0 \Rightarrow T|DS| > |DH|$$

$$T > \frac{|DH|}{|DS|} = \frac{|-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}|}{|-0,20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}|} = 460 \text{ K}$$

19) Sea la reacción química: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Calcula: a) la entalpía; b) el trabajo producido por la reacción; c) el calor desarrollado a volumen constante; d) la energía de Gibbs de la reacción; e) la entropía de la reacción. Datos: $\Delta_f G^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -16,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f G^\circ[\text{NO}(\text{g})] = +87 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{NO}(\text{g})] = +90 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$. [a) $\Delta_r H^\circ = -1.172 \text{ kJ/mol}$; b) $W_{\text{por}} = -12,4 \text{ kJ/mol}$; c) $Q_v = -1.159,6 \text{ kJ/mol}$; d) $\Delta_r G^\circ = -1.008 \text{ kJ/mol}$; e) $\Delta_r S^\circ = -0,55 \text{ kJ/(mol K)}$]

Respuesta:



$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ = \left[4 \times \Delta_f H^\circ[\text{NO}(\text{g})] + 6 \times \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] \right] - \left[4 \times \Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] \right] \\ \Delta_r H^\circ = \left[4 \times (90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] - \left[4 \times (-46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] = -1172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$W'_{\text{por(mecánico)}} = Dn_{\text{gases}} RT = (4 - 9) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{molK}} \times 298 \text{ K} = -12,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

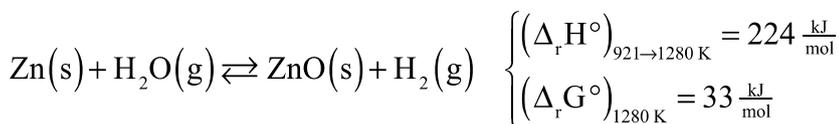
$$Q_V = D_r U^\circ = D_r H^\circ - W'_{\text{por}} = -1172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-12,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -1159,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\begin{cases} D_r G^\circ = [4 \times D_f G^\circ[\text{NO}(\text{g})] + 6 \times D_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]] - [4 \times D_f G^\circ[\text{NH}_3(\text{g})]] \\ D_r G^\circ = [4 \times (87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (-237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] - [4 \times (-16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = -1.008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$D_r G^\circ = D_r H^\circ - T \times D_r S^\circ \Rightarrow D_r S^\circ = \frac{D_r H^\circ - D_r G^\circ}{T} = \frac{-1172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-1008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} = -0,55 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$$

20) Sea la reacción: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta_r H^\circ = +224 \text{ kJ/mol}$. A la temperatura de 1.280 K se sabe que $\Delta_r G^\circ_{1.280 \text{ K}} = +33 \text{ kJ/mol}$. Calcule: a) la entropía de la reacción; b) la temperatura a la cual la reacción empieza a ser espontánea. [a] $\Delta_r S^\circ_{1.280 \text{ K}} = 0,149 \text{ kJ/(mol K)}$; b) $T > 1.501 \text{ K}$

Respuesta:



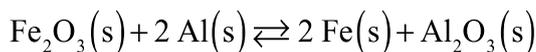
$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{224 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1280 \text{ K}} = 0,1492 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$$

$$\text{Espontánea: } D_r G^\circ < 0 \quad \left\{ \frac{DG_2}{T_2} = \frac{DG_1}{T_1} + DH \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \quad \left\{ DG_2 = DH - T_2 \left(\frac{DH - DG_1}{T_1} \right) < 0 \right.$$

$$DG = DH - TDS < 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} DH > 0 \\ DS > 0 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} |DH| - T \times |DS| < 0 \\ |DH| < T \times |DS| \end{array} \right\} \quad T > \frac{|DH|}{|DS|} = \frac{224 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0,1492 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} = 1.501 \text{ K}$$

21) Se prepara una mezcla con 20 g de Fe_2O_3 y un exceso de Al metálico. Cuando se inflama se produce la siguiente reacción: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{Al}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ $\Delta_r H^\circ < 0$ (exotérmica). Calcula: a) la masa de Al_2O_3 y el Fe que se puede obtener tras la reacción; b) el calor que se puede desprender. Datos: $\Delta_f H^\circ[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})] = -1.668 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = -821 \text{ kJ/mol}$ [a] 12,8 g Al_2O_3 ; 14 g Fe; b) -106 kJ

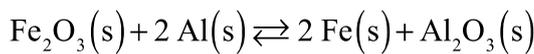
Respuesta:



$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \Rightarrow n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \Rightarrow n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \Rightarrow m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{20 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{159,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{20}{159,6} \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \\ n_{\text{Fe}} = 2 \times n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \times \frac{20}{159,6} \text{ mol Fe} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \times P_{\text{Fe}} \\ m_{\text{Fe}} = 2 \times \frac{20}{159,6} \text{ mol} \times 55,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 14,0 \text{ g Fe} \end{array} \right.$$

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \supset n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \supset n_{\text{Fe}} \supset m_{\text{Fe}}$$



$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{20 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{159,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{20}{159,6} \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \\ n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{20}{159,6} \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \text{Pm} \\ m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{20}{159,6} \text{ mol} \times 102 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 12,8 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \end{array}$$

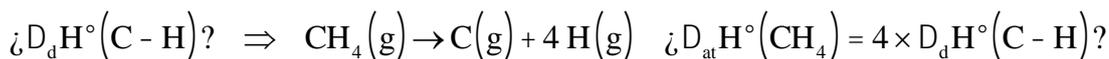
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})] - \Delta_f H^\circ[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = -1.668 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-821 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -847 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$Q_p = \Delta_r H^\circ \times n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -847 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{20}{159,6} \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 = -106,1 \text{ kJ}$$

22) Calcule la energía de los enlaces químicos C-H y C-C utilizando los datos de la tabla: [414,5 kJ/mol; 328 kJ/mol]

Sustancia	Proceso	Entalpía (kJ/mol)
CH ₄ (g)	Formación	-75
C ₂ H ₆ (g)	Formación	-85
C(s) ⇌ C(g)	Sublimación	711
H ₂ (g)	Disociación	436

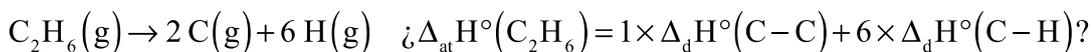
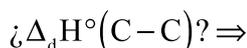
Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \quad -\Delta_f H^\circ = +75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) \quad \Delta_s H^\circ = 711 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{2 H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{H}(\text{g}) \quad 2\Delta_d H^\circ = 2 \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g}) \quad \Delta_{at} H^\circ(\text{CH}_4) = +75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 711 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2 \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 1.658 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$D_d H^\circ(\text{C-H}) = \frac{1}{4} D_{at} H^\circ(\text{CH}_4) = \frac{1}{4} \times 1.658 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 414,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{C}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \quad -\Delta_f H^\circ = +85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{2 C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{C}(\text{g}) \quad 2\Delta_s H^\circ = 2 \times 711 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{3 H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{H}(\text{g}) \quad 3\Delta_d H^\circ = 3 \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow 2 \text{C}(\text{g}) + 6 \text{H}(\text{g}) \quad \Delta_{at} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = +85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (2 \times 711 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + (3 \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = 2.815 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_d H^\circ(\text{C-C}) = \Delta_{at} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - 6 \times \Delta_d H^\circ(\text{C-H}) = 2.815 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (6 \times 414,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = 328 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

23) En un horno de preparación de cal (óxido de calcio) que utiliza propano como combustible, se produce la reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ = +179 \text{ kJ/mol}$. Sabemos que al quemar el propano se desprende calor: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_c H^\circ = -2.219 \text{ kJ/mol}$. Determine la masa de propano que se debe quemar para descomponer 100 kg de CaCO_3 , si sólo se aprovecha el 40% del calor desprendido. Datos: $\text{Pm}(\text{CaCO}_3) = 100$; $\text{Pm}(\text{C}_3\text{H}_8) = 44$. [8.873,4 g]

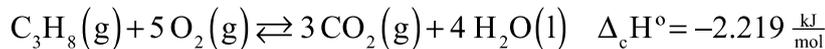
Respuesta:



$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m}{P_m} = \frac{100.000 \text{ g}}{100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1.000 \text{ mol CaCO}_3$$

$$Q_{p(\text{CaCO}_3)} = D_r H^\circ \cdot n_{\text{CaCO}_3} = 179 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 1.000 \text{ mol} = 179.000 \text{ kJ}$$

$$Q_{p(\text{CaCO}_3)(\text{real-necesarios})} = 179.000 \text{ kJ} \times \frac{100}{40} = 447.500 \text{ kJ necesarios}$$



$$Q_{p(\text{CaCO}_3)(\text{real-necesarios})} = -Q_{p(\text{C}_3\text{H}_8)}$$

$$Q_{p(\text{C}_3\text{H}_8)} = \Delta_c H^\circ \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_8} = \left(-2.219 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_8} = -447.500 \text{ kJ}$$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{Q_{p(\text{C}_3\text{H}_8)}}{\Delta_c H} = \frac{-447.500 \text{ kJ}}{-2.219 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 201,6674 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

$$m_{\text{C}_3\text{H}_8} = n_{\text{C}_3\text{H}_8} P_m = 201,6674 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8.873,366 \text{ g C}_3\text{H}_8$$

24) Calcule la variación de energía libre estándar, a 25°C, para las siguientes reacciones, utilizando los datos tabulados: $2 \text{NaF} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{F}_2 + 2 \text{NaCl}$; $\text{PbO} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{ZnO}$. A la vista de los resultados, comente la conveniencia o no de utilizar estas reacciones en la obtención de flúor y plomo respectivamente. [a) 313,8 kJ/mol > 0; b) -57,2 kJ/mol < 0]

1 bar; 25°C	NaF	NaCl	PbO	ZnO	Cl ₂	F ₂	Zn	Pb
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-569	-411	-276	-348	0	0	0	0
S° (J/(mol·k))	58,6	72,4	76,6	3,9	223,0	202,7	41,6	64,8

Respuesta:



$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ = [2 \times (\Delta_f H^\circ_{\text{NaCl}})] - [2 \times (\Delta_f H^\circ_{\text{NaF}})] \\ \Delta_r H^\circ = [2 \times (-411 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] - [2 \times (-569 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = 316 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} D_r S^\circ = [S^\circ_{\text{F}_2} + 2 \times (S^\circ_{\text{NaCl}})] - [S^\circ_{\text{Cl}_2} + 2 \times (S^\circ_{\text{NaF}})] \\ D_r S^\circ = [202,7 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 2 \times (72,4 \frac{\text{J}}{\text{molK}})] - [223,0 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 2 \times (58,6 \frac{\text{J}}{\text{molK}})] \\ D_r S^\circ = 7,3 \frac{\text{J}}{\text{molK}} = 7,3 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \end{cases}$$

$$D_r G^\circ = D_r H^\circ - T D_r S^\circ = 316 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \times 7,3 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} = 313,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} > 0$$



$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ = [\Delta_f H^\circ_{\text{ZnO}}] - [\Delta_f H^\circ_{\text{PbO}}] \\ \Delta_r H^\circ = [-348 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}] - [-276 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}] = -72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} D_r S^\circ = [S^\circ_{\text{Pb}} + S^\circ_{\text{ZnO}}] - [S^\circ_{\text{PbO}} + S^\circ_{\text{Zn}}] \\ D_r S^\circ = [64,8 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 3,9 \frac{\text{J}}{\text{molK}}] - [76,6 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 41,6 \frac{\text{J}}{\text{molK}}] = -49,5 \frac{\text{J}}{\text{molK}} = -49,5 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \end{cases}$$

$$D_r G^\circ = D_r H^\circ - T \times D_r S^\circ = -72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \times \left(-49,5 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right) = -57,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < 0$$

25) Dada la reacción $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(s)$. Sabemos que la entalpía de la reacción tiene un valor de -85 kJ/mol , y su entropía en valor absoluto es $85 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Indique, justificadamente, cuál será el signo de la entropía de la reacción. ¿A qué temperatura estará en equilibrio la reacción?. ¿A partir de qué temperatura será espontánea la reacción?. [$\Delta_r S^\circ = -85 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; $T_{\text{eq}} = 1.000 \text{ K}$; $T < 1.000 \text{ K}$]

Respuesta:

El signo de la entropía es negativo porque hay una disminución de la entropía en base a lo siguiente: desde el punto de vista molecular el sistema disminuye la entropía si hay una disminución del desorden molecular, es decir, aumenta la probabilidad de encontrar los átomos y moléculas del sistema. Como en la reacción hay una transformación de los dos reactivos en estado gas a los dos productos en estado gas y sólido, hay una disminución del desorden ya que en estado sólido hay más probabilidad de encontrar los átomos y moléculas, lo que supone una disminución de entropía.



$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G^\circ = 0 = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ \Rightarrow T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-0,085 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}} = 1.000 \text{ K}$$

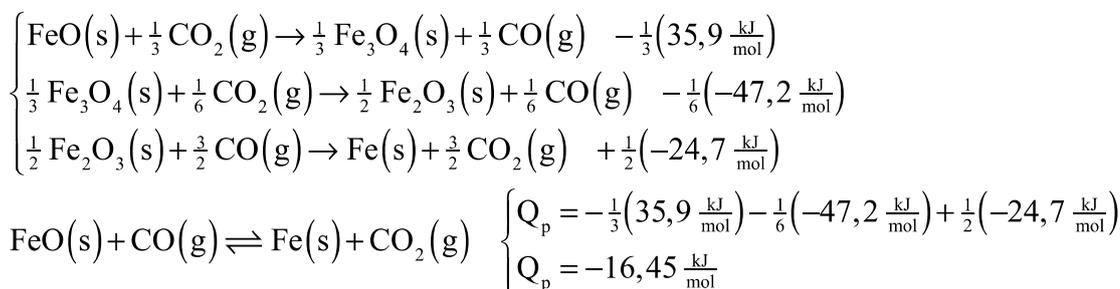
$$\text{Espontánea: } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ < 0$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta G_1}{T_1} + \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta G_2 = \Delta H - T_2 \Delta S < 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -|\Delta H| + T \times |\Delta S| < 0 \\ T \times |\Delta S| < |\Delta H| \end{array} \right\} \Rightarrow T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|} = \frac{|-85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}|}{|-0,085 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}|} = 1.000 \text{ K}$$

26) Calcula la entalpía estándar de la reacción: $\text{FeO}(s) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}(s) + \text{CO}_2(g)$. Datos de tres reacciones: a) $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}_2(g)$ $\Delta_r H^\circ = -47,2 \text{ kJ/mol}$; b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{ CO}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ Fe}(s) + 3 \text{ CO}_2(g)$ $\Delta_r H^\circ = -24,7 \text{ kJ/mol}$; c) $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons 3 \text{ FeO}(s) + \text{CO}_2(g)$ $\Delta_r H^\circ = +35,9 \text{ kJ/mol}$. [$\Delta_r H^\circ = -16,45 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:



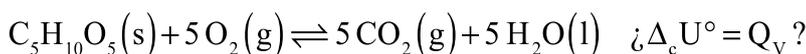
27) Calcula la energía interna de combustión y la entalpía de formación del azúcar D-ribosa ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) a partir de los siguientes datos experimentales. Una muestra de $0,727 \text{ g}$ del azúcar se coloca en un calorímetro, se quema en presencia de exceso de oxígeno y la temperatura del calorímetro se eleva en $0,910 \text{ K}$. En otro experimento, utilizando el mismo calorímetro, la combustión de $0,825 \text{ g}$ de ácido benzoico elevó la temperatura del calorímetro en $1,940 \text{ K}$, siendo la energía interna de combustión de dicho ácido -3.251 kJ/mol . Datos: $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(g)] = -394 \text{ kJ/mol}$; Pa (C) = 12; Pa (H) = 1; Pa (O) = 16. [$\Delta_c U^\circ = -2.127 \text{ kJ/mol}$; [$\Delta_c H^\circ = -1.273 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:

Determinación de la capacidad calorífica del calorímetro C_V :

$$Q_{V(\text{calorímetro})} = C_V \Delta T = -Q_{V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} = -3.251 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 0,825 \text{ g} \\ P_m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 122 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \Delta T_{(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} = 1,940 \text{ K} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} Q_{V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} = -3.251 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{0,825 \text{ g}}{122 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -21,984 \text{ kJ} \\ C_V = \frac{Q_{V(\text{calorímetro})}}{\Delta T} = \frac{+21,984 \text{ kJ}}{1,940 \text{ K}} = 10,312 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \end{array} \right.$$

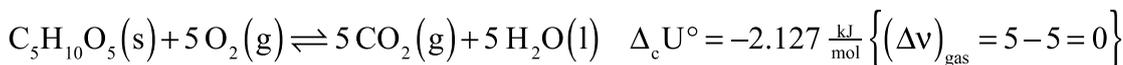


Calor en el experimento del azúcar D-ribosa ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$):

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{V(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} ? \\ m_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5} = 0,727 \text{ g} \\ P_m(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = 150 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \Delta T_{(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} = 0,910 \text{ K} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} Q_{V(\text{calorímetro})} = -Q_{V(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} \\ Q_{V(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} = -C_V \times \Delta T = -10,312 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \times 0,910 \text{ K} = -10,312 \text{ kJ} \end{array} \right.$$

$$\Delta_c U_{(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} = Q_{V(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} = \frac{-10,312 \text{ kJ}}{0,727 \text{ g C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5} = \frac{-10,312 \text{ kJ}}{\frac{150 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,727 \text{ g}}} = -2.127,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpía de formación del azúcar D-ribosa ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$):

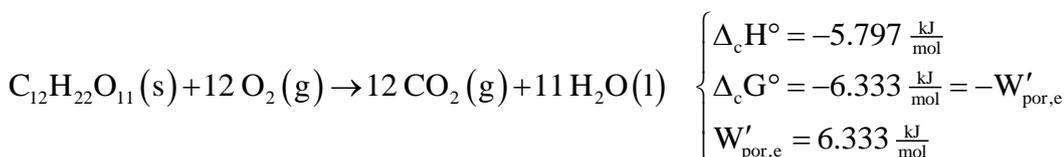


$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + W'_{\text{por}} = \Delta_c U^\circ + (\Delta v)_{\text{gas}} RT = \Delta_c U^\circ = -2.127 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_f H_{(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} = 5 \times \Delta_f H_{(\text{CO}_2)} + 5 \times \Delta_f H_{(\text{H}_2\text{O})} - \Delta_c H^\circ \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_f H_{(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)} = 5 \times \left(-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 5 \times \left(-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 2.127 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1.273 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

28) La combustión de la sacarosa: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + 12 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 12 \text{CO}_2(\text{g}) + 11 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, a 25°C tiene un valor de entalpía $\Delta_c H^\circ[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})] = -5.797 \text{ kJ/mol}$, y de energía de Gibbs $\Delta_c G^\circ[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})] = -6.333 \text{ kJ/mol}$. Determine el trabajo máximo de no-expansión que puede obtener el cuerpo humano para el sustento muscular y la actividad nerviosa, por la combustión de: a) de 1 mol de sacarosa a 37°C ; b) de 1 g de sacarosa a 37°C . Datos de los pesos atómicos: Pa (C) = 12; Pa (H) = 1; Pa (O) = 12. [a] $W'_{\text{por(no-exp)}} = -\Delta_c G^\circ_{310\text{K}} = 6.354 \text{ kJ/mol}$; b) $W'_{\text{por(no-exp)}} = 18,6 \text{ kJ/g} = 4,46 \text{ kcal/g}$

Respuesta:

$$\frac{(\Delta_r G^\circ)_f}{T_f} - \frac{(\Delta_r G^\circ)_i}{T_i} = \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \Rightarrow (\Delta_r G^\circ)_f = T_f \times \left[\frac{(\Delta_r G^\circ)_i}{T_i} + \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \right]$$

$$(\Delta_r G^\circ)_{310\text{K}} = 310\text{ K} \times \left[\frac{-6.333 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298\text{ K}} + (-5.797 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \times \left(\frac{1}{310\text{ K}} - \frac{1}{298\text{ K}} \right) \right] = -6.354 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$W'_{\text{por,e}(310\text{K})} = 6.354 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \left\{ \text{Pm}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right\}$$

$$W'_{\text{por,e}(310\text{K})} = 6.354 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1\text{ mol}}{342\text{ g}} = 18,579 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 18,579 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \times \frac{0,24\text{ kcal}}{1\text{ kJ}} = 4,46 \frac{\text{kcal}}{\text{g}}$$

29) En las células biológicas, que tienen suministro abundante de O_2 , la glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ se oxida completamente a CO_2 y H_2O por un proceso llamado oxidación aeróbica. Cuando 0,3212 g de glucosa se queman en una bomba calorimétrica, de constante calorimétrica 641 J/K, la temperatura se eleva en 7,793 K. Calcule: a) la energía interna molar estándar de combustión $\Delta_c U^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})]$; b) la entalpía molar estándar de formación de la glucosa $\Delta_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})]$. Datos: $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286\text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394\text{ kJ/mol}$; Pa (C) = 12; Pa (H) = 1; Pa (O) = 16. [a] $\Delta_c U^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = -2.800\text{ kJ/mol}$; b) $\Delta_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = -1.280\text{ kJ/mol}$

Respuesta:

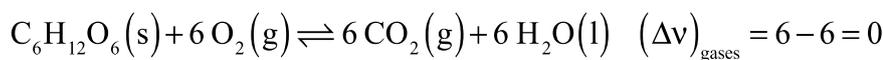
$$¿\Delta_c U^\circ = Q_V? \quad ¿\Delta_c H^\circ = Q_p? \quad ¿\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)?$$

Calor ganado por el calorímetro :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_V = 641 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Delta T = 7,793\text{ K} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} Q_{V(\text{calorímetro})} = C_V \Delta T \\ Q_{V(\text{calorímetro})} = 0,641 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \times 7,793\text{ K} = 4,995\text{ kJ} \end{array} \right.$$

Calor desprendido en la combustión : $Q_{V(\text{calorímetro})} = -Q_{V(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}$

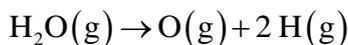
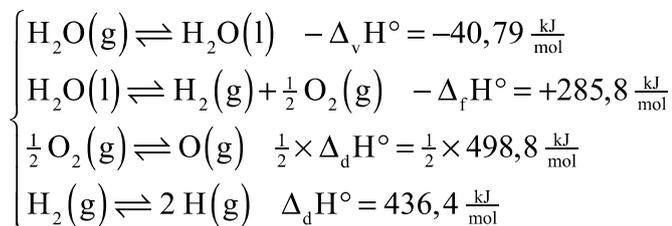
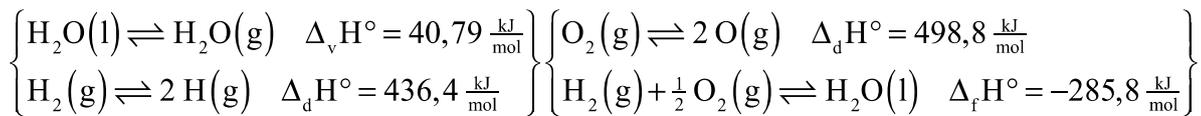
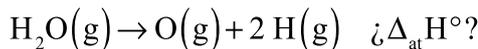
$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{V(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{-4,995\text{ kJ}}{0,3212\text{ g}} = -15,55 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \\ Q_{V(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = -15,55 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \times \frac{180\text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1\text{ mol}} = -2.800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\} \Delta_c U^\circ = -2.800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + W_{\text{por}} = \Delta_c U^\circ + (\Delta v)_{\text{gases}} RT = \Delta_c U^\circ = -2.800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_c H^\circ = 6 \times \Delta_f H_{(\text{CO}_2)} + 6 \times \Delta_f H_{(\text{H}_2\text{O})} - \Delta_f H_{(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} \\ \Delta_f H_{(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = 6 \times \Delta_f H_{(\text{CO}_2)} + 6 \times \Delta_f H_{(\text{H}_2\text{O})} - \Delta_c H^\circ \\ \Delta_f H_{(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = 6 \times (-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 2.800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1.280 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

30) Calcule la entalpía y la energía interna de disociación del enlace O-H en la molécula de H_2O utilizando el proceso químico: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$. Datos: a) entalpía molar de vaporización del agua líquida a 373 K: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta_v H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = +40,79\text{ kJ/mol}$; b) entalpía de disociación del hidrógeno: $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g})$ $\Delta_d H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = +436,4\text{ kJ/mol}$; c) entalpía de disociación del oxígeno: $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}(\text{g})$ $\Delta_d H^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = +498,8\text{ kJ/mol}$; d) entalpía de formación del agua líquida: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8\text{ kJ/mol}$. [$\Delta_d H^\circ(\text{O-H}) = 465,4\text{ kJ/mol}$; [$\Delta_d U^\circ(\text{O-H}) = 462,4\text{ kJ/mol}$]

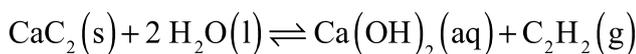
Solución:

$$\Delta_{\text{at}}\text{H}^\circ = -40,79 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \frac{1}{2} \times 498,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 436,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 930,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{O}-\text{H}) = \frac{1}{2} \times 930,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 465,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - W'_{\text{por}} = \Delta H^\circ - (p \times \Delta V)_{\text{gases}} = \Delta H^\circ - (\Delta v)_{\text{gases}} RT \\ \Delta U^\circ = 930,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (3-1) \times 8,31 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 373 \text{K} = 924,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_{\text{d}}U^\circ(\text{O}-\text{H}) = \frac{1}{2} \times 924,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 462,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\}$$

31) Una cantidad de 4,50 g de CaC_2 reacciona con un exceso de agua a 298 K y presión atmosférica: $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$. Calcula el trabajo realizado por el acetileno gas, que se obtiene, contra la presión atmosférica. Datos: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $P_{\text{a}}(\text{Ca}) = 40$; $P_{\text{a}}(\text{C}) = 12$. [0,1736 kJ]

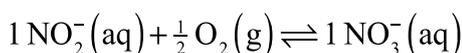
Solución:

$$W'_{\text{por}} = (p \Delta V)_{\text{gases}} = \Delta v_{\text{gases}} RT = (1-0) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 298 \text{K} = 2,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{CaC}_2} = \frac{m}{Pm} = \frac{4,50 \text{g}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,070 \text{mol}$$

$$\left\{ \Delta n_{\text{C}_2\text{H}_2} = -\Delta n_{\text{CaC}_2} = 0,070 \text{mol} \right\} \quad W'_{\text{por}} = 2,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 0,070 \text{mol} = 0,1736 \text{kJ}$$

32) Ciertas bacterias del suelo utilizan para el crecimiento la energía de la reacción química: $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^-(\text{aq})$. Calcula la energía de Gibbs ($\Delta_{\text{r}}G^\circ$) de la reacción, cuando 1 mol de ion nitrito NO_2^- se oxida a 1 mol de ion nitrato NO_3^- . Datos: $\Delta_{\text{f}}G^\circ[\text{NO}_2^-(\text{aq})] = -34 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{f}}G^\circ[\text{NO}_3^-(\text{aq})] = -110,5 \text{ kJ/mol}$. [$\Delta_{\text{r}}G^\circ = -75,9 \text{ kJ/mol}$]

Solución:

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ = 1 \times \Delta_{\text{f}}G^\circ[\text{NO}_3^-(\text{aq})] - 1 \times \Delta_{\text{f}}G^\circ[\text{NO}_2^-(\text{aq})] = 1 \times (-110,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 1 \times (-34,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -75,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

33) Para las reacciones cuyos reactantes y productos se encuentran en fases condensadas, la diferencia entre la entalpía de reacción y la energía interna de reacción es prácticamente cero. Esto es cierto en procesos en condiciones de presión atmosférica. Sin embargo, para ciertos procesos geoquímicos, las presiones externas pueden hacer que esos valores difieran significativamente. Un ejemplo bien conocido es la lenta conversión de grafito a diamante, dos estados alotrópicos del carbono, bajo la superficie de la Tierra: $C_{\text{grafito}}(s) \rightleftharpoons C_{\text{diamante}}(s)$. Calcula el valor de la diferencia ($\Delta_r H^\circ - \Delta_r U^\circ$) para la conversión de 1 mol de grafito a 1 mol de diamante a la presión de 50.000 atm. La densidad del grafito y del diamante son $2,25 \text{ g cm}^{-3}$ y $3,52 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. Dato: $P_a(C) = 12$. [$W_{\text{por}} = -W_{\text{sobre}} = -9,7 \text{ kJ/mol}$]

Solución:

$$C(\text{grafito}) \rightarrow C(\text{diamante}) \quad \Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{\text{por}} \Rightarrow \Delta_r H^\circ - \Delta_r U^\circ = W'_{\text{por}} = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_{\text{diamante}} - V_{\text{grafito}})$$

$$V_{\text{grafito}(1\text{mol})} = \frac{m_{\text{grafito}}}{d_{\text{grafito}}} = \frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 5,33 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \Leftrightarrow V_{\text{diamante}(1\text{mol})} = \frac{m_{\text{diamante}}}{d_{\text{diamante}}} = \frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{3,52 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 3,41 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$W'_{\text{por}} = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_{\text{diamante}} - V_{\text{grafito}}) = 50.000 \text{ atm} \times \left(\frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{3,52 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} - \frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) = -96.212,12 \text{ atm} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$W'_{\text{por}} = -96.212,12 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 = -96.212,12 \text{ atm} \cdot \frac{101.325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3} = -9.748,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -9,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$W_{\text{sobre}} = -W'_{\text{por}} = +9,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

34) Sea la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ $\Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ/mol}$. Calcule para la síntesis del amoníaco, a 25°C , los valores de: a) el cambio de entropía de reacción $\Delta_r S^\circ(\text{sistema})$; b) el cambio de entropía de los alrededores del sistema $\Delta S^\circ(\text{alrededores})$; c) el cambio de entropía total del universo $\Delta S^\circ(\text{total})$; d) la energía de Gibbs de la reacción. Datos: $S^\circ(N_2) = 191,6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; $S^\circ(H_2) = 130,6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; $S^\circ(NH_3) = 192,5 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. [a] $\Delta_r S^\circ(\text{sistema}) = -198,4 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; b) $\Delta S^\circ(\text{alrededores}) = 311 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; c) $\Delta S^\circ(\text{total}) = 112,6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; d) $\Delta_r G^\circ(\text{sist}) = -32,88 \text{ kJ/mol}$]

Solución:



$$\Delta_r S^\circ = 2 \times S^\circ(NH_3) - 1 \times S^\circ(N_2) - 3 \times S^\circ(H_2)$$

$$\Delta_r S^\circ_{\text{sist}} = 2 \times \left(192,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) - 1 \times \left(191,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) - 3 \times \left(130,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) = -198,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\Delta_r G^\circ_{\text{sist}} = \Delta_r H^\circ_{\text{sist}} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{\text{sist}} = -92,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \times \left(-0,1984 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) = -32,88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < 0$$

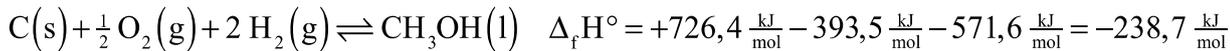
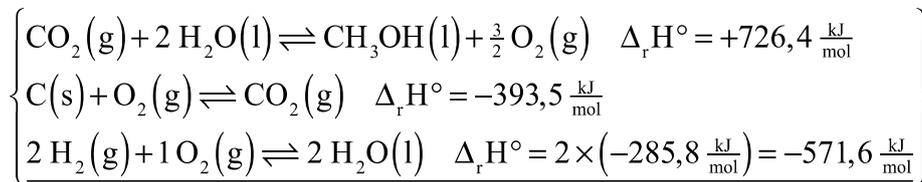
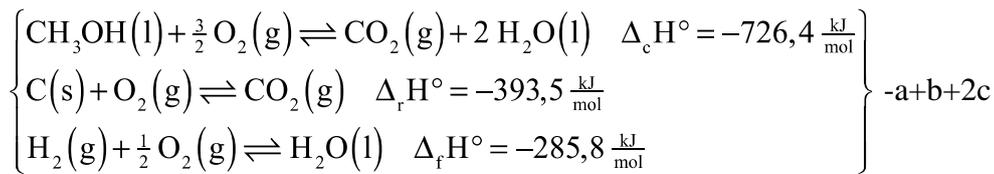
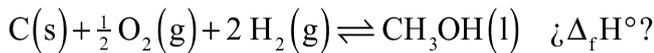
$$\Delta S^\circ_{\text{alre}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{alre}}}{T} = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{sist}}}{T} = \frac{92,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298 \text{ K}} = 0,311 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 311 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{tot}} = \Delta_r S^\circ_{\text{sist}} + \Delta S^\circ_{\text{alre}} = -198,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} + 311 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 112,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} > 0$$

35) Calcule la entalpía de formación y la energía interna de formación del metanol líquido. Datos: $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ y las tres reacciones: a) $CH_3OH(l) + 3 \cdot \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2 H_2O(l)$ $\Delta_c H^\circ[CH_3OH(l)] = -726,4 \text{ kJ/mol}$; b) $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $\Delta_f H^\circ[CO_2(g)] = -393,5 \text{ kJ/mol}$; c) $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$ $\Delta_f H^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$. [a] $\Delta_f H^\circ[CH_3OH(l)] = -238,7 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta_f U^\circ[CH_3OH(l)] = -232,506 \text{ kJ/mol}$]

Solución:

La entalpía de formación de un compuesto es el calor generado a presión constante en la formación de 1 mol del compuesto a partir de sus elementos en las condiciones estándar:

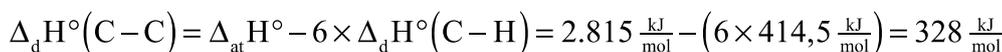
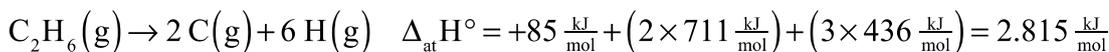
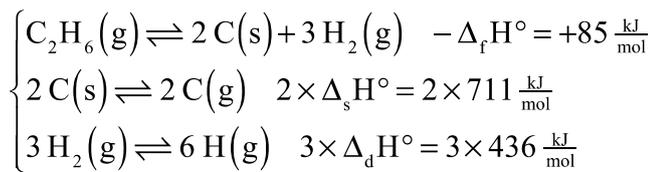
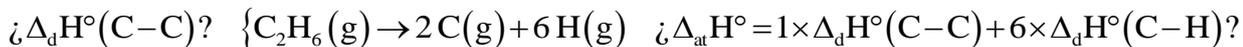


$$W'_{\text{por}} = p\Delta V_{(\text{g})} = \Delta v_{(\text{g})} RT = \left[0 - \left(\frac{1}{2} + 2 \right) \right] \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 298 \text{K} = -6,194 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f \text{U}^\circ = -238,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-6,194 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -232,506 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

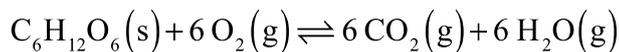
36) Calcule la entalpía del enlace químico C-C, $\Delta_d \text{H}^\circ(\text{C-C})$, en la molécula de etano. Toma como base la reacción: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{C}(\text{g}) + 6 \text{H}(\text{g})$. Datos de cuatro procesos: a) la entalpía de disociación del enlace C-H: $\Delta_d \text{H}^\circ(\text{C-H}) = 414,5 \text{ kJ/mol}$; b) la entalpía de formación del etano: $\Delta_f \text{H}^\circ[\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] = -85 \text{ kJ/mol}$; c) la entalpía de sublimación del carbono: $\Delta_s \text{H}^\circ[\text{C}(\text{s})] = +711 \text{ kJ/mol}$; d) la entalpía de disociación del hidrógeno: $\Delta_d \text{H}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = +436 \text{ kJ/mol}$. [328 kJ/mol]

Solución:



37) Sea la reacción a 373 K: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Calcule: a) la entalpía de la reacción; b) la energía interna de la reacción. Datos: $\Delta_f \text{H}^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = -1.274,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f \text{H}^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f \text{H}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -242 \text{ kJ/mol}$; $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. [a) $\Delta_r \text{H}^\circ = -2.538,5 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta_r \text{U}^\circ = -2.557,1 \text{ kJ/mol}$]

Solución:



$$\Delta_r H^\circ = 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 1 \times \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}))$$

$$\Delta_r H^\circ = 6 \times \left(-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 6 \times \left(-242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 1 \times \left(-1.274,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -2.538,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{\text{por}} = \Delta_r H^\circ - (p \times \Delta V)_{\text{gases}} = \Delta_r H^\circ - (\Delta v)_{\text{gases}} RT$$

$$\Delta_r U^\circ = -2.538,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (12 - 6) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 373 \text{K} = -2.557,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

38) La entalpía molar estándar de desnaturalización de una proteína es 512 kJ/mol y el cambio de entropía del mismo proceso es 1,60 kJ/(mol·K). Analiza el significado físico-químico de los signos de estas magnitudes y calcula la temperatura a la que la desnaturalización ocurre espontáneamente. [T > 320 K (47°C)]

Solución:

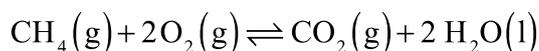
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ < 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = 512 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} > 0 \\ \Delta_r S^\circ = 1,60 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} > 0 \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} |\Delta_r H^\circ| - T \times |\Delta_r S^\circ| < 0 \\ |\Delta_r H^\circ| < T \times |\Delta_r S^\circ| \end{array} \right\} \quad T > \frac{|\Delta_r H^\circ|}{|\Delta_r S^\circ|} = \frac{512 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1,60 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} = 320 \text{K} (47^\circ\text{C})$$

39) Calcule: a) la entalpía de formación del etano; b) la cantidad de calor, a presión constante, que se libera en la combustión de 100 g de etano. Datos de tres procesos: a) $2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r H^\circ = -3.119,6 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$; c) $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$. Datos de pesos atómicos: Pa (C) = 12; (H) = 1.

40) En la combustión de 5 g de metano, CH_4 , llevada a cabo a presión de 1 bar y a 25°C, se desprenden 278 kJ. En estas condiciones determine: a) la entalpía de formación y de combustión del metano; b) el volumen de metano necesario para producir 1 m³ de CO_2 , medidos a 25°C y 1 bar. Datos: $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$; Pa(C) = 12; Pa(H) = 1; R = 0,08314 bar·L/(mol·K). [a) $\Delta_c H^\circ = -889,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ = -75 \text{ kJ/mol}$; b) 1 m³]

Solución:



$$Q_p = -\frac{278 \text{kJ}}{5 \text{g}} = -\frac{278 \text{kJ}}{5 \text{g}} \times \frac{16 \text{g}}{1 \text{mol}} = -889,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c H^\circ = Q_p = -889,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c H^\circ = \left[1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \right] - \left[1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) \right]$$

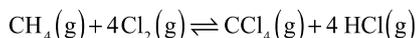
$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = \left[1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \right] - \Delta_c H^\circ$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = \left[1 \times \left(-393 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 2 \times \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] - \left(-889,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -75,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{CH}_4} = \Delta n_{\text{CO}_2} \\ -\frac{pV_{\text{CH}_4}}{RT} = \frac{pV_{\text{CO}_2}}{RT} \end{array} \right\} \quad V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CO}_2} = 1 \text{m}^3$$

41) Para la siguiente reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{g}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$. Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando: a) las entalpías de enlace; b) las entalpías de formación estándar. Datos: Entalpías de disociación de enlace en kJ/mol: $\Delta_{\text{d(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) = 415 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{d(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{Cl-Cl}) = 244 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{d(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{C-Cl}) = 330 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{d(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{H-Cl}) = 430 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -74,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ[\text{CCl}_4(\text{g})] = -106,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ/mol}$. [a) -404 kJ/mol; b) -400,3 kJ/mol]

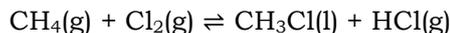
Solución:



$$\begin{cases} \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [4 \cdot \Delta_{\text{d(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) + 4 \cdot \Delta_{\text{d(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{Cl-Cl})] + [4 \cdot \Delta_{\text{f(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{C-Cl}) + 4 \cdot \Delta_{\text{f(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{H-Cl})] \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [4 \times 415 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 4 \times 244 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}] + [4 \times (-330 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 4 \times (-430 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = 2.636 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (-3.040 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -404 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [4 \cdot \Delta_{\text{f(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{C-Cl}) + 4 \cdot \Delta_{\text{f(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{H-Cl})] - [4 \cdot \Delta_{\text{f(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) + 4 \cdot \Delta_{\text{f(enlace)}}\text{H}^\circ(\text{Cl-Cl})] \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [4 \times (-330 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 4 \times (-430 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] - [4 \times (-415 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 4 \times (-244 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = -3.040 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-2.636 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -404 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [1 \cdot D_{\text{r}}\text{H}^\circ(\text{CCl}_4) + 4 \cdot D_{\text{r}}\text{H}^\circ(\text{HCl})] - [1 \cdot D_{\text{r}}\text{H}^\circ(\text{CH}_4)] \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [1 \times (-106,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 4 \times (-92,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] - [1 \times (-74,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = -475,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 74,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -400,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

42) Para la reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl}(\text{l}) + \text{HCl}(\text{g})$. a) Calcule la entalpía de reacción estándar a 25°C, a partir de las entalpías de enlace y de las entalpías de formación en las mismas condiciones de presión y temperatura. b) Sabiendo que el valor de ΔS° de la reacción es 11,1 J/(mol·K) y utilizando el valor de ΔH° de la reacción obtenido a partir de los valores de las entalpías de formación, calcule el valor de ΔG° a 25°C. Datos: $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -74,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ[\text{CH}_3\text{Cl}(\text{l})] = -82,0 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ/mol}$. Entalpías de disociación de enlace en kJ/mol: $\Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) = 414 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{Cl-Cl}) = 243 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{C-Cl}) = 339 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{H-Cl}) = 432 \text{ kJ/mol}$; [a) -114 kJ/mol y -99,4 kJ/mol; b) -102,7 kJ/mol]

Solución:

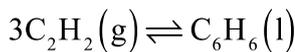


$$\begin{cases} \text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl}(\text{l}) + \text{HCl}(\text{g}) \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [4 \cdot \Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) + 1 \cdot \Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{Cl-Cl})] + [3 \cdot \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) + 1 \cdot \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ(\text{C-Cl}) + 1 \cdot \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ(\text{H-Cl})] \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [4 \cdot \Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) + 1 \cdot \Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{Cl-Cl})] + [-3 \cdot \Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{C-H}) - 1 \cdot \Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{C-Cl}) - 1 \cdot \Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ(\text{H-Cl})] \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [4 \times (414 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 1 \times (243 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] + [-3 \times (414 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 1 \times (339 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 1 \times (432 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = 1.899 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2.013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -114 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [1 \cdot \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}(\text{l})) + 1 \cdot \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{HCl}(\text{g}))] - [1 \cdot \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) + 1 \cdot \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{Cl}_2(\text{g}))] \\ \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = [1 \times (-82,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 1 \times (-92,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] - [1 \times (-74,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = -174,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 74,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -99,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$\Delta_{\text{r}}\text{G}^\circ = \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ - T \cdot \Delta_{\text{r}}\text{S}^\circ = -99,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \times 11,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -102,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

43) El benceno se obtiene a partir del acetileno según la reacción: $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$. Calcule en las condiciones estándar las siguientes magnitudes indicando su significado físico: a) la variación de entalpía y la variación de energía interna de la reacción; b) la entropía de la reacción y la energía de Gibbs. Datos: $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = +226,7 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 200,9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = +49,0 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 173,26 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. [a) -631,1 kJ/mol y -623,6 kJ/mol; b) -429,4 J/(mol·K) y -503,14 kJ/mol]

Solución:



$$\Delta_r H^\circ = 1 \times \Delta_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})] - 3 \times \Delta_f H^\circ[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r H^\circ = 1 \times \left(49,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 3 \times \left(226,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -631,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{\text{por}} = \Delta_r H^\circ - (p \times \Delta V)_{\text{gases}} = \Delta_r H^\circ - (\Delta v)_{\text{gases}} RT$$

$$\Delta_r U^\circ = -631,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (0 - 3) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K} = -623,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_r S^\circ = 1 \times S^\circ[\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})] - 3 \times S^\circ[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r S^\circ = 1 \times \left(173,26 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) - 3 \times \left(200,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) = -429,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -631,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \times \left(-0,4294 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) = -503,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Cuestiones teóricas de Termodinámica

1.- Dada reacción: $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ = 43 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 80 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. **a)** Justifique el signo positivo de la variación entropía. **b)** Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura ¿será espontánea la reacción a 27°C ?

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

3.- Indique, razonadamente, cómo variará la entropía en los siguientes procesos: **a)** Disolución de nitrato de potasio, KNO_3 , en agua. **b)** Solidificación del agua. **c)** Síntesis del amoníaco: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

4.- Justifique si es posible que: **a)** Una reacción endotérmica sea espontánea. **b)** Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante sean iguales en algún proceso químico.

5.- Justifique si en determinadas condiciones de temperatura puede ser espontánea una reacción química, la cual: **a)** Es exotérmica y en ella disminuye el desorden. **b)** Es endotérmica y en ella disminuye el desorden. **c)** $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$.

6.- Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: **a)** Toda reacción exotérmica es espontánea. **b)** En toda reacción química espontánea, la variación de entropía es positiva. **c)** En el cambio de estado $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se produce un aumento de entropía.

7.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad. **b)** La entropía disminuye en las reacciones exotérmicas. **c)** La energía libre de Gibbs es independiente del camino por el que transcurre la reacción.

8.- Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa. **b)** La velocidad de la reacción no depende de la temperatura. **c)** La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

9.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** La entalpía no es una función de estado. **b)** Si un sistema realiza un trabajo se produce un aumento de su energía interna. **c)** Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

10.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad. **b)** La entropía del sistema disminuye en las reacciones exotérmicas. **c)** El

calor de reacción a presión constante es igual a la diferencia entre la entalpía de los productos y de los reactivos.

11.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** La entalpía de formación estándar del mercurio líquido, a 25 °C, es cero. **b)** Todas las reacciones químicas en que $\Delta G < 0$ son muy rápidas. **c)** A -273 °C la entropía de una sustancia cristalina pura es cero.

12.- Dada la reacción $2 \text{H}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$, conteste de forma razonada: **a)** ¿Cuánto vale ΔH de la reacción si la energía de enlace H-H es 436 kJ/mol?. **b)** ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción?. **c)** ¿Cómo afecta la temperatura a la espontaneidad de la reacción?

13.- En una reacción endotérmica: **a)** Dibuja el diagrama entálpico de la reacción. **b)** ¿Cuál es mayor, la energía de activación directa o la inversa?. **c)** ¿Cómo afectará al diagrama anterior la adición de un catalizador?

14.- Para la reacción siguiente: $2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H < 0$. Razone: **a)** Si a una misma temperatura, el calor desprendido a volumen constante es mayor, menor o igual que el desprendido si la reacción tuviera lugar a presión constante. **b)** Si la entropía en la reacción anterior aumenta o disminuye. **c)** Si la reacción será espontánea a cualquier temperatura.

15.- a) La entalpía de formación del $\text{NH}_3(\text{g})$ a 298 K es $\Delta_f H^\circ = -46,11$ kJ/mol. Escriba la ecuación química a la que se refiere este valor. **b)** ¿Cuál es la variación de energía interna (ΔU) de un sistema si absorbe un calor de 67 J y realiza un trabajo de 67 J?. Razone la respuesta. **c)** ¿Puede una reacción exotérmica no ser espontánea?. Razone la respuesta.

16.- Sin efectuar cálculo alguno justifique, para cada uno de los siguientes procesos, si será siempre espontáneo, si no lo será nunca o si lo será dependiendo de la temperatura: **a)** $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$; **b)** $2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$; **c)** $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H^\circ < 0$.

17.- a) Razone si las reacciones con valores positivos de ΔS° siempre son espontáneas a alta temperatura. **b)** La siguiente reacción (sin ajustar) es exotérmica: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Justifique si a presión constante se desprende más, igual o menos calor que a volumen constante. **c)** Razone si en un proceso exotérmico la entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.