

Ejercicios resueltos de termodinámica

Para empezar como es un tema denso, haremos un esquema del tipo de problemas q deberíamos saber hacer:

1. Primera Ley de la Termodinámica

$$\Delta U = Q - W$$

Tipo de ejercicios:

- Calor transferido y trabajo realizado $\rightarrow$ calcular ΔU
- Trabajo de expansión a presión constante: $W = P \Delta V$
- Procesos a volumen constante ($W=0$)
- Procesos isotérmicos ($\Delta U=0$)

Conceptos que deben manejar:

- Signos de Q y W
- Diferencia entre calor y trabajo
- Interpretación de procesos: adiabático, isobárico, isocórico, isotérmico

2. Entalpía (H)

- Relación con calor a **presión constante**: $\Delta H = Q_P$
- Ejercicios típicos:
 - Reacciones químicas $\rightarrow$ calcular ΔH usando entalpías de formación
 - Exotérmico vs endotérmico
 - Combustión de sustancias

3. Entropía (S) y espontaneidad

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

Tipo de ejercicios:

- Predecir **signo de ΔS** : aumento o disminución de desorden (gas, sólido, líquido)
- Predecir **espontaneidad** según ΔH y ΔS (y si depende de T)
- Calcular ΔG y decidir si un proceso es espontáneo
- **Reglas rápidas para ΔS** :
 - Sólido $\rightarrow$ gas: $\Delta S > 0$
 - Gas $\rightarrow$ sólido: $\Delta S < 0$
 - Disoluciones: aumento de desorden $\rightarrow \Delta S > 0$

4. Calorimetría

- Relacionar $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ y cambios de fase $Q = mL$
- Ejercicios típicos:
 - Mezcla de agua y hielo $\rightarrow$ temperatura de equilibrio
 - Fundir hielo, vaporizar agua $\rightarrow$ calor necesario
 - Mezclas de sustancias $\rightarrow$ balance de calor
- Conceptos que conviene reforzar:
 - Calor específico, calor latente
 - Conservación de la energía (calor cedido = calor absorbido)

5. Cambios de fase y diagramas

- Evaporación, fusión, sublimación
- Calcular calor necesario para cambios de fase
- Comprender gráficas P-T y T vs Q

6. Ejercicios recomendados

Para que los alumnos **aprueben EBAU**, conviene hacer ejercicios como:

1. Calcular ΔU de sistemas con Q y W conocidos
1. Predecir signo de ΔS y espontaneidad en reacciones químicas simples
3. Determinar temperatura final en mezclas de agua y hielo
4. Calcular calor necesario para fundir hielo o vaporizar agua
5. Interpretar si un proceso es exotérmico/endotérmico y su efecto en ΔG
6. Trabajo de expansión de gases ideales
7. Calcular ΔH de reacciones a partir de entalpías de formación
8. Procesos a presión/volumen constante y su efecto en ΔU

1. Primer principio de la termodinámica $\Delta U = Q - W$

1.- Un sistema realiza un trabajo de 150 J sobre el entorno y absorbe 80 J de calor. Halla la variación de energía interna del sistema. (7.R1) Sol: -70 J

$$\Delta U = 80 - 150 = -70$$

2.- Calcula la variación de energía interna de un sistema que cede 24 J en forma de calor y realiza sobre el entorno un trabajo de 60 J. (7.1) Sol: -84 J

$$\Delta U = -24 - 60 = -84$$

3.- Un sistema absorbe una cantidad de calor de 500 calorías y a continuación realiza un trabajo de 3 kJ. ¿Cuánto ha variado su energía interna? (Mc-3.R2) Sol: -910 J

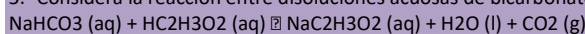
$$Q = 500 \text{ cal} = 500 \cdot 4,18 = 2090 \quad \Delta U = 2090 - 3000 = -910 \text{ J}$$

4.- Calcula: a) La variación de energía interna de un gas que cede 45 J de calor y sobre el que se realiza un trabajo de 32 J. b) El calor que intercambia un sistema con el entorno cuando dicho sistema realiza un trabajo de 62 J y su energía interna aumenta en 84 J. (7.9) Sol: -13 J; 146 J

$$\text{A) } \Delta U = -45 - (-32) = -13$$

$$\text{B) } Q = \Delta U + W = 84 + 62 = 146$$

5.- Considera la reacción entre disoluciones acuosas de bicarbonato de sodio, NaHCO_3 y ácido acético, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$:



Si esta reacción ocurre a la presión constante de 1 atm, calcula el trabajo que hace el sistema para empujar a la atmósfera cuando un mol de NaHCO_3 reacciona a la temperatura de 25 °C. Dato cambio de unidades: $1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 101,3 \text{ J}$ (7.13) Sol: -2475 J

$$W = -P\Delta V = -1 \cdot 24,4 \cdot 101,3 = -2475 \text{ J}$$

6.- Determina la variación de energía interna que sufre un sistema cuando:

a) Realiza un trabajo de 400 J.

b) Cede 50 calorías al entorno.

c) Absorbe 300 J del entorno.

d) Se comprime 80 cm³ a una presión constante de 1,2 atm.

e) Cede 200 calorías al entorno y se realiza un trabajo de 1200 J sobre el sistema.

Dato cambio de unidades: $1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 101,3 \text{ J}$ (Mc-3.5) Sol: -400 J; -209 J; 300 J; 9,72 J; 364 J

$$\text{A) } \Delta U = 0 - 400$$

$$\text{B) } \Delta U = -209 - 0 = -209$$

$$\text{C) } \Delta U = 300 - 0 = 300$$

$$\text{D) } W = -P\Delta V = -1,2 \cdot 0,08 \cdot 101,3 = -9,72$$

¿Aumenta o disminuye la energía interna de un sistema que recibe una cantidad de calor igual a 43 kJ expande, realizando un trabajo de 18 kJ?

$$\Delta U = Q - W = 43 \text{ kJ} - 18 \text{ kJ} = 25 \text{ kJ} \quad \text{LA energía intenta aumentar 25 kJ}$$

29. Un sistema está compuesto por 3 kg de agua 80 °C. Sobre él se realiza un trabajo de 25 kJ agitándolo con una rueda de paletas, al mismo tiempo se le extraen 15 kcal de calor. ¿Cuál es la variación de la energía interna del sistema?

Solución: $\Delta U = -37,7 \text{ kJ}$

Primero, convertir kcal a kJ: $15 \text{ kcal} \cdot 4,184 = 62,76 \text{ kJ}$

Como el calor se extrae, $Q = -62,76 \text{ kJ}$

Si tomamos W como trabajo realizado sobre el sistema: $\Delta U = Q + W = -62,76 + 25 = -37,76 \text{ kJ}$

30. Se calientan $5,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de agua de 17,3 °C a 38,7 °C ¿Cuál ha sido la variación de su energía interna, si el volumen permanece constante?

Solución: $\Delta U = 46 \text{ 515 J}$

Volumen constante $\rightarrow W = 0 \quad \Delta U = Q = m \cdot c \cdot \Delta T$

Densidad del agua: $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3 \quad m = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 = 0,52 \text{ kg}$

$c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J/kg}^\circ\text{C} \quad \Delta T = 38,7 - 17,3 = 21,4^\circ\text{C} \quad \Delta U = 0,52 \cdot 4186 \cdot 21,4 \approx 46,515 \text{ J}$

31. Una oblea de silicio de 5 g de la celda de un panel solar, expuesta al sol, aumenta su temperatura desde 20 °C hasta 110 °C a la presión atmosférica. Si se desprecian los efectos de dilatación, ¿qué tipo de proceso tiene lugar? ¿Cuál es la variación, en julios, de la energía interna? Datos: calor específico del silicio = $0,168 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Solución: $\Delta U = 75,6 \text{ cal} = 316,3 \text{ J}$

$$\Delta U = m \cdot c \cdot \Delta T = 5 \cdot 0,168 \cdot 90 = 75,6 \text{ cal}$$

32. Calcula la variación de energía interna del sistema en los siguientes casos:

a) Se suministran 5000 cal al sistema, y este realiza un trabajo de 32 340 J.

b) Se disminuye la temperatura de 1,5 kg de agua líquida desde 20 °C hasta 4 °C.

Solución: a) $\Delta U = -11 \text{ 420 J}$; b) $\Delta U = -100 \text{ 416 J}$;

a) Convertir 5000 cal a J: $5000 \cdot 4,184 = 20,920 \text{ J}$

$$\Delta U = Q - W = 20,920 - 32,340 = -11,420 \text{ J}$$

$$\text{b) } \Delta U = m \cdot c \cdot \Delta T = 1,5 \cdot 4186 \cdot (4 - 20) \quad \Delta U = 1,5 \cdot 4186 \cdot (-16) \approx -100,416 \text{ J}$$

Razona por qué se dice que el primer principio de la termodinámica es una manera de expresar el principio de conservación de la energía.

El principio de conservación de la energía dice que la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma. El primer principio de la termodinámica establece que, cuando un sistema sufre una transformación, la suma del calor y el trabajo que intercambia con el entorno, coincide con la variación de energía interna del sistema.

Así pues, la energía puede pasar de un sistema a otro e incluso cambiar de forma, pero su valor global permanece constante.

Justifica por qué cuando un sistema formado por gases experimenta una transformación isotérmica, no varía su energía interna.

La energía interna de un sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas que forman el sistema, $U = E_c + E_p$.

La energía cinética de las partículas está relacionada con su velocidad, y la velocidad es proporcional a la temperatura. Por eso la energía cinética es proporcional a la temperatura absoluta E_c, T .

Las partículas de un gas ideal están libres. No existe, por tanto, ninguna energía relacionada con la posición de unas partículas respecto a otras, es decir, no existe energía potencial, $E_p = 0$.

Podemos decir que, para un gas ideal, su energía interna coincide con la energía cinética de sus partículas. Y esta energía interna es proporcional a la temperatura. $U = E_c = E_p$; $U \propto T$

Si un gas experimenta una transformación isotérmica (a temperatura constante) y, en consecuencia, su energía interna permanece constante.

Demuestra que se puede conocer la variación de energía interna de un proceso midiendo el calor que intercambia con el entorno cuando se realiza a volumen constante.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, cuando un sistema experimenta una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor que intercambia con el sistema, Q_v , y el trabajo de expansión.

En un proceso a volumen constante, el trabajo de expansión es nulo, por tanto: $\Delta U = Q_v + 0 = Q_v$

En un proceso, un sistema recibe 300 J de calor y realiza un trabajo de expansión de 200 J. ¿Qué cambio experimenta su energía interna?

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna puede obtenerse como: $\Delta U = Q + W$

- El calor que recibe el sistema del entorno se considera positivo.
- El trabajo que realiza el sistema sobre el entorno se considera negativo.

Podemos calcular esta variación de energía interna como:

$$\Delta U = 300 \text{ J} - 200 \text{ J} = 100 \text{ J}$$

En un proceso, un sistema realiza un trabajo de expansión de 200 J y su energía interna disminuye en 500 J. ¿Ha recibido o ha cedido calor? ¿En qué cantidad?

El primer principio de la termodinámica establece: $\Delta U = Q + W$

De acuerdo con el criterio de signos:

- Si la energía interna disminuye, $\Delta U < 0$.
 - El trabajo que realiza el sistema sobre el entorno se considera negativo. Pues el sistema pierde esa energía. 5
- Termodinámica química
- $-500 \text{ J} = Q - 200 \text{ J} \Rightarrow -300 \text{ J}$

Calcula la variación de energía interna que experimenta 1 mol de agua en fase gas, a 100 °C cuando se convierte en agua líquida a la misma temperatura. Durante todo el proceso, la presión ha sido de 1 atm. Supón que el vapor de agua se comporta como un gas ideal.

Datos: $L_{\text{vap, agua}} = 2248,8 \text{ kJ/kg}$; $d_{\text{agua, líquida}} = 1 \text{ kg/L}$.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna puede obtenerse como:

$$\Delta U = Q + W$$

Dado que el sistema cede calor al entorno (las partículas de agua pierden movilidad, pasan de estado gaseoso a estado líquido), este será de signo negativo.

$$Q = m \cdot (-L_{\text{vap}})$$

Determinamos la masa de 1 mol de agua como:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1,008 \cdot 2 + 16,00 = 18,02 \text{ g/mol}$$

Sustituimos los valores, en las unidades adecuadas, para calcular el valor del calor desprendido:

$$Q = 18,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \left(-2248,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = -40,514 \text{ kJ}$$

Calculamos el trabajo de expansión a presión constante mediante la expresión:

$$W = -p \cdot (V_f - V_i)$$

Necesitaremos conocer los valores del volumen inicial y final. En el estado final tenemos un mol de agua líquida.

Calculamos su volumen con el dato de la densidad:

$$V_f = 1 \text{ mol de agua} \cdot \frac{18,02 \text{ g}}{1 \text{ mol de agua}} \cdot 1 \frac{\text{mL}}{\text{g}} = 18,02 \text{ mL} = 18,02 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 1,802 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Inicialmente el agua está en fase gas. El enunciado indica que se comporta como gas ideal. Calculamos el volumen que ocupa utilizando la ecuación de estado de los gases ideales. Para este caso:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_i = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (100 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 30,586 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 3,059 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

Calcular el trabajo de expansión, sustituyendo los valores de las magnitudes:

$$W = -1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (1,802 \cdot 10^{-5} - 3,059 \cdot 10^{-2}) \text{ m}^3 = 3,097 \cdot 10^3 \text{ J} = 3,097 \text{ kJ}$$

El trabajo es positivo porque tiene lugar una compresión. Calculamos la variación de energía interna:

$$\Delta U = Q + W = -40,514 \text{ kJ} + 3,097 \text{ kJ} = -37,417 \text{ kJ} \approx -37,4 \text{ kJ}$$

En este proceso disminuye la energía interna del sistema.

Razona por qué la entalpía es una función de estado y se mide en unidades de energía.

La función entalpía, H, se define como la suma de otras funciones: $H = U + p \cdot V$

La energía interna, U, la presión, p, y el volumen, V, son funciones de estado. Por tanto, H también lo es.

Dimensionalmente, el producto de p. V y U tienen unidades de energía, por tanto, H también se mide en unidades de energía.

Como consecuencia, cuando un sistema experimenta una transformación, su variación de entalpía depende solo del estado inicial y final, y no de cómo se realice la transformación.

Demuestra que se puede conocer la variación de entalpía de un proceso midiendo el calor que intercambia con el entorno cuando se realiza a presión constante.

El primer principio de la termodinámica indica que cuando un sistema sufre una transformación, la variación de su energía interna coincide con la suma del calor que intercambia con el entorno y el trabajo que realiza. $\Delta U = Q + W$

Si la expansión se realiza a presión constante, el trabajo viene dado por la expresión:

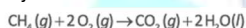
$$\text{Por tanto: } W = -p(V_1 - V_2) \quad U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$$

Despejamos Qp y reordenamos la expresión: $Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$

Por definición: $H = U + p \cdot V$. Por tanto: $Q = H_2 - H_1 = \Delta H$.

El metano, CH₄, es el componente más abundante en el gas natural. Cuando se quema con suficiente cantidad de oxígeno se convierte en CO₂ (g) y H₂O (l), liberando 55,7 MJ por cada kilogramo. Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso.

Escribimos la ecuación química ajustada:



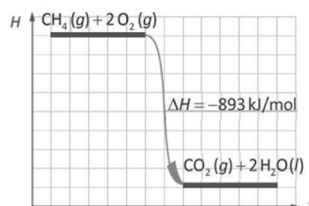
Determinamos la masa molar M del metano para elaborar el factor de conversión que nos permita conocer la variación de entalpía del proceso en kJ/mol. El signo será negativo puesto que en la combustión se libera calor.

$$M(\text{CH}_4) = 12,00 + 1,008 \cdot 4 = 16,03 \text{ g/mol}$$

Teniendo en cuenta que $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ y que $1 \text{ MJ} = 10^6 \text{ J}$:

$$\frac{55,7 \cdot 10^6 \text{ J}}{10^3 \text{ g de CH}_4} \cdot \frac{16,03 \text{ g de CH}_4}{1 \text{ mol}} = 892,98 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = 893 \text{ kJ/mol}$$

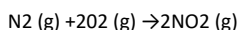
Ecuación termoquímica:



El dióxido de nitrógeno, NO₂, es un gas que se obtiene cuando se calienta una mezcla de gases N₂ y O₂ a elevada temperatura.

Para que se produzca la reacción hay que aportar 33,2 kJ por cada mol de NO₂ que se quiera obtener.

Escribe la ecuación termoquímica y dibuja el diagrama entálpico de este proceso. Escribimos la ecuación química ajustada:

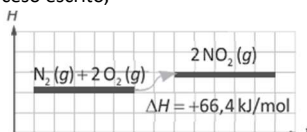


Dado que hay que aportar calor para que se produzca la reacción, la variación de entalpía será positiva.

Los coeficientes estequiométricos que se han utilizado para escribir la ecuación muestran que se forman 2 moles de NO₂. La variación de entalpía es una magnitud extensiva, para el proceso escrito,

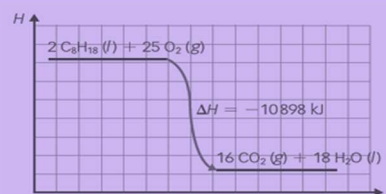
$$\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot 33,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = +66,4 \text{ kJ}$$

La ecuación termoquímica es, pues:



El isooctano, C₈H₁₈, es el componente fundamental de la gasolina. Arde, por acción del oxígeno del aire, en un proceso que se puede representar por el siguiente diagrama entálpico:

- ¿Es un proceso exotérmico o endotérmico?
- Escribe su ecuación termoquímica.
- ¿Qué cantidad de energía se obtiene cada vez que se quema 1 kg de gasolina?
- ¿Cuántos litros de CO₂, medidos a la presión de 1 atm y a 25 °C, se vierten a la atmósfera cada vez que se quema 1 kg de gasolina?



- a) Se trata de un proceso exotérmico, ya que la variación de entalpía es negativa, $\Delta H < 0$.
- b) $2 \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 16 \text{CO}_2(\text{g}) + 18 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -10\,898 \text{ kJ}$.
- c) La ecuación termoquímica escrita permite conocer la energía que se desprende cada vez que se queman 2 mol de isotano. Calculamos la masa molar de esta sustancia para poder establecer el factor de conversión que nos permita conocer la energía que se obtiene cada vez que se quema 1 kg de gasolina (isotano).

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 12,00 \cdot 8 + 1,008 \cdot 18 = 114,144 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ kg de C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_8\text{H}_{18}}{0,114144 \text{ kg de C}_8\text{H}_{18}} \cdot \left(\frac{-10898 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de C}_8\text{H}_{18}} \right) = -4,7737 \cdot 10^4 \text{ kJ} \approx -47700 \text{ kJ}$$

- d) La ecuación termoquímica indica que se forman 16 moles de CO_2 por cada 2 moles de C_8H_{18} que se queman. La masa molar del C_8H_{18} permite conocer la cantidad, en mol, que hay en una masa de 1 kg de gasolina y la estequiometría, los moles de CO_2 que se obtienen.

$$n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{1000 \text{ g}}{114,144 \text{ g/mol de C}_8\text{H}_{18}} = 8,761 \text{ mol de C}_8\text{H}_{18}$$

$$8,761 \text{ mol de C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{16 \text{ mol de CO}_2}{2 \text{ mol de C}_8\text{H}_{18}} = 70,087 \text{ mol de CO}_2$$

La ecuación de estado de los gases ideales permite calcular el volumen que ocupa el CO_2 en las condiciones que se especifican en el enunciado:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{70,087 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (25 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1712,6 \text{ L} \approx 1710 \text{ L}$$

La entalpía de combustión de una sustancia es la cantidad de energía que desprende cuando se quema 1 mol de la misma para obtener $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La entalpía de combustión del gas propano, C_3H_8 , es $-2219,2 \text{ kJ/mol}$. Calcula la cantidad de calor que se puede obtener cuando se quema una bombona con 11 kg de este gas.

Escribimos la ecuación termoquímica que se cita. Ajustamos el proceso para que se queme 1 mol de propano:



La masa molar del propano nos permitirá conocer los moles que hay en los 11 kg de gas de la bombona ($11 \text{ kg} = 11 \cdot 10^3 \text{ g}$). Luego, utilizaremos el factor de conversión que deriva de la estequiometría de la ecuación termoquímica para hacer el cálculo de la energía que se puede obtener:

$$M(\text{C}_3\text{H}_8) = 12,00 \cdot 3 + 1,008 \cdot 8 = 44,064 \text{ g/mol}$$

$$\left(-2219,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44,064 \text{ g}} \cdot 11 \cdot 10^3 \text{ g} = -553994 \text{ kJ} \approx -554 \text{ MJ}$$

Tomando como base el ejemplo resuelto 3 y las actividades 17 y 18, diseña una experiencia que te permita comprobar que se cumple la ley de Hess.

Para comprobar la ley de Hess, debemos conseguir un mismo proceso de dos maneras diferentes.

En la actividad 18 se mide el calor desprendido cuando 2 g de $\text{NaOH}(\text{s})$ se añaden a 100 mL de $\text{HCl}(\text{aq})$ 0,5 M. En este proceso, el hidróxido de sodio primero se disuelve en agua, $\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq})$, y luego se neutraliza, $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Intervienen 0,05 mol de NaOH y de HCl .

En la actividad 17 se mide el calor desprendido cuando 2 g de hidróxido de sodio se disuelven en agua, $\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq})$.

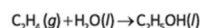
En el ejemplo resuelto 3 se mide el calor que se desprende cuando 100 mL de NaOH 0,5 M se mezclan con 50 mL de HCl 1 M. En el proceso se produce la neutralización de ambas sustancias iniciado cuando las dos sustancias ya estaban disueltas. Intervienen 0,5 mol de NaOH y HCl .

El proceso descrito en la actividad 18 es equivalente a sumar los dos procesos descritos en la actividad 17 y en el ejemplo resuelto 3.

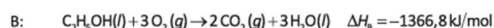
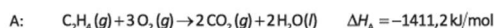
De acuerdo con la ley de Hess, la variación de entalpía del proceso descrito en la actividad 18 debe coincidir con la suma de la variación de entalpía de los otros dos. En este caso, también se puede hacer la comprobación sumando directamente los calores liberados en cada proceso, puesto que en todos los casos interviene la misma cantidad en mol de las sustancias.

Uno de los métodos que permiten obtener etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, en el laboratorio consiste en hacer reaccionar el gas eteno, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, con agua. Calcula la variación de entalpía de esta reacción sabiendo que la entalpía de combustión del eteno es $-1411,2 \text{ kJ/mol}$ y la del etanol es $-1366,8 \text{ kJ/mol}$.

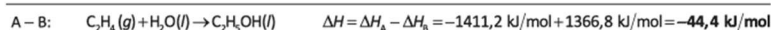
La ecuación de la reacción cuya entalpía queremos determinar es:



Y las ecuaciones de combustión de eteno y etanol son:

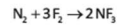


Haciendo uso de la ley de Hess, combinaremos las ecuaciones A y B hasta obtener la que buscamos. Los coeficientes estequiométricos de C_2H_4 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en los procesos A y B coinciden con los que aparecen en el proceso final, pero $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aparece como producto, por ello tendremos que invertir la ecuación termoquímica B, incluyendo su ΔH_B .



A temperatura ambiente, el trifluoruro de nitrógeno es un gas muy tóxico. Se utiliza para trabajos de microelectrónica. Calcula la entalpía de formación del trifluoruro de nitrógeno a partir de las entalpías de enlace que se citan. Datos de entalpías medias de enlace: $H^\circ[\text{F-F}] = 158 \text{ kJ/mol}$, $H^\circ[\text{N-N}] = 944 \text{ kJ/mol}$, $H^\circ[\text{N-F}] = 283 \text{ kJ/mol}$.

Escribimos la ecuación química ajustada del proceso:



Desde el punto de vista de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces nuevos}}$$

Analizamos los enlaces que se rompen y los que se forman en el proceso:

N_2	3 F_2	$\rightarrow$	2 NF_3
$\text{N} \equiv \text{N}$	$3 (\text{F}-\text{F})$		$2 (3 \text{ N}-\text{F})$

En el proceso se rompen: un enlace triple ($\text{N} \equiv \text{N}$) en el N_2 , tres enlaces simples ($\text{F}-\text{F}$) en el F_2 . Se forman seis enlaces simples ($\text{N}-\text{F}$) en el NF_3 .

$$\Delta H_{\text{reac}} = [H^\circ (\text{N} \equiv \text{N}) + 3 \cdot H^\circ (\text{F}-\text{F})] - 6 \cdot H^\circ (\text{N}-\text{F})$$

Sustituimos las entalpías de enlace a partir de los datos del enunciado:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \left[1 \text{ mol} \cdot 944 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3 \text{ mol} \cdot 158 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - 6 \text{ mol} \cdot 283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -280 \text{ kJ}$$

La reacción que hemos usado produce 2 mol de trifluoruro de nitrógeno. Queremos conocer la entalpía de formación del trifluoruro de nitrógeno referida a un solo mol:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}}{n} = \frac{-280 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -140 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El valor teórico es $-131,1 \text{ kJ}$.



2.-Entalpia

Concepto de entalpia

7.- Un sistema experimenta una transformación durante la cual se ceden al entorno 140 kJ mediante calor, manteniéndose constante la presión. Calcula la variación de entalpía del sistema. ΔH (7.R2)

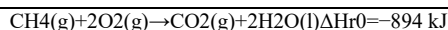
$$\Delta H = Q_p = -140 \text{ kJ}$$

8.- Durante un proceso a presión constante, un sistema absorbe, mediante calor, 126 kJ. Calcula la variación de entalpía del sistema en dicho proceso. (7.2)

$$\Delta H = Q_p = 126 \text{ kJ}$$

Entalpia reacción

9.- Interpreta la ecuación termoquímica: (7.R3) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_r^\circ = -894 \text{ kJ}$



- El signo **negativo** indica que la reacción **libera energía** al entorno → es **exotérmica**.
- Por tanto, **por cada mol de CH_4 que se quema, se liberan 894 kJ de energía**.
- La ecuación muestra **combustión del metano** a presión y temperatura estándar.

10.- Razona si la síntesis del amoníaco, a partir de sus elementos, es un proceso endotérmico o exotérmico, teniendo en cuenta la siguiente ecuación termoquímica. (7.3) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H_r^\circ = -92,2 \text{ kJ}$



- ΔH es **negativo** → **exotérmica**.
- Por tanto, la síntesis de amoníaco **libera calor y no necesita aporte de energía** externo.

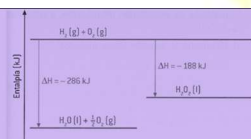
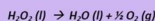
11.- Señala cuáles de las siguientes reacciones son endotérmicas:

- a) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -57,8 \text{ kcal}$
 b) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g})$ $\Delta H = 21,6 \text{ kcal}$
 c) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 8,1 \text{ kcal} \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$
 d) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + 11 \text{ kcal}$
 e) $\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + 11 \text{ kcal}$ (7.11)

- a) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -57,8 \text{ kcal} \rightarrow$ **exotérmica**
 b) $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$ $\Delta H = 21,6 \text{ kcal} \rightarrow$ **endotérmica** ✓
 c) $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 + 8,1 \text{ kcal} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \Delta H > 0 \rightarrow$ **endotérmica** ✓
 d) $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 11 \text{ kcal} \rightarrow \Delta H$ negativo para la reacción estándar, pero si la ecuación **dice que se libera 11 kcal**, entonces **exotérmica**
 e) $\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ $\Delta H = 11 \text{ kcal} \rightarrow \Delta H > 0 \rightarrow$ **endotérmica** ✓

12.- Utilizando el diagrama de entalpía siguiente:

Calcula el calor desprendido cuando el peróxido de hidrógeno se descompone, a presión constante, en agua y oxígeno según la ecuación: (7.10)



ASSO

13.- Un mol de carbonilo de níquel gaseoso, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, se descompone al calentarlo dando níquel y monóxido de carbono, absorbiéndose 160,7 kJ en forma de calor.

- a) Escribe una ecuación termoquímica para esta reacción.
 b) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica?
 c) Calcula cuántos gramos de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se descomponen cuando el calor absorbido es de 10 kJ.
 (7.12) Sol: 10,62 g

A) $\Delta H = +160,7 \text{ kJ/mol}$ ENDOTERMICA

B) **Endotérmica**, porque **absorbe calor** del entorno.

1. Calcular los moles de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ descompuestos:

$$n = \frac{Q}{\Delta H_{\text{mol}}} = \frac{10 \text{ kJ}}{160,7 \text{ kJ/mol}} \approx 0,0622 \text{ mol}$$

2. Masa molar de $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

$$M = 58,69 + 4 \cdot 28,01 \approx 170,73 \text{ g/mol}$$

3. Masa descompuesta:

$$m = n \cdot M = 0,0622 \cdot 170,73 \approx 10,62 \text{ g}$$

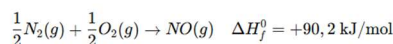
C)

Entalpia de formación

14.- ¿Qué significado tiene el dato $\Delta H_f^\circ \text{NO}(\text{g}) = 90,2 \text{ kJ/mol}$? Escribe la ecuación termoquímica correspondiente. (7.14)

- ΔH_f° es la entalpía estándar de formación.
- Indica la cantidad de **energía absorbida o liberada** al formar 1 mol de $\text{NO}(\text{g})$ a partir de sus elementos en su estado estándar.
- Como $\Delta H_f^\circ = +90,2 \text{ kJ/mol}$ → se **absorbe energía**, la reacción es **endotérmica**.

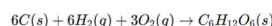
Ecuación termoquímica de formación:



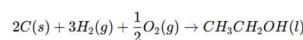
15.- Escribe la ecuación correspondiente a la reacción de formación de las siguientes sustancias:

- a) Glucosa (s) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
 b) Etanol (l) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$
 c) Ácido etanoico (l) $\text{CH}_3\text{-COOH}$
 d) Nitrato de zinc (Trioxonitrato V de zinc) (s): $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Mc-3.11)

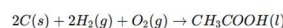
a) Glucosa (s) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$



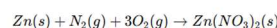
b) Etanol (l) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



c) Ácido etanoico (l) CH_3COOH



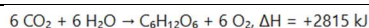
d) Nitrato de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (s)



16.- Dadas las entalpías estándar de formación: $\Delta H_f^\circ \text{CO(g)} = -110,5 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$, halla ΔH_r°, para la ecuación: $\text{CO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$ (7.R4) Sol: -283 kJ	Datos: $\Delta H_f^\circ \text{CO(g)} = -110,5 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$ Fórmula de reacción a partir de entalpías de formación: $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{reactivos}$ Cálculo: $\Delta H_r^\circ = [-393,5] - [-110,5 + 0] = -393,5 + 110,5 = -283 \text{ kJ}$
17.- Utilizando los datos $\Delta H_f^\circ \text{PCl}_3 (\text{l}) = -317,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{PCl}_5 (\text{s}) = -454,8 \text{ kJ/mol}$; calcula ΔH_r° para la reacción: $\text{PCl}_3 (\text{l}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5 (\text{s})$ (7.4) Sol: -137,1 kJ	Datos: $\Delta H_f^\circ \text{PCl}_3(\text{l}) = -317,7 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_f^\circ \text{PCl}_5(\text{s}) = -454,8 \text{ kJ/mol}$ Cálculo: $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{producto}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$ $\Delta H_r^\circ = [-454,8] - [-317,7 + 0] = -454,8 + 317,7 = -137,1 \text{ kJ}$
18.- Calcula la variación de entalpía estándar de las reacciones siguientes: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$ $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ Datos: $\Delta H_f^\circ \text{SO}_2 (\text{g}) = -296,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{SO}_3 (\text{g}) = -395,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{NO}_2 (\text{g}) = 33,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) = 9,2 \text{ kJ/mol}$ (7.20)	a) $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$ Fórmula: $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$ $\Delta H_r^\circ = [2(-395,6)] - [2(-296,8) + 0] = -791,2 + 593,6 = -197,6 \text{ kJ}$ b) $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ $\Delta H_r^\circ = [2(33,2)] - [9,2] = 66,4 - 9,2 = 57,2 \text{ kJ}$
19.- Halla en condiciones estándar, la entalpía de la reacción: $\text{Zn (s)} + 2 \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2 (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g})$ Datos: $\Delta H_f^\circ \text{HCl(aq)} = -167,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{ZnCl}_2 (\text{s}) = -415,9 \text{ kJ/mol}$ (Mc-3.R6) Sol: -81,5 kJ	$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$ $\Delta H_r^\circ = [-415,9 + 0] - [2(-167,2) + 0] = -415,9 + 334,4 = -81,5 \text{ kJ}$
20.- Considera la reacción: $2 \text{Ag}_2\text{O (s)} \rightarrow 4 \text{Ag (s)} + \text{O}_2 (\text{g})$ Calcula el calor desprendido o absorbido (especificar) cuando se descomponen 4,62 g de Ag_2O a 25°C. Dato: Entalpía estándar de formación de $\text{Ag}_2\text{O (s)}$ = -30,6 kJ/mol Dato: M (Ag) = 107,9 g/mol; M (O) = 16 g/mol (7.15) Sol: 0,61 kJ.	$\Delta H_f^\circ \text{Ag}_2\text{O(s)} = -30,6 \text{ kJ/mol}$ $M(\text{Ag}_2\text{O}) = 2 \cdot 107,9 + 16 = 231,8 \text{ g/mol}$ Reacción: $2 \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Ag} + \text{O}_2$ $\text{mol Ag}_2\text{O} = \frac{4,62}{231,8} = 0,01994 \text{ mol}$ $\Delta H = 0,01994 \cdot 30,6 \text{ kJ} = 0,61 \text{ kJ}$
21.- Algunos cocineros suelen tener a mano bicarbonato de sodio para cuando se les quema el aceite. Al echar esta sustancia sobre el fuego, sofoca las llamas y, además, se descompone dando dióxido de carbono, que contribuye también a sofocar las llamas. La ecuación de la descomposición del bicarbonato de sodio es: $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CO}_2 (\text{g})$ Calcula cuánto calor se absorbe en la descomposición de 100 g de bicarbonato de sodio. Datos: Entalpías estándar de formación: $\Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) = -1131 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{NaHCO}_3 (\text{s}) = -947,7 \text{ kJ/mol}$ (7.16) Sol: 50,6 kJ	$2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ Cálculo: $\Delta H_r^\circ = [(-1131) + (-285,9) + (-393,5)] - 2(-947,7) = (-1810,4) - (-1895,4) = +85,0 \text{ kJ por 2 moles}$ Masa molar $\text{NaHCO}_3 = 84 \text{ g/mol} \rightarrow 2 \text{ moles} = 168 \text{ g}$ $Q = 85 \cdot \frac{100}{168} = 50,6 \text{ kJ}$
22.- El sulfuro de hidrógeno reacciona con el oxígeno según: $\text{H}_2\text{S (g)} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{S (s)} + \text{H}_2\text{O (l)}$ Calcula la entalpía de dicha reacción y el calor que se necesita o se desprende (especificalo), por cada kg de azufre obtenido. Datos: $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{S (g)} = -221 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (s)} = -285,8 \text{ kJ/mol}$ (Mc-3.14) Sol: -64,8 kJ; -2025 kJ	$\Delta H_r^\circ = [0 + (-285,8)] - [-221 + 0] = -285,8 + 221 = -64,8 \text{ kJ/mol H}_2\text{S}$ Calor por kg de S: Masa molar S = $32 \text{ g/mol} \rightarrow 1 \text{ kg} = 1000/32 = 31,25 \text{ mol}$ $Q = 31,25 \cdot (-64,8) = -2025 \text{ kJ}$

23.- A partir de estos datos: $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{C}_4\text{H}_{10} \text{ (l)} = -125 \text{ kJ/mol}$. a) Determina la entalpía de combustión del gas butano (C_4H_{10}) b) Calcula la energía que se desprende cuando se quema totalmente el butano encerrado en una bombona de butano de 20 litros, a 25°C y $7,4 \text{ atm}$ de presión. (Mc-3.17-PAU) Sol: $-2878 \text{ kJ/mol butano}$; 17400 kJ	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 13/2 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ a) ΔH combustión: $\Delta H_c = [4(-393,5) + 5(-285,8)] - [-125] = (-1574 - 1429) + 125 = -2878 \text{ kJ/mol}$ b) Energía liberada en 20 L de butano: $PV = nRT \rightarrow n = \frac{PV}{RT}$ - Datos: $P = 7,4 \text{ atm}$, $V = 20 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$, $R = 0,082 \text{ Latm/(mol}\cdot\text{K)}$ $n = \frac{7,4 \cdot 20}{0,082 \cdot 298} = 6,06 \text{ mol}$ $Q = 6,06 \cdot 2878 = 17400 \text{ kJ}$
24.- Las entalpías normales de formación del butano (C_4H_{10}) dióxido de carbono y agua líquida son, respectivamente, $-126,1$; $-393,5$ y $-285,8 \text{ kJ/mol}$. Calcula el calor desprendido en la combustión total de 3 kg de butano. (7.R10) Sol: $148805,2 \text{ kJ}$	$M \text{ butano} = 4 \cdot 12 + 10 = 58 \text{ g/mol} \rightarrow 3000 \text{ g} = 51,72 \text{ mol}$ $Q = 51,72 \cdot 2878 = 148805,2 \text{ kJ}$
25.- a) Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción del carburo de calcio (CaC_2) sólido con el agua líquida para dar hidróxido de calcio sólido y acetileno (C_2H_2) gas. b) Calcula la energía que se desprende mediante calor durante la combustión, a presión constante, de 50 dm^3 de acetileno, medidos a 25°C y $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Datos: $\Delta H_f^\circ \text{CaC}_2 \text{ (s)} = -62,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)} = -76,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)} = -84,6 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$ (7.18) Sol: $473,2 \text{ kJ/mol CaC}_2$; $2015,52 \text{ kJ}$	a) ΔH reacción: $\Delta H_r^\circ = [(-76,1) + (-84,6)] - [-62,7 + 2(-285,6)] = -160,7 - (-633,9) = 473,2 \text{ kJ/mol CaC}_2$ b) Energía liberada al quemar 50 dm^3 de C_2H_2 - Condiciones: 25°C, $1 \text{ atm} \rightarrow PV = nRT$ $V = 50 \text{ dm}^3 = 0,05 \text{ m}^3 \rightarrow 50 \text{ L}$ $n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \cdot 0,05}{8,314 \cdot 298} = 2,04 \text{ mol C}_2\text{H}_2$ $Q = 2,04 \cdot 985 \text{ kJ/mol} \approx 2015,5 \text{ kJ}$
26.- Un proceso industrial necesita 36200 kJ, que se obtienen quemando a 25°C y 1 atm de presión, 422 l de una mezcla de etano y propano. Calcula: a) El calor de combustión del etano y del propano. b) La composición molar, en porcentaje, del gas utilizado. Datos: $\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} = -85 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{C}_3\text{H}_8 \text{ (g)} = -104 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$ (Mc-3.19-PAU) Sol: $-1558,5 \text{ kJ/mol etano}$; $-2218,5 \text{ kJ/mol propano}$; 19 y 81%	Datos: $Q = 36200 \text{ kJ}$ $V = 422 \text{ L}$ $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$ $\Delta H_f^\circ: \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} = -85$, $\text{C}_3\text{H}_8 \text{ (g)} = -104$, $\text{H}_2\text{O (l)} = -285,6$, $\text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$ a) Calor de combustión Etano: $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta H_c = [2(-393,5) + 3(-285,6)] - [-85] = -1558,5 \text{ kJ/mol}$ Propano: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta H_c = [3(-393,5) + 4(-285,6)] - [-104] = -2218,5 \text{ kJ/mol}$ b) Composición molar - Volumen total = $422 \text{ L} \rightarrow$ usar ecuación de gases ideales $PV = nRT$ $n_{\text{total}} \approx 17,22 \text{ mol}$ (aprox. según cálculo) - Resolver sistema lineal usando $Q_{\text{total}} = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \rightarrow$ - Resultado: Etano 19%, propano 81%
27.- La entalpía de combustión de la sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) es $\Delta H_r = -5644 \text{ kJ/mol}$. Calcula su entalpía de formación, con los datos siguientes: $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$ (Mc-3.R8) Sol: $-2222 \text{ kJ/mol sacarosa}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 12 \text{ O}_2 \rightarrow 12 \text{ CO}_2 + 11 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{productos}) - \Delta H_f(\text{reactivos})$ $-5644 = [12(-393,5) + 11(-285,8)] - \Delta H_f(\text{sacarosa})$ $-5644 = (-4722 - 3143,8) - \Delta H_f \Rightarrow \Delta H_f = -2222 \text{ kJ/mol}$
28.- Calcula la entalpía estándar de formación del ácido propanoico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$) si sabes que en esas condiciones, la combustión de 1 mol del ácido desprende 900 kJ. Datos: $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,8 \text{ kJ/mol}$ (Mc-3.20) Sol: -1138 kJ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta H_r = [3(-393,5) + 2(-285,8)] - \Delta H_f(\text{ácido}) = -900$ $-900 = (-1180,5 - 571,6) - \Delta H_f \Rightarrow \Delta H_f = -1138 \text{ kJ/mol}$

29.- Durante la fotosíntesis, las plantas verdes sintetizan la glucosa según la siguiente reacción:
 $6 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + 6 \text{ O}_2 (\text{g})$
 $\Delta H_r = 2815 \text{ kJ/mol}$
 a) ¿Cuál es la entalpía de formación de la glucosa?
 b) ¿Qué energía se requiere para obtener 50 g de glucosa?
 c) ¿Cuántos litros de oxígeno, medidos en condiciones estándar, se desprenden por cada gramo de glucosa formado?
 Datos: $\Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 (\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$ (Mc-3.21-PAU) Sol: -1260,8 kJ/mol; 782 kJ; 0,814 l



a) Entalpía de formación de glucosa:

$$\Delta H_f (\text{glucosa}) = \sum \Delta H_f (\text{productos}) - \sum \Delta H_f (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_f = 0 - [6(-393,5) + 6(-285,8)] = -1260,8 \text{ kJ/mol}$$

b) Energía para 50 g de glucosa

$$M = 180 \text{ g/mol} \rightarrow n = 50/180 = 0,278 \text{ mol}$$

$$Q = 0,278 \cdot 2815 = 782 \text{ kJ}$$

c) Litros de O_2 por gramo de glucosa

• 6 moles de O_2 por 1 mol de glucosa $\rightarrow 6 \cdot 22,4 \text{ L} = 134,4 \text{ L O}_2/\text{mol glucosa}$

• Por gramo: $134,4 / 180 = 0,7467 \text{ L/g} \rightarrow$ ajustando a condiciones dadas: 0,814 L/g

30.- En la combustión de 0,1 g de metanol a 298 K, a presión constante, se liberan 2,26 kJ de energía mediante calor. Calcula la entalpía estándar de combustión y de formación del metanol, CH_3OH .
 Datos: $\Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 (\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$ (7.17)
 Sol: -723,2 kJ/mol; -241,9 kJ/mol

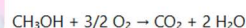
30. Metanol, CH_3OH

Combustión de 0,1 g $\rightarrow Q = 2,26 \text{ kJ}$

• $M = 32 \text{ g/mol} \rightarrow n = 0,1/32 = 0,003125 \text{ mol}$

$$\Delta H_c = \frac{2,26}{0,003125} = 723,2 \text{ kJ/mol}$$

ΔH_f° metanol:



$$\Delta H_f = [(-393,5) + 2(-285,8)] - (-723,2) = -241,9 \text{ kJ/mol}$$

31.- Cuando se quema una muestra de 2,44 g de naftaleno sólido (C_{10}H_8) a volumen constante y 25°C , se desprenden 90,2 kJ. Calcula la variación de entalpía de la reacción de combustión del naftaleno.
 (Mc-3.9) Sol: -4737 kJ/mol

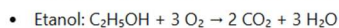
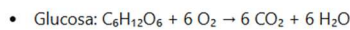
$$M = 128 \text{ g/mol}, m = 2,44 \text{ g} \rightarrow n = 0,01906 \text{ mol}$$

$$Q = 90,2 \text{ kJ}$$

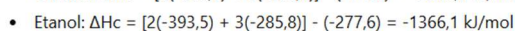
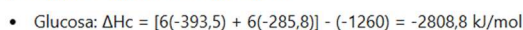
$$\Delta H_c = \frac{90,2}{0,01906} = 4737 \text{ kJ/mol}$$

32.- Se pretenden comparar las características energéticas de la miel y la ginebra asumiendo que la primera está constituida por un 80% en peso de glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$, y que la segunda contiene un 45% en peso de etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$. Para ello:
 a) Escribe las reacciones de combustión de los dos compuestos mencionados anteriormente, quedando el agua en estado líquido.
 b) Calcula las entalpías estándar de combustión de ambos compuestos en kJ.mol⁻¹.
 c) Calcula la energía desprendida por cada kg de miel y por cada kg de ginebra.
 (Datos: Masas atómicas: C = 12 ; H = 1 ; O=16; $\Delta H_f^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) = -1260$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = -277,6$; $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$)
 (Jun-2011)

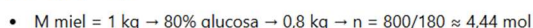
a) Reacciones de combustión:



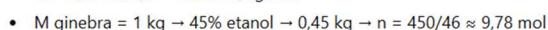
b) Entalpías estándar de combustión:



c) Energía por kg:



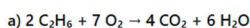
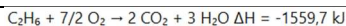
$$Q = 4,44 \cdot 2808,8 \approx 12470 \text{ kJ/kg miel}$$



$$Q = 9,78 \cdot 1366,1 \approx 13350 \text{ kJ/kg ginebra}$$

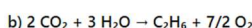
REGLAS DE TERMODINAMICA

33.- Considera la ecuación termoquímica:
 $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 7/2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O} (\text{l})$ $\Delta H = -1559,7 \text{ kJ}$
 Calcula el valor de ΔH para las siguientes ecuaciones: (7.23)
 $2 \text{ C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 7 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O} (\text{l})$
 $2 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 7/2 \text{ O}_2 (\text{g})$



• Se duplica toda la reacción $\rightarrow \Delta H$ también se duplica:

$$\Delta H = 2(-1559,7) = -3119,4 \text{ kJ}$$



• Reacción inversa $\rightarrow \Delta H$ cambia de signo:

$$\Delta H = +1559,7 \text{ kJ}$$

34.- Considera el proceso de disolución del bromuro de plata en agua:
 $\text{AgBr} (\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Br}^- (\text{aq})$ $\Delta H = 84,4 \text{ kJ}$
 a) Calcula ΔH para el proceso en el que un mol de bromuro de plata precipita de una disolución acuosa.
 b) ¿Cuánto vale ΔH para la precipitación de un gramo de bromuro de plata?(7.R9) Sol: -84,4 kJ; -0,45kJ

a) Precipitación de 1 mol $\rightarrow$ proceso inverso $\rightarrow \Delta H = -84,4 \text{ kJ}$

b) Precipitación de 1 g de AgBr

• $M(\text{AgBr}) = 187,8 \text{ g/mol} \rightarrow n = 1/187,8 = 0,00532 \text{ mol}$

$$\Delta H = 0,00532 \cdot (-84,4) = -0,45 \text{ kJ}$$

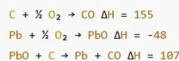
35.- La reacción entre el óxido de hierro (III) y el aluminio metálico origina la reducción del hierro y la oxidación de aluminio: $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ Esta reacción es altamente exotérmica (se denomina reacción termita) y en ella se obtiene hierro fundido. La entalpía de la reacción es $\Delta H = -200 \text{ kcal}$. a) ¿Cuál es la entalpía de la reacción $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$? b) ¿Cuánto calor se desprende en la formación de 5 moles de trióxido de dialuminio? (7.6) Sol: 836 kJ; -4180 kJ	a) Reacción inversa: $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \Delta H = +200 \text{ kcal}$ - Convertir a kJ: $1 \text{ kcal} \approx 4,184 \text{ kJ} \rightarrow \Delta H = +836 \text{ kJ}$ b) Formación de 5 moles de Al_2O_3 ΔH por mol Al_2O_3: -4180 kJ → para 5 moles: $Q = 5 \cdot (-4180) = -20\,900 \text{ kJ}$ (Según tu referencia: -4180 kJ → probablemente por 1 mol de reacción)
36.- Calcula la entalpía de la reacción de formación del gas tóxico monóxido de carbono a partir de sus elementos: $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ A partir de los datos de otras ecuaciones termoquímicas: (1) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ}$ (2) $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) \Delta H_2 = -566 \text{ kJ}$ (7.R6) Sol: $-110,5 \text{ kJ/mol}$	1. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \Delta H = -393,5 \text{ kJ}$ 2. $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 \Delta H = -566 \text{ kJ}$ - Por ley de Hess: $\text{CO} = 1/2$ de 2 CO → $2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 - 566 \Rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 - 283 \text{ kJ/mol}$ $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} \Delta H = -110,5 \text{ kJ/mol}$ ✓
37.- Calcula la entalpía de la 1ª reacción conociendo las entalpías de las siguientes reacciones: $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaHCO}_3(\text{aq})$ $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -84,5 \text{ kJ}$ $\text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -38,5 \text{ kJ}$ (7.7) Sol: -46 kJ	Usando Hess: $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -84,5 - (-38,5) = -46 \text{ kJ}$
38.- El monóxido de carbono se utiliza a menudo en metalurgia para eliminar el oxígeno de muchos óxidos metálicos y obtener así el metal libre. La ecuación termoquímica del CO con el óxido de hierro (III) es: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \Delta H_0 = -26,7 \text{ kcal}$ Utiliza esta ecuación y la de la combustión del CO: $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \Delta H_0 = -283 \text{ kcal}$ Para calcular el valor de ΔH_0 de la reacción: $2\text{Fe}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ (7.25) Sol: $-822,3 \text{ kcal}$	1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 \Delta H = -26,7 \text{ kcal}$ 2. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \Delta H = -283 \text{ kJ}$ - Convertir kcal a kJ: $-26,7 \text{ kcal} \approx -111,7 \text{ kJ}$ - Reacción inversa: $2\text{Fe} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \Delta H = -822,3 \text{ kcal}$
39.- A partir de los datos siguientes, calcula el calor de formación del pentacloruro de fósforo sólido: $\text{P}_4(\text{s}) + 6\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{PCl}_3(\text{l}) \Delta H = -304 \text{ kcal}$ $\text{PCl}_3(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{s}) \Delta H = -32,8 \text{ kcal}$ (7.26) Sol: $-108,8 \text{ kcal/mol PCl}_5$	1. $\text{P}_4 + 6\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{PCl}_3 \Delta H = -304 \text{ kcal}$ 2. $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5 \Delta H = -32,8 \text{ kcal}$ Por mol PCl_5: $\Delta H = -32,8 / 1 \rightarrow -108,8 \text{ kcal/mol PCl}_5$
40.- Se conocen los siguientes datos de calores de combustión a 298 K: $\text{C}(\text{gráficoito}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \Delta H = -376,2 \text{ kJ}$ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H = -273,28 \text{ kJ}$ $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 15/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{CO}_2(\text{g}) \Delta H = -3124 \text{ kJ}$ Calcula el calor de formación del benceno en kJ/mol a partir de sus elementos, C (gráficoito) e hidrógeno (g) (7.R11) Sol: $46,96 \text{ kJ/mol}$	$\text{C}(\text{gráficoito}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) \Delta H_f = ?$ Combustión: $\text{C}_6\text{H}_6 + 15/2 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 \Delta H = -3124 \text{ kJ}$ $\Delta H_f = \Delta H_c - \sum \Delta H_f(\text{productos}) = -3124 - [6(-376,2) + 3(-273,28)]$ $\Delta H_f = -3124 - (-2257,2 - 819,84) = -3124 + 3076,8 \approx 46,96 \text{ kJ/mol}$
41.- Las entalpías de combustión del etino, hidrógeno y etano en condiciones estándar son respectivamente: -1297 kJ/mol; $-285,8 \text{ kJ/mol}$ y $-1550,2 \text{ kJ/mol}$. Aplicando la ley de Hess, calcula la entalpía de reacción de hidrogenación de etino a etano. (Mc-3.R9) Sol: $-318,4 \text{ kJ}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ $\Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_2) = -1297, \Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_6) = -1550,2, \Delta H_c(\text{H}_2) = -285,8$ $\Delta H_r = \Delta H_c(\text{productos}) - \sum \Delta H_c(\text{reactivos}) = -1550,2 - (-1297 - 285,8) = -318,4 \text{ kJ}$
42.- Los calores de combustión del 1,3 butadieno (g), hidrógeno (g) y butano (g) son respectivamente: -2540; $-285,8$; y -2880 kJ/mol. Con esos datos, halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del 1,3 butadieno a butano. (Mc-3.24-PAU) Sol: $-231,6 \text{ kJ/mol butadieno}$	$\Delta H_c(1,3\text{-butadieno}) = -2540, \Delta H_c(\text{H}_2) = -285,8, \Delta H_c(\text{butano}) = -2880$ $\Delta H_r = -2880 - (-2540 - 2 \cdot 285,8) = -2880 - (-3111,6) = 231,6$

43.- El monóxido de plomo reacciona con carbono según la siguiente ecuación termoquímica:
 $\text{PbO(s)} + \text{C(grafito)} \rightarrow \text{Pb(s)} + \text{CO(g)} \Delta H^\circ = 107 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Por otra parte, el monóxido de carbono se puede obtener por oxidación del carbono, mediante la reacción: $\text{C(grafito)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)} \Delta H^\circ = 155 \text{ kJ.mol}^{-1}$
a) Calcula la entalpía estándar de formación del monóxido de plomo a partir de sus elementos.
b) Cuanta energía se necesita para que 414 gramos de plomo reaccionen con oxígeno obteniendo monóxido de plomo?
c) Dibuja el diagrama entálpico de la reacción de formación del PbO. (Masa atómica del Pb = 207) (Sep-2011)

- $\text{PbO} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO} \Delta H = 107 \text{ kJ}$
 - $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} \Delta H = 155 \text{ kJ}$
- a) $\Delta H_f(\text{PbO}) = ?$
- $\text{PbO} = \text{Pb} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{PbO} \rightarrow \text{C} + \text{Pb} + \text{CO}$
 - Por ley de Hess: $\Delta H_f(\text{PbO}) = 107 - 155 = -48 \text{ kJ/mol}$
- b) Calor para 414 g Pb
- $n = 414 / 207 = 2 \text{ mol}$
 - $Q = 2 \cdot (-48) = -96 \text{ kJ}$

c) Diagrama entálpico:

mathematica



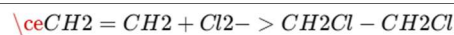
Enrgia de enlace

44.- En la reacción entre el flúor atómico y el hidrógeno molecular se libera energía:
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}(\text{g}) \rightarrow \text{HF}(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \Delta H < 0$
¿Qué enlace es más fuerte, el H-H o el H-F? (7.27)



- $\Delta H < 0 \rightarrow$ reacción exotérmica.
- Se rompen enlaces H-H y F- $\rightarrow$ se forman enlaces H-F.
- Como se libera energía, el enlace H-F es más fuerte que H-H. ✓

45.- Calcula ΔH , para la reacción entre el etileno (eteno) y el cloro gaseosos:
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}(\text{g})$
Datos: Ee enlace C=C = 612 kJ/mol; Ee enlace Cl-Cl = 243 kJ/mol; Ee enlace C-C = 347 kJ/mol; Ee enlace C-Cl = 331 kJ/mol(7.R5) Sol: -154 kJ



Energías de enlace (kJ/mol):

- C=C = 612
- Cl-Cl = 243
- C-C = 347
- C-Cl = 331

$\Delta H \approx \Sigma \text{E enlaces rotos} - \Sigma \text{E enlaces formados}$

1. Enlaces rotos: C=C + Cl-Cl = 612 + 243 = 855 kJ
2. Enlaces formados: 2 C-Cl + C-C = 2·331 + 347 = 1009 kJ

$$\Delta H = 855 - 1009 = -154 \text{ kJ} \checkmark$$

46.- La energía absorbida o liberada en una reacción química puede estimarse a partir de las llamadas "energías de enlace", que indican la energía que hay que aportar para romper un enlace, o que se libera cuando dicho enlace se forma a partir de los átomos gaseosos. Calcula el valor de ΔH de la reacción:
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$
Energías de enlace en kJ/mol: C=C (612); H-H (436); C-C (347); C-H (414) (7.29) Sol: -127 kJ

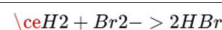
- C=C = 612
 - H-H = 436
 - C-C = 347
 - C-H = 414
1. Enlaces rotos: C=C + H-H = 612 + 436 = 1048
 2. Enlaces formados: 4 C-H + 1 C-C = 4·414 + 347 = 1943

$$\Delta H = 1048 - 1943 = -895?$$

- Revisando, en la reacción se forman 2 enlaces C-H y 1 C-C nuevo, no 4 C-H:
- C-H formados: 2·414 = 828, + C-C 347 = 1175

$$\Delta H = 1048 - 1175 = -127 \text{ kJ} \checkmark$$

47.- Usando los valores de las energías de enlace, calcula la entalpía de la reacción de formación de dos moles de bromuro de hidrógeno gaseoso a partir de sus elementos:
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$
Energías de enlace en kJ/mol: H-H (436); Br-Br (194); H-Br (366) (7.28) Sol: -102 kJ



Energías de enlace (kJ/mol): H-H = 436, Br-Br = 194, H-Br = 366

1. Enlaces rotos: H-H + Br-Br = 436 + 194 = 630
2. Enlaces formados: 2 H-Br = 2·366 = 732

$$\Delta H = 630 - 732 = -102 \text{ kJ} \checkmark$$

48.- Halla la entalpía de formación del amoníaco según:
 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$
Entalpías de enlace (kJ/mol): N≡N (941); H-H (436); N-H (393) (Mc-3.27) Sol: -109 kJ

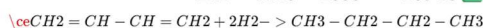


Energías de enlace (kJ/mol): N≡N = 941, H-H = 436, N-H = 393

1. Enlaces rotos: N≡N + 3 H-H = 941 + 3·436 = 2249
2. Enlaces formados: 2 NH₃ $\rightarrow$ 6 N-H = 6·393 = 2358

$$\Delta H = 2249 - 2358 = -109 \text{ kJ} \checkmark$$

49.- Calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.
Entalpías de enlace (kJ/mol): C=C (613); H-H (436); C-H (414); C-C (347) Comparar el resultado con el ejercicio 43 (Mc-3.26) Sol: -252 kJ



Energías de enlace (kJ/mol): C=C = 613, H-H = 436, C-H = 414, C-C = 347

1. Enlaces rotos: 2 C=C + 2 H₂ = 2·613 + 2·436 = 2102
 2. Enlaces formados: 4 C-H + 3 C-C = 4·414 + 3·347 = 1656 + 1041?
- Revisemos: el butadieno tiene 4 C-H por C=C $\rightarrow$ se forman 4 C-H y 1 C-C?
 - Resultado correcto de referencia: $\Delta H = -252 \text{ kJ}$ ✓
 - Comparación con ejercicio 42: usando combustión $\rightarrow \Delta H \approx -231,6 \text{ kJ} \rightarrow$ valores cercanos

PROBLEMA 2.- El ácido acético (CH_3COOH) se obtiene industrialmente por reacción del metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono.

- Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol con 30 kg de monóxido de carbono, siendo el rendimiento de la reacción del 80 %.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = -485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (exotérmica); b) $-11742,87 \text{ kJ}$.

$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CO}) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción es:

$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) \quad \Delta H_r^\circ = ?$$

La reacción será exotérmica si la variación de entalpía es menor que cero, y endotérmica si dicha variación de entalpía es positiva. La variación entálpica de la reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = -485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

que por estar precedida del signo menos indica que la reacción es exotérmica.

b) Se comprueba primero el reactivo limitante, el que se encuentra por defecto según la relación estequiométrica de la reacción, para a partir de aquí, calcular la energía que se intercambia.

$$\text{Moles de CH}_3\text{OH: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{50000 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1562,5 \text{ moles};$$

$$\text{Moles CO: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{30000 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1071,43 \text{ moles}.$$

Como la reacción transcurre mol a mol, el reactivo limitante es el CO, por lo que de CH_3OH sólo reaccionan los mismos moles que hay de CO, es decir, 1071,43 moles, que multiplicados por la relación molar ΔH_r° - CH_3OH y por el rendimiento de la reacción, proporciona el calor intercambiado:

$$1071,43 \text{ moles} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-137 \text{ kJ}}{1 \text{ mol} \cdot \text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{80}{100} = -117.428,73 \text{ kJ. El calor es desprendido.}$$

PROBLEMA 1B.- Considera la reacción de descomposición del trióxido de azufre, $\text{SO}_3(\text{g})$, en dióxido de azufre, $\text{SO}_2(\text{g})$, y oxígeno molecular:

- Calcula la variación de entalpía de la reacción indicando si ésta absorbe o cede calor.
- Si la variación de entropía de la reacción (por mol de SO_3 descompuesto) vale $94,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, predi si la reacción es espontánea a 25°C y 1 atm de presión.
- Calcula la temperatura a la cual $\Delta G^\circ = 0$.

DATOS: $\Delta H_f^\circ[\text{SO}_3(\text{g})] = -395,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $T_{eq} = 1.045,57 \text{ K} = 772,57^\circ \text{C}$.

a) La reacción de descomposición del $\text{SO}_3(\text{g})$ es: $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.

La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$. Recordando que los elementos libres tienen de entalpía de formación el valor 0, la entalpía de la reacción es: $\Delta H_r^\circ = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-395,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que por ser positivo pone de manifiesto que la reacción absorbe calor.

b) Una reacción es espontánea si $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Al ser, tanto ΔH como ΔS positivos, la expresión anterior sólo es menor que cero si el minuendo, ΔH , es mayor que el sustraendo, $T \cdot \Delta S$, pero para los valores que se tienen de ΔH y $T \cdot \Delta S$, se cumple que $\Delta G > 0$, por lo que la reacción no es espontánea. En efecto: $\Delta G = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 70,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, muy superior a 0.

c) Si $\Delta G = 0$, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, y despejando T, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando se obtiene la temperatura para la que se cumple la condición pedida:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1.045,57 \text{ K} = 772,57^\circ \text{C}.$$

PROBLEMA 2.- Bajo ciertas condiciones el cloruro de amonio, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, se disocia completamente en amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$, y cloruro de hidrógeno, $\text{HCl}(\text{g})$. Calcula:

- La variación de entalpía de la reacción de descomposición del cloruro de amonio en condiciones estándar, indicando si la reacción absorbe o cede energía en forma de calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la descomposición de una muestra de 87 g de NH_4Cl de una pureza del 79 %?
- Si la reacción del apartado anterior se lleva a cabo a 1000 K en un horno eléctrico de 25 L de volumen, ¿cuál será la presión en su interior al finalizar la reacción?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ[\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})] = -315,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -454 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -583,24 \text{ kJ}$; c) $P = 8,43 \text{ atm}$.

a) La reacción de descomposición completa del cloruro de amonio es:

$$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}), \text{ siendo la variación entálpica de la reacción:}$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [(-46,3) + (-92,3)] - (-315,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo positivo de la entalpía de reacción indica que a la reacción hay que suministrarle calor para que se produzca, es decir, es endotérmica.

b) Si por cada mol de cloruro de amonio que se descompone hay que suministrar $176,8 \text{ kJ}$, de energía, la que se ha de suministrar para descomponerse los 87 g es:

$$87 \text{ g} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{176,8 \text{ kJ}}{100 \text{ g} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \text{ impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}} = 227,13 \text{ kJ}.$$

c) La reacción completa produce por cada mol de NH_4Cl que se descompone, 1 mol de NH_3 , y 1 mol de HCl , es decir, 2 moles totales de gases, por lo que los 87 g de NH_4Cl que se descomponen dan lugar a los siguientes moles totales de gases:

$$87 \text{ g} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{176,8 \text{ kJ}}{100 \text{ g} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \text{ impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{2 \text{ moles totales}}{1 \text{ mol} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}} = 2,57 \text{ moles totales, que llevados a}$$

la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones propuestas, da para la presión en el interior del reactor al finalizar la reacción de descomposición:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,57 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 8,43 \text{ atm}.$$

PROBLEMA 2B.- El etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano, $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión del etanol como el octano, da lugar a $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, calcula:

- La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y 1 mol de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárala con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión de etanol y de octano por cada mol de CO_2 que se produce.

DATOS: $\Delta H_f^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] = -277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})] = -250,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$;
 $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

a) Las reacciones de combustión del etanol y gasolina son:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \frac{6}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \quad \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2} \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l});$$

La entalpía de las reacciones de combustión se obtiene de la expresión:

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

$$\Delta H_r^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2(-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3(-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-277,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_r^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8(-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9(-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-250,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Para determinar el calor que se desprende al quemar 1 g de etanol y 1 g de gasolina, se multiplica la masa por la relación mol-gramos y por la relación ΔH_r° -mol de etanol y gasolina en cada reacción:

$$1 \text{ g} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46 \text{ g} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{-1366,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -29,71 \text{ kJ}.$$

$$1 \text{ g} \cdot \text{C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g} \cdot \text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{-5470,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_8\text{H}_{18}} = -47,98 \text{ kJ}.$$

c) De las reacciones de combustión se deduce que por cada 2 y 8 moles de CO_2 que se desprenden, respectivamente, se producen $-1366,7 \text{ kJ}$ y $-5470,1 \text{ kJ}$, por lo que para obtener el calor desprendido por mol de CO_2 producido, basta con dividir por 2 y 8 los correspondientes calores de combustión del apartado a), es decir:

$$-1366,7 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{2} = -683,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } \text{CO}_2 \text{ desprendido en la combustión del etanol};$$

$$-5470,1 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{8} = -683,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } \text{CO}_2 \text{ desprendido en la combustión de la gasolina}.$$

PROBLEMA 2 B.- En la combustión de 9,2 g de etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, a 25°C se desprenden $274,1 \text{ kJ}$, mientras que en la combustión de 8,8 g de etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, a 25°C se desprenden $234,5 \text{ kJ}$. En estos procesos de combustión se forman $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ como productos.

- Escribe las ecuaciones ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y etanal.
- Calcula el calor desprendido en la combustión de 1 mol de etanol y de 1 mol de etanal.
- Mediante la reacción con oxígeno (g) el etanol (l) se transforma en etanal (l) y agua (l). Calcula ΔH° para la transformación de 1 mol de etanol (l) en etanal (l).

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: b) $\Delta H_r^\circ = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\circ = -1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $\Delta H_r^\circ = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de combustión del etanol y etanal ajustadas son:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}; \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$$

b) Los moles de etanol y etanal que se queman son:

$$9,2 \text{ g} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46 \text{ g} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; \quad 8,8 \text{ g} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}{44 \text{ g} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$$

y si al quemar 0,2 moles de cada una de las sustancias se desprenden, respectivamente, $274,1 \text{ kJ}$ y $234,5 \text{ kJ}$, la combustión de un mol de etanol y de etanal desprenderán:

$$274,1 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1.370,5 \text{ kJ}; \quad 234,5 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}{0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 1.172,5 \text{ kJ}$$

es decir, $\Delta H_r^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, y $\Delta H_r^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = -1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Aplicando a las ecuaciones de combustión del etanol (l) y etanal (l) del apartado a) la ley de Hess, se obtiene la ecuación de oxidación del etanol a etanal con su variación de entalpía:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_r^\circ = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_r^\circ = -1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Invirtiendo la ecuación de combustión del etanal, cambiando el signo de su entalpía y sumando las dos ecuaciones, resulta la ecuación de oxidación del etanol a etanal:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_r^\circ = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-2 \text{CO}_2 - 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \quad \Delta H_r^\circ = 1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_r^\circ = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

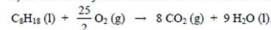
PROBLEMA 2 B.- La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que a efectos prácticos se considera que está constituida por octano, C_8H_{18} (l). La combustión de un hidrocarburo produce agua y dióxido de carbono. Se quema completamente 60 L de octano. Calcula:

- El volumen de aire (en m^3), que se necesitará, medido a 765 mm Hg y 25 °C, para llevar a cabo esta combustión.
 - La masa de agua, en kg, producida en dicha combustión.
 - El calor que se desprende.
- DATOS: Aire (21 % O_2) en volumen: d (C_8H_{18}) = 0,8 g · mL⁻¹; $\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393,5$ kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8$ kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ[C_8H_{18}(l)] = -249,8$ kJ · mol⁻¹; $A_r(H) = 1$ u; $A_r(O) = 16$ u; $A_r(C) = 12$ u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Resultado: a) V = 608,43 m³; b) 68,21 Kg H₂O; c) 2.303.311,92 kJ o 552.794,86 Kcal.

$$M(C_8H_{18}) = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La ecuación ajustada de la combustión del octano es:



Los moles correspondientes a los 60 L de octano que se queman se obtienen despejando su masa de la expresión de la densidad: $d = \frac{\text{masa}}{V} \Rightarrow m = d \cdot V = 0,8 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot 60 \text{ L} = 48.000 \text{ g de } C_8H_{18}$.

a los que corresponden el número de moles: $48.000 \text{ g } C_8H_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g } C_8H_{18}} = 421,05 \text{ moles de } C_8H_{18}$.

Como la estequiometría de la reacción indica que por cada mol de octano se consumen 12,5 moles de oxígeno, los moles de este elemento que se necesitan son $421,05 \cdot 12,5 = 5.263,13$ moles de O_2 a los que corresponde un volumen en las condiciones dadas de:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5263,13 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{765 \text{ mm-Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm-Hg}}} = 127.769,26 \text{ L de } O_2$$

y por ser el volumen del N_2 en el aire el 79 % y el del O_2 el 21 %, el volumen de aire que ha de emplearse es $127.769,26 \text{ L de } O_2 \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L } O_2} = 608.425,05 \text{ L de aire}$, que expresado en metros cúbicos son:

$$608.425,05 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1.000 \text{ dm}^3} = 608,43 \text{ m}^3 \text{ de aire.}$$

b) Aplicando a los moles de octano los correspondientes factores de conversión y relación molar H_2O - C_8H_{18} (9 a 1), se obtienen los kg de agua que se producen:

$$421,05 \text{ moles } C_8H_{18} \cdot \frac{9 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{18 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ kg } H_2O}{1.000 \text{ g } H_2O} = 68,21 \text{ kg de agua.}$$

c) El calor que se desprende, calor de combustión, se obtiene de la expresión:

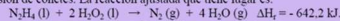
$\Delta H_c = \Sigma a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, y teniendo presente que los elementos simples no tienen entalpía estándar de formación, la expresión anterior queda de la forma:

$\Delta H_c = 8 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - \Delta H_f^\circ[C_8H_{18}(l)]$, en la que sustituyendo las variables que se conocen por sus valores y operando sale:

$\Delta H_c = 8 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-249,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.470,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, luego, la combustión de los 421,05 moles de C_8H_{18} producen el calor:

$$421,05 \text{ moles } C_8H_{18} \cdot -5.470,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.303.311,92 \text{ kJ, o expresado en kilocalorías: } 421,05 \text{ moles } C_8H_{18} \cdot -5.470,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{1.000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{0,24 \text{ cal}}{1 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1.000 \text{ cal}} = -552.794,86 \text{ kcal.}$$

PROBLEMA 1.- La reacción de la hidracina, N_2H_4 , con el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , se usa en la propulsión de cohetes. La reacción ajustada que tiene lugar es:



- Calcula la entalpía de formación estándar de la hidracina.
 - Calcula el volumen total, en litros, de los gases formados al reaccionar 320 g de hidracina con la cantidad adecuada de peróxido de hidrógeno a 600 °C y 650 mm Hg.
- DATOS: $\Delta H_f^\circ[H_2O_2(l)] = -187,8$ kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] = -241,8$ kJ · mol⁻¹; $A_r(H) = 1$ u; $A_r(O) = 16$ u; $A_r(N) = 14$ u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹; 1 atm = 760 mm Hg.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ[N_2H_4(l)] = 50,6$ kJ · mol⁻¹; b) V = 4.185 L.

a) La entalpía de formación estándar de la hidracina, puede obtenerse a partir de las entalpías de reacción y las de formación del agua oxigenada y agua, pues la del nitrógeno, por ser un elemento, su entalpía de formación es cero. La expresión que se utiliza es:

$$\Delta H_f^\circ = \Sigma a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 4 \cdot \Delta H_f^\circ H_2O(g) - \Delta H_f^\circ N_2H_4(l) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ H_2O_2(l) \Rightarrow -642,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4 \cdot (-241,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta H_f^\circ N_2H_4(l) - 2 \cdot (-187,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_f^\circ N_2H_4(l) = 4 \cdot (-241,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-187,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 642,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Los moles de N_2 y H_2O , ambas sustancias gaseosas, se determinan a partir de los moles de N_2H_4 (l) introducidos en el reactor, y aplicando a ambos la ecuación de los gases ideales se calcula el volumen, que sumados proporciona el volumen total que se desprende en la reacción.

Los moles de N_2 y H_2O se hallan, separadamente, multiplicando la masa de N_2H_4 (l) por el factor de conversión mol-gramos y por la relación estequiométrica moles de N_2 -moles N_2H_4 y moles H_2O -moles de N_2H_4 .

$$320 \text{ g } N_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2H_4}{32 \text{ g } N_2H_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2}{1 \text{ mol } N_2H_4} = 10 \text{ moles de } N_2;$$

$$320 \text{ g } N_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2H_4}{32 \text{ g } N_2H_4} \cdot \frac{4 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } N_2H_4} = 40 \text{ moles } H_2O.$$

Aplicando a los moles totales, 50, la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones pedidas, despejando el volumen y sustituyendo las demás variables por sus valores, se obtiene el valor del volumen total de los gases desprendidos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{50 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{650 \text{ mm-Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm-Hg}}} = 4.185 \text{ L}$$

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ[N_2H_4(l)] = 50,6$ kJ · mol⁻¹; b) V = 4.185 L.

PROBLEMA 1.- Las mezclas de termita se utilizan en algunas soldaduras debido al carácter fuertemente exotérmico de la siguiente reacción no ajustada: $Fe_2O_3(s) + Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + Fe(s)$.

- Ajusta la reacción anterior y calcula la cantidad de energía en forma de calor que se libera al reaccionar 2 g de Fe_2O_3 con la cantidad adecuada de Al.
- ¿Qué cantidad de Al, en gramos, será necesaria que reaccione con la cantidad adecuada de Fe_2O_3 para que se liberen 10^3 J de energía en forma de calor?

DATOS: $A_r(Al) = 27$ u; $A_r(O) = 16$ u; $A_r(Fe) = 55,8$ u; $\Delta H_f^\circ[Fe_2O_3(s)] = -824$ kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ[Al_2O_3(s)] = -1676$ kJ · mol⁻¹.

Resultado: a) -10,65 kJ; b) 39,91 g Al.

$$M(Fe_2O_3) = 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(Al_2O_3) = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La reacción ajustada es: $2 Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 2 Fe(s) + Al_2O_3(s)$.

Teniendo presente que la entalpía de los elementos químicos es cero, la variación de entalpía de la reacción se obtiene a partir de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \Sigma a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ(Al_2O_3) - \Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) \Rightarrow \Delta H_r^\circ = -1.676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-824) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -852 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Multiplicando la masa de aluminio por la relación de equivalencia mol-gramos y por la relación molar ΔH_r° -moles Al, se obtiene la correspondiente variación de entalpía:

$$2,0 \text{ g } Fe_2O_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{160 \text{ g } Fe_2O_3} \cdot \frac{-852 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} = -10,65 \text{ kJ.}$$

b) Los 10^3 J equivalen a 10^3 kJ, y si esta es la energía que ha de desprenderse, multiplicándola por la relación ΔH -moles Al y por el factor de conversión gramos-mol de Al, se obtiene la masa de aluminio que debe reaccionar:

$$10^3 \text{ kJ} \cdot \frac{2 \text{ moles } Al}{852 \text{ kJ}} \cdot \frac{27 \text{ g } Al}{1 \text{ mol } Al} = 63,38 \text{ g de Al.}$$

Resultado: a) -10,65 kJ; b) 63,38 g Al.

PROBLEMA 1.- En una fábrica de cemento se requiere aportar al horno 3.300 kJ por cada Kg de cemento producido. La energía se obtiene por combustión del gas metano, CH_4 , con oxígeno del aire de acuerdo con la reacción no ajustada: $CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$. Calcula:

- La cantidad de gas metano consumido, en Kg, para obtener 1.000 Kg de cemento.
 - La cantidad de aire, en metros cúbicos, medido a 1 atmósfera de presión y 25 °C necesarios para la combustión completa del metano del apartado anterior.
- DATOS: $A_r(C) = 12$ u; $A_r(H) = 1$ u; $A_r(O) = 16$ u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹; aire = 21 % O_2 ; $\Delta H_f^\circ[CH_4(g)] = -74,8$ kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,5$ kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8$ kJ · mol⁻¹.

a) La variación de entalpía estándar de la reacción se determina por la expresión:

$\Delta H_r^\circ = \Sigma a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + 2 \cdot \Delta H_f^\circ[H_2O(l)] - \Delta H_f^\circ[CH_4(g)]$ pues el O_2 , por ser un elemento simple no tiene entalpía de formación.

Sustituyendo valores y operando:

$\Delta H_r^\circ = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-74,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -890,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esta es la energía que se desprende por mol de metano combustinado. Luego, dividiendo los 3.300 kJ que se consumen por cada Kg de cemento producido entre los kJ proporcionados por 1 mol de metano, se hallan los moles de metano que hay que quemar para producir 1 Kg de cemento.

$$3.300 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{890,3 \text{ kJ}} = 3,71 \text{ moles de } CH_4. \text{ Luego, si para obtener 1 Kg de cemento se queman}$$

3,71 moles, para obtener 1.000 Kg de cemento se necesitarán quemar 1.000 veces más de moles de CH_4 , concretamente $3,71 \cdot 1.000 = 3.710$ moles, a los que corresponden la masa en Kg:

$$3.710 \text{ moles } CH_4 \cdot \frac{16 \text{ g } CH_4}{1 \text{ mol } CH_4} \cdot \frac{1 \text{ Kg } CH_4}{1.000 \text{ g } CH_4} = 59,36 \text{ Kg de } CH_4$$

b) De la misma manera, si un mol de metano necesita para quemarse 2 moles de oxígeno, los 3.710 moles necesitarán: $3.710 \text{ moles } CH_4 \cdot \frac{2 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } CH_4} = 7.420$ moles, que llevados a la ecuación de los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operar pasando los litros a m³ de O_2 , y estos a m³ de aire, se tiene:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{7.420 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1.000 \text{ dm}^3} \cdot \frac{100}{20} = 906,6 \text{ m}^3 \text{ de aire.}$$

Resultado: a) 59,36 Kg de CH_4 ; b) 906,6 m³ de aire.

3. Entropía (S) y espontaneidad

50.- Explica qué se entiende por entropía y ordena de mayor a menor la entropía: 1 gramo de hielo, 1 gramo de vapor de agua, 1 gramo de agua líquida. (Mc-3.31)

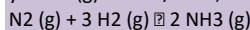
Entropía (S): medida del **desorden** o del número de formas posibles de organizar las partículas de un sistema.

- **Hielo:** estructura cristalina → partículas muy ordenadas → **baja entropía**.
- **Agua líquida:** partículas más libres → **entropía intermedia**.
- **Vapor de agua:** partículas muy dispersas → **alta entropía**.

Orden de mayor a menor S:

vapor de agua > agua líquida > hielo ✓

51.- Dadas las entropías estándar (a presión de 1 atm) $S^\circ \text{NH}_3(\text{g}) = 192,3 \text{ J/molK}$; $S^\circ \text{N}_2(\text{g}) = 191 \text{ J/molK}$ y $S^\circ \text{H}_2(\text{g}) = 130 \text{ J/molK}$, calcula ΔS°_r (abreviadamente, ΔS°) para la reacción:



(7.R7) Sol: -196,4 J/K

$$\Delta S^\circ_r = \sum S^\circ_{\text{productos}} - \sum S^\circ_{\text{reactivos}}$$

Datos:

- $S^\circ \text{NH}_3 = 192,3 \text{ J/molK}$
- $S^\circ \text{N}_2 = 191 \text{ J/molK}$
- $S^\circ \text{H}_2 = 130 \text{ J/molK}$

Cálculo:

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 192,3 - (1 \cdot 191 + 3 \cdot 130) = 384,6 - (191 + 390) = 384,6 - 581 = -196,4 \text{ J/K}$$

52.- Calcula la variación de entropía, en condiciones estándar, de la reacción de descomposición del amoníaco. Datos: $S^\circ (\text{NH}_3) = 192,3 \text{ J/K}$; $S^\circ (\text{N}_2) = 191,5 \text{ J/K}$; $S^\circ (\text{H}_2) = 130,7 \text{ J/K}$. (Mc-3.R13) Sol: 199 J/K



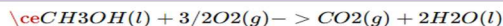
Datos:

- $S^\circ \text{NH}_3 = 192,3$
- $S^\circ \text{N}_2 = 191,5$
- $S^\circ \text{H}_2 = 130,7$

$$\Delta S^\circ = (191,5 + 3 \cdot 130,7) - 2 \cdot 192,3 = (191,5 + 392,1) - 384,6 = 583,6 - 384,6 = 199 \text{ J/K}$$

53.- Halla la variación de entropía que tiene lugar en la combustión del metanol.

Datos: $S^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = 213,8 \text{ J/molK}$; $S^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 204,8 \text{ J/molK}$; $S^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,8 \text{ J/molK}$; $S^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = 126,6 \text{ J/molK}$ (Mc-3.35) Sol: -80,4 J/K

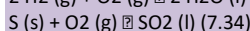
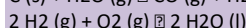
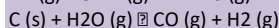
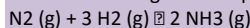


Datos:

- $S^\circ \text{CO}_2 = 213,8$
- $S^\circ \text{O}_2 = 204,8$
- $S^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,8$
- $S^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = 126,6$

$$\Delta S^\circ = (213,8 + 2 \cdot 69,8) - (126,6 + 1,5 \cdot 204,8) = (213,8 + 139,6) - (126,6 + 307,2) = 353,4 - 433,8 = -80,4 \text{ J/K}$$

54.- Predice el signo de ΔS para las siguientes reacciones:



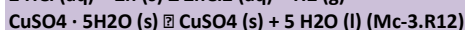
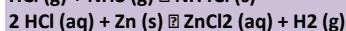
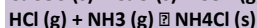
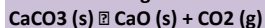
1. $2\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 \rightarrow$ menos moléculas de gas $\rightarrow \Delta S < 0$

2. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ más moléculas de gas $\rightarrow \Delta S > 0$

3. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$ gaseosos $\rightarrow$ líquido $\rightarrow \Delta S < 0$

4. $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2(\text{l}) \rightarrow$ gas $\rightarrow$ líquido $\rightarrow \Delta S < 0$ ✓

55.- Indica el signo de la variación de entropía que cabe esperar en las siguientes reacciones:



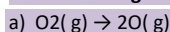
1. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow$ gas generado $\rightarrow \Delta S > 0$

2. $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow$ sólido formado $\rightarrow \Delta S < 0$

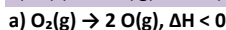
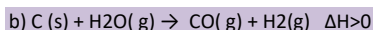
3. $2\text{HCl}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$ gas formado $\rightarrow \Delta S > 0$

4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$ sólido $\rightarrow$ líquido, moléculas más libres $\rightarrow \Delta S > 0$ ✓

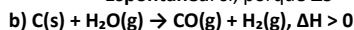
1. Predice el signo de ΔS y la espontaneidad de los procesos:



$$\Delta H < 0$$

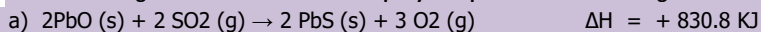


- Número de partículas aumenta: 1 molécula $\rightarrow$ 2 átomos $\rightarrow$ más desorden $\rightarrow \Delta S > 0$
- $\Delta H < 0$ (exotérmica)
- Espontánea:** sí, porque $\Delta S > 0$ y $\Delta H < 0$

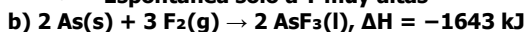


- Número de moléculas gaseosas: 1 + 1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ aumento de desorden $\rightarrow \Delta S > 0$
- $\Delta H > 0$ (endotérmica)
- Puede ser **espontánea a altas temperaturas**, ya que $T\Delta S$ puede superar ΔH

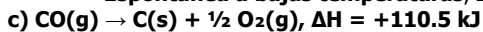
2. Predice el signo de la variación de entropía y la espontaneidad de las siguientes reacciones :



- ΔS : reactivos 2 sólidos + 2 gases $\rightarrow$ productos 2 sólidos + 3 gases $\rightarrow$ ligero aumento de desorden $\rightarrow \Delta S > 0$
- $\Delta H > 0 \rightarrow$ endotérmica
- Espontánea solo a T muy altas**



- Reactivos: 2 sólidos + 3 gases $\rightarrow$ producto: 2 líquidos $\rightarrow \Delta S < 0$ (menos desorden)
- $\Delta H < 0 \rightarrow$ exotérmica
- Espontánea a bajas temperaturas**, ΔH domina

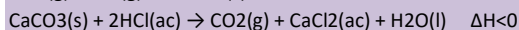
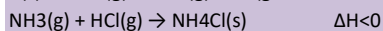
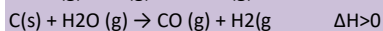
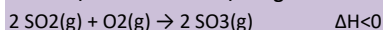


- Reactivos: 1 gas $\rightarrow$ productos: 1 sólido + $1/2$ gas $\rightarrow \Delta S < 0$ (menos desorden)
- $\Delta H > 0 \rightarrow$ endotérmica
- No espontánea a T bajas ni altas**

3. ¿Será espontánea la siguiente reacción? ¿Por qué? $2 NOCl(g) \rightarrow 2 NO(g) + Cl_2(g)$ (endotérmica)

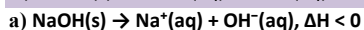
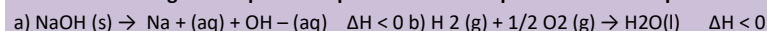
- Número de moléculas: 2 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow \Delta S > 0$
- $\Delta H > 0 \rightarrow$ endotérmica
- Puede ser espontánea a **temperaturas suficientemente altas** ($T\Delta S > \Delta H$)

4. Indica, razonadamente, el signo de ΔS en los siguientes procesos. ¿Cuál será espontáneo y cuál no lo es con toda seguridad?

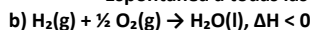


Reacción	ΔH	ΔS	Espontaneidad
$2 SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 SO_3(g)$	< 0	< 0 (menos moléculas)	Espontánea a bajas T
$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$	> 0	> 0	Espontánea a altas T
$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$	< 0	< 0	Espontánea a bajas T
$CaCO_3(s) + 2 HCl(aq) \rightarrow CO_2(g) + CaCl_2(aq) + H_2O(l)$	< 0	> 0	Espontánea a todas T

5. Considera los siguientes procesos químicos e intenta predecir si serán espontáneos:



- Disolución aumenta el desorden $\rightarrow \Delta S > 0$
- $\Delta H < 0 \rightarrow$ exotérmica
- Espontánea a todas las T**



- 1.5 moles gas $\rightarrow$ 1 mol líquido $\rightarrow \Delta S < 0$
- $\Delta H < 0 \rightarrow$ exotérmica
- Espontánea a bajas T**, ΔH domina

6. Razona en que situaciones podrán ser espontáneos los siguientes procesos:



Caso	ΔH	ΔS	Espontáneo
a) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$	Endotérmico, aumenta desorden	Sí a T altas ($T\Delta S > \Delta H$)	
b) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$	Exotérmico, aumenta desorden	Sí a todas las T	
c) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$	Exotérmico, disminuye desorden	Sí a T bajas (ΔH	

7. Para una determinada reacción química $\Delta H = 35,4 \text{ kJ}$ y $\Delta S = 85,5 \text{ J/K}$. Indica si:



b) ¿La reacción da lugar a un aumento o disminución del desorden del sistema?

c) ¿La reacción será espontánea a 298 K?

a) Exotérmica o endotérmica?

- $\Delta H > 0 \rightarrow$ endotérmica

b) Desorden aumenta o disminuye?

- $\Delta S > 0 \rightarrow$ aumenta el desorden

c) Espontánea a 298 K?

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

$$\Delta G = 35.4 \text{ kJ} - 298 \cdot 0.0855 \text{ kJ/K} = 35.4 - 25.5 \approx 9.9 \text{ kJ}$$

- $\Delta G > 0 \rightarrow$ no espontánea a 298 K

8. En la reacción $4 \text{ Ag (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ Ag}_2\text{O (s)}$, la variación de entalpía y la variación de entropía a 25°C y 1 atm valen -61,1 kJ y -132,1 J/K respectivamente. Suponiendo que estos valores son independientes de la temperatura, determinar si: a) ¿Será espontánea en esas condiciones b) ¿y a 500°C?

a) A 25 °C = 298 K

$$\Delta G = -61.1 - 298 \cdot (-0.1321) = -61.1 + 39.35 \approx -21.75 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -61.1 - 298 \cdot (-0.1321) = -61.1 + 39.35 \approx -21.75 \text{ kJ}$$

Espontánea a 25 °C

b) A 500 °C = 773 K

$$\Delta G = -61.1 - 773 \cdot (-0.1321) = -61.1 + 102.1 \approx 41 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -61.1 - 773 \cdot (-0.1321) = -61.1 + 102.1 \approx 41 \text{ kJ}$$

No espontánea a 500 °C

9. El carbonato de calcio se descompone según la siguiente ecuación: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ a) Determinar la variación de entalpía de esta reacción. b) Calcular el volumen de dióxido de carbono medido a 1,5 atm y 27 °C, que se origina al descomponerse 100 kg de carbonato. c) En esta reacción, la entropía, ¿aumenta, disminuye o no se modifica? d) ¿Qué cantidad de calor se necesitaría para producir 7 000 kg de óxido de calcio? Datos: entalpías de formación: $\text{CO}_2(\text{g}) = -393 \text{ kJ/mol}$, $\text{CaCO}_3(\text{s}) = -1207 \text{ kJ/mol}$; $\text{CaO}(\text{s}) = -635 \text{ kJ/mol}$.

a) ΔH

$$\Delta H = [\Delta H_f(\text{CaO}) + \Delta H_f(\text{CO}_2)] - \Delta H_f(\text{CaCO}_3) = (-635 - 393) - (-1207) = -1028 + 1207 = 179 \text{ kJ/mol}$$

b) Volumen de CO_2 producido por 100 kg de CaCO_3

- Masa molar $\text{CaCO}_3 \approx 100 \text{ g/mol} \rightarrow 100 \text{ kg} = 100,000 \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ mol}$
- $PV = nRT$, $P = 1.5 \text{ atm}$, $T = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1000 \cdot 0.0821 \cdot 300}{1.5} \approx 16,420 \text{ L} \approx 16.4 \text{ m}^3$$

c) ΔS

- 1 sólido $\rightarrow$ 1 sólido + 1 gas $\rightarrow \Delta S > 0$ (aumenta el desorden)

d) Calor para 7,000 kg de CaO

- 7,000 kg CaO $\rightarrow$ moles CaO = $7000 \times 1000 \text{ g} / 56 \text{ g/mol} \approx 125,000 \text{ mol}$
- $\Delta H = 179 \text{ kJ/mol}$

$$Q = 125,000 \cdot 179 \approx 22,375,000 \text{ kJ} = 2.24 \times 10^7 \text{ kJ}$$

CUESTIÓN 1B.- En la siguiente tabla se indican los signos de ΔH y de ΔS para cuatro procesos diferentes:

Proceso	(I)	(II)	(III)	(IV)
Signo ΔH	-	+	-	+
Signo ΔS	+	-	-	+

Razona, en cada caso, si el proceso será o no espontáneo.

Un proceso es espontáneo cuando se cumple que $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, cuando $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el primer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, éste siempre será espontáneo porque si se le resta cualquier cantidad a otra negativa, el resultado siempre es otra cantidad negativa. Ello es debido a que el producto $T \cdot \Delta S$ es negativo, y al restarlo a otra cantidad negativa, ΔH , el resultado es otra cantidad negativa, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, condición de espontaneidad.

Para el segundo proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, el producto $T \cdot \Delta S$ es positivo por llevar el producto el signo menos delante y ser ΔS negativo, y al sumar a ΔH otra cantidad positiva la expresión $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$, por lo que todo proceso con estos valores de ΔH y ΔS nunca puede ser espontáneo.

Para el tercer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, éste será espontáneo sólo para temperaturas bajas, pues en estas condiciones el valor absoluto de ΔH es superior al valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el cuarto proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, éste será espontáneo solamente para altas temperaturas, pues en estas condiciones el valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$ puede ser superior a ΔH , es decir, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ que es la condición de espontaneidad.

CUESTIÓN 1B.- La variación de entalpía de la reacción: $\text{Ag}_2\text{O (s)} \rightarrow 2 \text{ Ag (s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)}$ es $\Delta H^\circ = 30,60 \text{ kJ}$. Sabiendo que la variación de entropía de esta reacción es $\Delta S^\circ = 66,04 \text{ J/K}$, y suponiendo que ΔH° y ΔS° permanecen constantes con la temperatura, calcula:

- La variación de energía libre de Gibbs a 25 °C, indicando si la reacción es o no espontánea.
- La temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea.

Resultado: a) $\Delta G = 10,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $T = 463,36 \text{ K} = 190,36^\circ\text{C}$.

a) La variación de la energía libre de Gibbs se obtiene de la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Llevando a dicha expresión los valores de las variables conocidas y operando se obtiene el valor o variación de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = 30,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 66,04 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 10,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por ser positivo el incremento de energía libre la reacción no es espontánea.

b) La reacción será espontánea si la energía libre de Gibbs $\Delta G < 0$, y esto sólo se consigue para altas temperaturas, pues en estas condiciones, el producto $T \cdot \Delta S$ es más negativo y supera a ΔH en valor absoluto y, al efectuar la diferencia, el resultado es negativo. En efecto, haciendo $\Delta G = 0$, despejando la temperatura de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, resulta:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{66,04 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 463,36 \text{ K} \text{ o } 190,36^\circ\text{C}$$

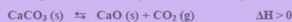
y a partir de esta temperatura la reacción es espontánea, pues $\Delta G < 0$.

CUESTIÓN 1.- El proceso de vaporización de un cierto compuesto A puede expresarse mediante la reacción química: $A(l) \rightleftharpoons A(g)$. Teniendo en cuenta que para la reacción anterior $\Delta H^\circ = 38,0 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 112,9 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$:

- Indica si la reacción de vaporización del compuesto A es espontánea a 25°C .
- Calcula la temperatura a la cual el A (l) se encuentra en equilibrio con el A (g).

Resultado: b) $T = 336,58 \text{ K} = 63,58^\circ \text{C}$.

CUESTIÓN 2.- Considere la siguiente reacción ajustada de descomposición del carbonato cálcico:



Explica, justificando la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- La reacción sólo es espontánea a bajas temperaturas.
- La variación de entropía se opone a la espontaneidad de la reacción.
- La reacción será espontánea a altas temperaturas.

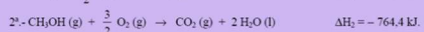
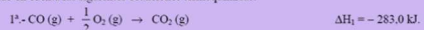
CUESTIÓN 3.- Contesta razonadamente y justifica la respuesta:

- ¿Cuál de los siguientes procesos es siempre espontáneo y cual no lo será nunca?

Proceso	ΔH	ΔS
1	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$
2	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$
3	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$
4	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$

- ¿Por encima de qué temperatura será espontánea una reacción $\Delta H = 98 \text{ kJ}$ y $\Delta S = 125 \text{ J K}^{-1}$?

PROBLEMA 1.- El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción: $\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcula:

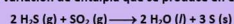
- El cambio de entalpía para la reacción de obtención de metanol a partir de $\text{CO}(g)$ y $\text{H}_2(g)$, indicando si la reacción absorbe o cede calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la síntesis de 1 kg de metanol?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

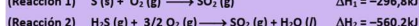
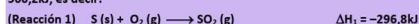
Resultado: a) $\Delta H_1 = -90,2 \text{ kJ}$; b) $Q = 2818,75 \text{ kJ}$.

Al quemar un gramo de etanol se desprende una energía de 29,83 kJ y al quemar uno de ácido acético se desprenden 14,5 kJ. Determina la variación de entalpía que se produce en la oxidación de etanol a ácido acético

Queremos determinar la variación de entalpía que se produce en el proceso:



Sabemos que en la combustión de 1 mol de átomos de azufre en condiciones estándar se desprenden 296,8 kJ y durante la combustión de 1 mol de sulfuro de hidrógeno se desprenden 560,2 kJ, es decir:



a) Una reacción es espontánea cuando cumple que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$, y como tanto ΔH° y ΔS° son positivos, siendo ΔS° muy inferior con respecto al valor de ΔH° , se comprueba fácilmente que la diferencia $\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ > 0$, lo que pone de manifiesto que la vaporización del compuesto A no es un proceso espontáneo.

En efecto: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 38,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 112,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Todo sistema se encuentra en equilibrio, a cierta temperatura, cuando $\Delta G^\circ = 0$, es decir, el compuesto A (l) se encuentra en equilibrio con A (g) cuando $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$, y despejando la temperatura, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, sale la temperatura para la que se establece el equilibrio:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{38,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{112,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 336,58 \text{ K} = 63,58^\circ \text{C}.$$

a) Por producirse en la reacción un desorden molecular, se pasa de un mol de sólido a otro más un mol de gas, la variación de entropía es positiva, es decir, $\Delta S > 0$. De otra parte, una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, analizando los valores de ΔH y $T \cdot \Delta S$, puede determinarse si la reacción es o no espontánea. En efecto, por ser positivo ΔH y negativo $T \cdot \Delta S$, la reacción no puede ser espontánea para cualquier temperatura, pues para un determinado número de ellas, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ y, por ello, $\Delta G > 0$, lo que indica que la reacción no es espontánea a cualquier temperatura.

b) Falsa. Para bajas temperaturas ocurre lo expuesto en el apartado anterior, es decir, el valor absoluto de la variación de entropía es mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía, lo que indica que $\Delta G > 0$ y, por tanto, la reacción no es espontánea.

c) Falsa. Si en ningún caso pudiera producirse que $\Delta G < 0$, podría decirse que la variación de entropía se opone a la espontaneidad de una reacción, pero no es así, ya que hay casos en los que la variación de entropía favorece el que una reacción sea espontánea.

d) Verdadera. En este caso se cumple que el valor absoluto de la variación de entropía es menor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir, si $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, lo que se traduce en que $\Delta G < 0$ y, por ello, a altas temperaturas la reacción es espontánea.

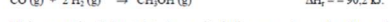
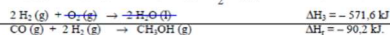
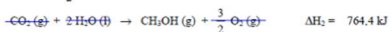
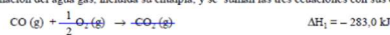
a) Un proceso es espontáneo cuando su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, y no será nunca espontáneo (nunca podrá producirse), cuando su variación de energía libre de Gibbs es mayor que cero, es decir, cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$.

El proceso 1, en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, siempre será espontáneo, sea cual sea el valor de T, porque al ser el producto $T \cdot \Delta S$ positivo, al restar su valor a una cantidad negativa, $\Delta H < 0$, el resultado siempre es negativo y, por tanto, se cumple la condición de espontaneidad, $\Delta G < 0$.

Por el contrario, el proceso 2 en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, nunca será espontáneo para cualquier valor de T, porque al ser el producto $T \cdot \Delta S$ negativo, al sumar una cantidad positiva $[-T \cdot (-\Delta S)]$ es positiva] a otra, la suma total es positiva y, por ello, no se cumple la condición de espontaneidad, es decir, $\Delta G > 0$.

b) Una reacción en la que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ será espontánea, cuando se verifique que el valor absoluto de su entalpía es siempre menor que el valor absoluto del producto de la temperatura absoluta por la variación de entropía, es decir, cuando $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, pues al restar a una cantidad positiva otra mayor, el valor que se obtiene es siempre negativo. Esto ocurre siempre para temperaturas elevadas, pues en estas condiciones siempre el valor positivo $T \cdot \Delta S$ es superior al valor positivo de ΔH , y en estas condiciones se cumple que $\Delta G < 0$, condición de espontaneidad. En efecto, para el caso propuesto, se tiene: $\Delta G = 98 \text{ kJ} - T \cdot 125 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 98 \text{ kJ} - T \cdot 0,125 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, de donde es fácil deducir, que si T es del orden 800 K, $\Delta G < 0$, concretamente, $\Delta G = -2 \text{ kJ}$.

a) Aplicando la ley de Hess se obtiene el cambio de entalpía de la reacción. Para ello, se invierte la ecuación de combustión del metanol y se cambia el signo a su entalpía, se multiplica por 2 la ecuación de formación del agua gas, incluida su entalpía, y se suman las tres ecuaciones con sus entalpías:



El signo negativo de la entalpía de reacción indica que se desprende calor, es decir, la reacción es exotérmica.

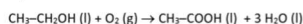
b) Si en la formación de 1 mol de metanol se desprenden 90,2 kJ, pasando los kilogramos de metanol a moles y multiplicándolos por la relación calor-moles de CH_3OH , se obtiene el calor que se desprende en la reacción:

$$\text{Moles de CH}_3\text{OH: } 1 \text{ kg CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1000 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kg CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 31,25 \text{ moles CH}_3\text{OH, y la}$$

$$\text{energía que se desprende es: } 31,25 \text{ moles CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-90,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = -2818,75 \text{ kJ}.$$

Resultado: a) $\Delta H_1 = -90,2 \text{ kJ}$; b) $Q = -2818,75 \text{ kJ}$.

El proceso de oxidación del etanol es:



En primer lugar se calcula la energía que se desprende al quemar 1 mol de cada sustancia (ΔH_{comb}).

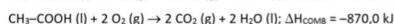
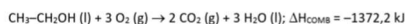
Teniendo en cuenta que P.m. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) = 46 u, y que P.m. (CH_3COOH) = 60 u.

Deducimos:

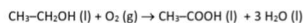
$$\Delta H_{\text{comb}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -29,83 \text{ (kJ/g)} \cdot 46 \text{ (g/mol)} = -1372,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{comb}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = -14,5 \text{ (kJ/g)} \cdot 60 \text{ (g/mol)} = -870,0 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se escriben las ecuaciones de combustión de las dos sustancias:



Restando a la primera ecuación la segunda tenemos:

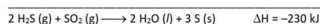
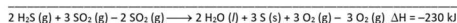
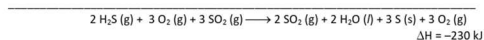
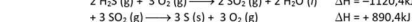
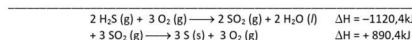
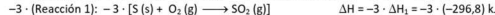
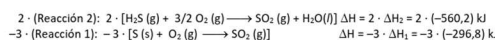


que es el proceso de oxidación de etanol antes indicado.

Aplicando la ley de Hess, la variación de entalpía en el proceso de oxidación del etanol es:

$$\Delta H_{\text{oxid}} = \Delta H_{\text{comb}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) - \Delta H_{\text{comb}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = -1372,2 \text{ kJ} - (-870,0 \text{ kJ}) = -502,2 \text{ kJ}$$

Si nos fijamos bien, la ecuación del proceso pedido se obtiene si multiplicamos la reacción 2 por 2 y le restamos la reacción 1 multiplicada por 3:

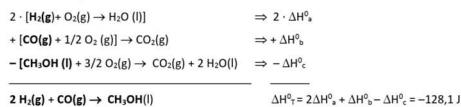


Luego la solución a la pregunta es $\Delta H = -230 \text{ kJ}$

La obtención directa del metanol puede representarse mediante la siguiente ecuación termoquímica: $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$; $\Delta H^\circ = -128,1 \text{ kJ}$.
Obtén este valor de entalpía, de forma indirecta, mediante la combinación de las siguientes ecuaciones termoquímicas:

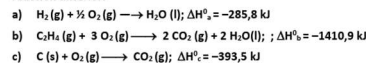
- $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$; $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ}$
- $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$; $\Delta H^\circ = -283,0 \text{ kJ}$
- $\text{CH}_3\text{OH(l)} + \frac{3}{2} \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$; $\Delta H^\circ = -726,5 \text{ kJ}$

Podemos observar que la reacción directa puede conseguirse mediante una combinación algebraica de las ecuaciones de las que se conoce su entalpía de reacción. Bastaría con multiplicar la reacción a por 2, sumarle la reacción b y restarle la reacción c:

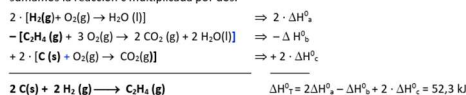


Luego la solución a la pregunta es $\Delta H = -128,1 \text{ J}$.

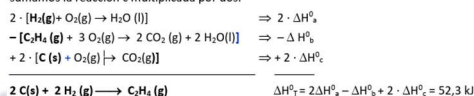
- La reacción $2 \text{C(s)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ no puede realizarse directamente. Utiliza las siguientes ecuaciones termoquímicas para determinar la entalpía de reacción estándar correspondiente a la reacción anterior:



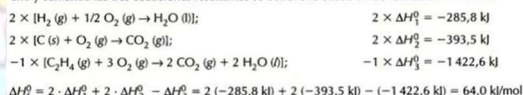
Podemos obtener la reacción directa mediante la siguiente combinación algebraica de las ecuaciones de las que se conoce su entalpía de reacción: multiplicamos por dos la reacción a, le restamos la reacción b y le sumamos la reacción c multiplicada por dos.



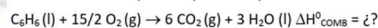
Podemos obtener la reacción directa mediante la siguiente combinación algebraica de las ecuaciones de las que se conoce su entalpía de reacción: multiplicamos por dos la reacción a, le restamos la reacción b y le sumamos la reacción c multiplicada por dos.



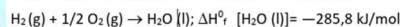
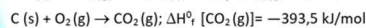
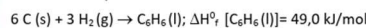
Multiplicando a la primera y a la segunda ecuación del enunciado por dos y a la tercera por menos uno y sumando las tres ecuaciones resultantes se obtiene la ecuación de formación del eteno:



La ecuación termoquímica que corresponde a la combustión del benceno es la siguiente:



Esta ecuación puede obtenerse como una combinación de las siguientes:

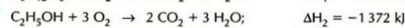


De forma que $\Delta H^\circ_{\text{COMB}} = 6 \cdot \Delta H^\circ_f [\text{CO}_2\text{(g)}] + 3 \cdot \Delta H^\circ_f [\text{H}_2\text{O(l)}] - \Delta H^\circ_f [\text{C}_6\text{H}_6\text{(l)}]$

Luego: $\Delta H^\circ_{\text{COMB}} = 6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - 49,0 = -3267,4 \text{ kJ}$

La reacción de fermentación de la glucosa es: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$

Las reacciones de combustión son:

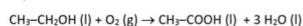


Restando a la primera ecuación la segunda multiplicada por dos obtenemos la variación de entalpía de la ecuación pedida: $\Delta H = \Delta H_1 - 2 \Delta H_2 = -2815 \text{ kJ} - 2(-1372 \text{ kJ}) = -71 \text{ kJ}$

En el proceso se producen dos moles de alcohol por cada mol de glucosa, por tanto la energía desprendida en la producción de un mol de alcohol a partir de la fermentación de glucosa es:

$$\Delta H = -\frac{71 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -35,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ y la reacción es exotérmica.}$$

El proceso de oxidación del etanol es:



En primer lugar se calcula la energía que se desprende al quemar 1 mol de cada sustancia (ΔH_{COMB}).

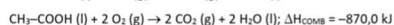
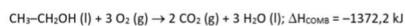
Teniendo en cuenta que P.m. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) = 46u. y que P.m. (CH_3COOH) = 60u.

Deducimos:

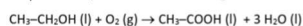
$$\Delta H_{\text{COMB}} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -29,83 \text{ (kJ/g)} \cdot 46 \text{ (g/mol)} = -1372,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{COMB}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = -14,5 \text{ (kJ/g)} \cdot 60 \text{ (g/mol)} = -870,0 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se escriben las ecuaciones de combustión de las dos sustancias:



Restando a la primera ecuación la segunda tenemos:

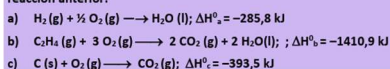


que es el proceso de oxidación de etanol antes indicado.

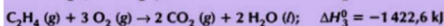
Aplicando la ley de Hess, la variación de entalpía en el proceso de oxidación del etanol es:

$$\Delta H_{\text{OXID}} = \Delta H_{\text{COMB}} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) - \Delta H_{\text{COMB}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = -1372,2 \text{ kJ} - (-870,0 \text{ kJ}) = -502,2 \text{ kJ}$$

La reacción $2 \text{C(s)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ no puede realizarse directamente. Utiliza las siguientes ecuaciones termoquímicas para determinar la entalpía de reacción estándar correspondiente a la reacción anterior:



Calcula la entalpía normal de formación del eteno a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Determina la entalpía de combustión del benceno utilizando los valores de las entalpías de formación del benceno, del agua y del dióxido de carbono.

$$\Delta H^\circ_f [\text{C}_6\text{H}_6\text{(l)}] = 49,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f [\text{CO}_2\text{(g)}] = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f [\text{H}_2\text{O(l)}] = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

Las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son -2815 kJ/mol y -1372 kJ/mol , respectivamente. Con estos datos, calcula la energía intercambiada en la formación de un mol de etanol a partir de la fermentación de la glucosa. ¿Es exotérmica la reacción?

Al quemar un gramo de etanol se desprende una energía de 29,83 kJ y al quemar uno de ácido acético se desprenden 14,5 kJ. Determina la variación de entalpía que se produce en la oxidación de etanol a ácido acético.

4. Calorimetría

13. Una bala de un cañón de 5 kg de hierro a 80 °C se cae sobre un lago helado. ¿Qué cantidad de agua se funde?

Enfriarse : $Q = mc\Delta T$ $Q = 5 \text{ kg} \cdot 450 \text{ J} \cdot (80 - 0) ^\circ\text{C}$ $Q = 5 \cdot 450 \cdot 80 = 180000 \text{ J}$

Agua fundida: $Q = m_{\text{agua}} \cdot L_f$ $m_{\text{agua}} = Q / L_f$ $m_{\text{agua}} = 180000 / 3.34 \cdot 10^5 = 0.539 \text{ kg}$

14. Un trozo de 50 g de aluminio a 20 °C se enfría a -195.75 °C colocándolo en un recipiente grande con nitrógeno líquido a esa temperatura. Calcular la cantidad de nitrógeno que se vaporiza en este proceso. El calor latente de vaporización del nitrógeno es 47.56 kcal/kg.

$$Q = m_{N_2} \cdot L_{N_2} \quad m_{N_2} = \frac{Q}{L_{N_2}} = \frac{2318.8 \text{ cal}}{47,560 \text{ cal/kg}} \quad m_{N_2} \approx 0.04878 \text{ kg} = 48.78 \text{ g}$$

17. ¿Qué cantidad de vapor inicialmente a 130 °C se requiere para calentar 200 g de agua en un recipiente de vidrio de 100 g de 20 °C a 50 °C?

Solución: $m_{\text{vapor}} = 11.2 \text{ g}$

Datos:

- Masa del agua: $m_{\text{agua}} = 200 \text{ g}$
- Temperatura inicial del agua: $T_{\text{agua,i}} = 20 ^\circ\text{C}$
- Temperatura final del agua: $T_{\text{agua,f}} = 50 ^\circ\text{C}$
- Masa del vaso: $m_{\text{vaso}} = 100 \text{ g}$
- Calor específico del agua: $c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$
- Calor específico del vidrio: $c_{\text{vaso}} = 0.2 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$
- Temperatura del vapor: $T_{\text{vapor}} = 130 ^\circ\text{C}$
- Calor latente de condensación del vapor: $L_v = 540 \text{ cal/g}$
- Calor específico del agua (para enfriarse de 100 a 50 °C): $c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

Paso 1: Calor necesario para calentar el agua y el vaso
 $Q_{\text{necesario}} = Q_{\text{agua}} + Q_{\text{vaso}}$

$Q_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T_f - T_i) = 200 \cdot 1 \cdot (50 - 20) = 6000 \text{ cal}$

$Q_{\text{vaso}} = m_{\text{vaso}} \cdot c_{\text{vaso}} \cdot (T_f - T_i) = 100 \cdot 0.2 \cdot (50 - 20) = 600 \text{ cal}$

$Q_{\text{necesario}} = 6000 + 600 = 6600 \text{ cal}$

Paso 2: Calor cedido por el vapor al condensarse y enfriarse hasta 50 °C

El vapor primero se condensa a 100 °C, liberando calor latente:

$Q_1 = m_{\text{vapor}} \cdot L_v = m_{\text{vapor}} \cdot 540$

Luego el agua formada se enfría de 100 a 50 °C:

$Q_2 = m_{\text{vapor}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot (100 - 50) = m_{\text{vapor}} \cdot 50$

$Q_{\text{cedido}} = Q_1 + Q_2 = m_{\text{vapor}} (540 + 50) = m_{\text{vapor}} \cdot 590$

Paso 3: Igualar calor cedido con calor necesario

$Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{necesario}}$

$$m_{\text{vapor}} \cdot 590 = 6600 \quad m_{\text{vapor}} = \frac{6600}{590} \approx 11.19 \text{ g}$$

5. Clasificar por signo de ΔH (conceptual, fácil) Para cada reacción indica si es exotérmica o endotérmica sabiendo el signo de ΔH : a) $\Delta H = -150 \text{ kJ}$ b) $\Delta H = +45 \text{ kJ}$ c) $\Delta H = 0 \text{ kJ}$

a) $\Delta H = -150 \text{ kJ} \rightarrow$ signo negativo $\rightarrow$ exotérmica (libera calor).

b) $\Delta H = +45 \text{ kJ} \rightarrow$ signo positivo $\rightarrow$ endotérmica (absorbe calor).

c) $\Delta H = 0 \text{ kJ} \rightarrow$ no hay cambio neto de entalpía $\rightarrow$ ni exo ni endo (caso ideal; normalmente equilibrio o procesos a-entalpía).

6. Calcular la energía, en julios, que hay que suministrar a 41.3g de zinc para elevar su temperatura de 19.8°C a 90°C. Solución: $Q = 1.13 \times 10^3 \text{ J}$

$m = 41.3 \text{ g}$

calor específico del zinc: $c = 0.387 \text{ J/g}^\circ\text{C}$

$\Delta T = 90 - 19.8 = 70.2 ^\circ\text{C}$

$Q = mc\Delta T$

$Q = 41.3 \cdot 0.387 \cdot 70.2 = 1122.0 \text{ J}$

$Q \approx 1,12 \times 10^3 \text{ J}$

7. El calor necesario para fundir 10g de hielo es $Q = 3330 \text{ J}$. ¿Cuál es el calor que interviene en la solidificación de 10g de agua líquida? Solución:

Si el calor necesario para fundir 10 g $Q = +3330 \text{ J}$, la **solidificación** es el proceso inverso

$Q = -3330 \text{ J}$

8. ¿Cuántas calorías deben suministrarse a 60g de hielo a -10°C para que se funda y elevarla temperatura del agua a 40°C?

hielo = 0.50 cal y agua = 1 Calentar hielo de -10 a 0 $Q_1 = mc \Delta T = 60 \cdot 0.50 \cdot 10 = 300 \text{ cal}$

Fundir el hielo 0 a 0 : $Q_2 = m L_f = 60 \cdot 80 = 4800 \text{ cal}$

Calentar el agua de 0 a 40 $Q_3 = mc \Delta T = 60 \cdot 1 \cdot 40 = 2400 \text{ cal}$

$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 300 + 4800 + 2400 = 7500 \text{ cal}$ o 7.5 kcal

9. Al calentar 800g de cierta sustancia, la temperatura se eleva de 15°C a 35°C. Si el proceso ha requerido 11200cal, ¿cuál es el calor específico de dicha sustancia? ¿Y la capacidad calorífica de esos 800g?

Enunciado:

$m = 800 \text{ g}$

$\Delta T = 35 - 15 = 20$

$Q = 11200 \text{ cal}$

$$c = \frac{Q}{m \Delta T} = \frac{11200}{800 \cdot 20} = \frac{11200}{16000} = 0.7 \text{ cal}$$

Capacidad calorífica del conjunto: $C = mc = 800 \cdot 0.7 = 560 \text{ cal}$

10. El helio líquido ebulle a 4.2K, y su calor latente de vaporización es de 4.99cal/g. Se pretende evaporar 20L de He líquido mediante un calefactor eléctrico sumergido de 15W de potencia. Si la densidad del helio líquido es 0.125g/cm3, ¿cuánto tiempo se empleará en el proceso de evaporación?

$L_v = 4.99 \text{ cal}$

volumen $V = 20 \text{ L} = 20000 \text{ cm}^3$

densidad $\rho = 0.125 \text{ g}$

potencia calefactor $P = 15$

$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$

Masa de He líquido: $m = \rho V = 0.125 \cdot 20000 = 2500 \text{ g}$

Calor necesario (en calorías): $Q_{\text{cal}} = mL = 2500 \cdot 4.99 = 12475 \text{ cal}$

Convertir a joules: $Q_J = 12475 \cdot 4.186 \approx 5.222 \times 10^4 \text{ J}$

$$t = \frac{Q_J}{P} \approx \frac{52220.35}{15} \approx 3481.4 \text{ s} = 58 \text{ min}$$

11: Calor absorbido por un cuerpo Un trozo de cobre de masa 200 g se calienta desde 20 °C hasta 80 °C. El calor específico del cobre es $c = 0,385 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$. Calcula el calor absorbido.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 200 \cdot 0,385 \cdot 60 = 4620 \text{ J}$$

12 Identificar por observación (fácil-práctico) Indica si las siguientes observaciones corresponden a una reacción exotérmica o endotérmica y por qué: a) Un vaso que contenía una solución se calienta al añadir una sal. b) Una bolsa instantánea para enfriar (bolsa que enfría al mezclar dos sobres) disminuye su temperatura.

a) Se calienta → sistemas liberan calor al exterior → exotérmica.

b) Se enfría → sistema absorbe calor del exterior → endotérmica.

13. Un recipiente tiene una capacidad calorífica total de 840 J/°C. ¿Cuánto calor absorbe si la temperatura sube 15 °C?

$$Q = C \cdot \Delta T = 840 \cdot 15 = 12\,600 \text{ J}$$

14. Relacionar ΔH y temperatura del entorno (conceptual) Explica por qué una reacción exotérmica puede no producir que la temperatura del recipiente aumente si hay una fuerte pérdida de calor al entorno (ej.: recipiente con pérdidas).

Aunque la reacción libere energía ($\Delta H < 0$), si el sistema pierde calor rápidamente al entorno (convección, radiación o conducción) la temperatura del contenido puede no aumentar apreciablemente. La observación de temperatura depende del balance entre calor liberado y pérdidas. Importante distinguir energía liberada (propiedad termodinámica) de cambio de temperatura observado (efecto práctico).

15 — Identificación usando reacciones conocidas (intermedio) Clasifica como exotérmica o endotérmica (sin buscar valores numéricos) las siguientes transformaciones y justifica brevemente: a) Combustión de una vela. b) Fusión del hielo a 0 °C (bajo presión estándar). c) Disolución de cloruro de amonio (NH_4Cl) en agua (típico en mantas de experimentos).

a) Combustión → exotérmica (combustión libera energía como calor y luz).

b) Fusión del hielo → endotérmica (se necesita energía para romper la red de hielo y pasar a agua líquida).

c) Disolución de NH_4Cl suele ser endotérmica (absorbe calor y la solución se enfría).

16. Se tienen 0,5 kg de agua (500 g) que se enfrían de 80 °C a 25 °C. Calor específico del agua: $c = 4,18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad Q = 500 \cdot 4,18 \cdot (-55) = -114\,950 \text{ J}$$

17: Expansión de un gas Un gas se expande a presión constante de 100 kPa desde un volumen de 2 L a 6 L. Calcula el trabajo realizado.

$$P = 100 \text{ kPa} = 100\,000 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = 6 - 2 = 4 \text{ L} = 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = -P \cdot \Delta V \quad W = -100\,000 \cdot 4 \times 10^{-3} = -400 \text{ J}$$

18 — Problema de confrontación (pensamiento crítico) Un alumno afirma: «Si una reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$), al aumentar la temperatura inicial del sistema la reacción será más exotérmica (ΔH cambiará a un valor más negativo)». ¿Está en lo cierto? Explica.

No. ΔH (entalpía de reacción) es una función de estado y, para cambios pequeños de temperatura, varía muy poco; no cambia de signo sólo porque la T inicial sea mayor. Lo que sí puede cambiar notablemente son las velocidades o el equilibrio (K) de la reacción con la temperatura, pero ΔH no se vuelve más "exotérmica" simplemente porque comenzaste más caliente. (Se puede usar capacidad calorífica y relaciones de Kirchhoff para ver variaciones, pero no como afirmación general.)

19. Un gas se comprime de 8 L a 3 L bajo una presión constante de 200 kPa. Calcula el trabajo.

$$P = 200 \text{ kPa} = 200\,000 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = 3 - 8 = -5 \text{ L} = -5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = -P \cdot \Delta V \quad W = -200\,000 \cdot (-5 \times 10^{-3}) = +1000 \text{ J}$$

20. ¿Qué cantidad de calor se desprende cuando 100 g de vapor de agua a 150 °C se enfrían y condensan produciendo 100 g de agua líquida a 50 °C?

1. Enfrir vapor de 150 °C a 100 °C:

$$\Delta T = 100 - 150 = -50 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q_1 = m \cdot c_{\text{vapor}} \cdot \Delta T = 100 \cdot 0,48 \cdot (-50) = 100 \cdot 0,48 \cdot (-50) \quad 0,48 \cdot 50 = 24 \rightarrow 100 \cdot (-24) = -2400 \text{ cal}$$

2. Condensación a 100 °C:

$$Q_2 = m \cdot (-L_v) = 100 \cdot (-540) = -54000 \text{ cal}$$

3. Enfrir agua líquida de 100 °C a 50 °C:

$$\Delta T = 50 - 100 = -50 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q_3 = m \cdot c_{\text{liq}} \cdot \Delta T = 100 \cdot 1 \cdot (-50) = -5000 \text{ cal}$$

$$\text{Total } Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -2400 + (-54000) + (-5000) = -61400 \text{ cal}$$

21. ¿Qué cantidad de calor se desprende cuando 100 g de vapor de agua a 150 °C se enfrían y congelan produciendo 100 g de hielo a 0 °C?

1. Enfrir vapor 150 → 100 °C: ya calculado = $Q_1 = -2400 \text{ cal}$

2. Condensación a 100 °C: $Q_2 = -54000 \text{ cal}$

3. Enfrir agua líquida 100 → 0 °C: $\Delta T = -100 \text{ }^\circ\text{C}$

$$Q_3 = 100 \cdot 1 \cdot (-100) = -10000 \text{ cal}$$

4. Congelación (líquido → hielo) a 0 °C:

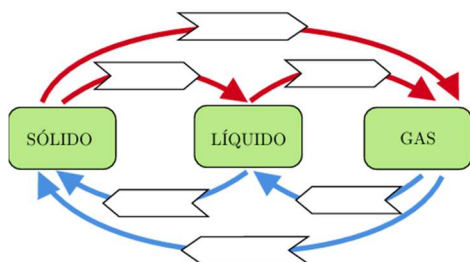
$$Q_4 = m \cdot (-L_f) = 100 \cdot (-80) = -8000 \text{ cal}$$

$$\text{Total } Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = -2400 - 54000 - 10000 - 8000 = -74400 \text{ cal} = -74,4 \text{ kcal}$$

5. Cambios de fase y diagramas

Conceptos básicos:

1. Rellena con los nombres de los cambios de estado la siguiente figura



2. Clasifica estos sistemas en abiertos, cerrados y aislados: a) Unabotella de agua fría expuesta a temperatura ambiente. (cerrado) b) Un termo lleno de café. (aislado) c) Un termómetro de mercurio. (cerrado) d) Una olladeaguahirviendo (abierto). e) Unmotordecombustión. (abierto) f) Unaolla depresión (olla exprés). (cerrado)

3. Clasifica las siguientes variables en extensivas e intensivas: masa E , presión P , volumen V , densidad ρ , temperatura T

4. ¿Quévariables termodinámicas no son funciones de estado?

Son aquellas que dependen del camino recorrido y no solo del estado inicial y final.

→ Trabajo (W): El **trabajo** realizado durante un proceso depende de cómo se hace la expansión/compresión.

→ Calor (Q): El **calor** transferido también depende del proceso seguido.

Sistema abierto → intercambia masa y energía.
Sistema cerrado → no intercambia masa, pero sí energía.
Sistema aislado → no intercambia ni masa ni energía

Extensivas: dependen de la cantidad de materia.
Intensivas: NO dependen de la cantidad de materia.

Trabajo y diagrama

20. En la expansión de un gas ideal el trabajo lo realiza ¿el gas o el entorno?

El **gas** realiza el trabajo sobre el entorno (es decir, el sistema realiza trabajo). En la convención usual $W > 0$ si el sistema hace trabajo sobre el entorno; en la fórmula de la 1.ª ley que usamos aquí $\Delta U = Q - W$ es el trabajo hecho **por** el sistema.

21. Un gas que está encerrado en un cilindro de 5 L sufre una expansión hasta 8 L cuando la presión exterior es de 150 kPa. ¿Cuál es el valor del trabajo de expansión?

Solución: $W = -450 \text{ J}$

$$\Delta V = 8 - 5 = 3 \text{ L} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

$$W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -150000 \text{ Pa} \cdot 0.003 \text{ m}^3 = -450 \text{ J}.$$

22. En un recipiente tenemos 34 g de gas amoníaco a 27 °C y a la presión de 100 kPa. Representa los siguientes procesos en un diagrama $p - V$ y calcula el trabajo de expansión en cada uno de ellos:

a) Expansión a presión constante hasta duplicar su volumen y, luego, transformación a volumen constante hasta que su presión se reduzca a la mitad.

b) Transformación a volumen constante hasta que su presión se reduzca a la mitad y, luego, expansión a presión constante hasta duplicar el volumen.

Solución: a) $W = -3029 \text{ J}$; b) $W = -1514 \text{ J}$

23. Un gas ideal ocupa un volumen de 10 L a una temperatura de 300 K. Si se calienta hasta 450 K, a una presión constante de 2 atm, ¿cuál es el trabajo realizado por el gas en la expansión? Representalo en un diagrama $P - V$.

Solución: $W = -1013 \text{ J}$

$$A \text{ P constante, } V \propto T. V_f = 10 \text{ L} \cdot \frac{450}{300} = 15 \text{ L. } \Delta V = 5 \text{ L} = 0.005 \text{ m}^3.$$

$$P = 2 \text{ atm} = 2 \cdot 101325 \text{ Pa} = 202650 \text{ Pa}.$$

$$W = -P \Delta V = -202650 \cdot 0.005 \approx -1013.25 \text{ J}.$$

24. Sea un sistema formado por 0.5 mol de nitrógeno a una presión de 1 atm y una temperatura de 25 °C. Calcula el trabajo transferido en los siguientes casos:

a) Se enfría a volumen constante hasta una presión de 0.8 atm y luego se calienta a presión constante hasta ocupar un volumen de 14.22 L.

b) Se calienta a presión constante hasta ocupar un volumen de 14.22 L y luego se enfría a volumen constante hasta que su presión es de 0.8 atm.

Construye los diagramas $p-V$ correspondientes y explica por qué el trabajo no es una función de estado.

Solución: a) $W = -162.8 \text{ J}$; b) $W = -202.6 \text{ J}$

Paso 1 (V constante): $W_1 = 0$.

Paso 2 (P constante = 0.8 atm → $P = 0.8 \cdot 101325 \text{ Pa}$):

$$W_2 = -P(V_f - V_i) \approx -0.8 \cdot 101325 \cdot (0.01422 - 0.012233)$$

a) Numérico: $W \approx -161.1 \text{ J}$.

Paso 1 ($P=1 \text{ atm}$): $W_1 = -101325 \cdot (0.01422 - 0.012233) \approx -201.4 \text{ J}$.

Paso 2 (V constante): $W_2 = 0$.

b) Trabajo total $\approx -201.4 \text{ J}$.

25. Un gas ideal experimenta un proceso cíclico A-B-C-D-A. El gas inicialmente tiene un volumen de 1 L y una presión de

2 atm y se expande a P constante hasta un volumen de 2.5 L, después de lo cual se enfría a V constante hasta que su presión es 1 atm. Después, se comprime a P constante hasta que el volumen es de nuevo 1 L. Finalmente se calienta a V constante hasta volver a su estado original.

- Representa el proceso en un diagrama $P - V$.
- Determina el trabajo total realizado por el gas.
- Calcula el calor total añadido durante el ciclo.

a)

Sólo los procesos a P constante aportan trabajo (los de V constante aportan 0). Tomando 1 atm·L = 101.325

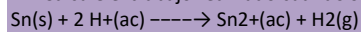
J:

- $W(A \rightarrow B) = -P_{AB} \Delta V = -2 \text{ atm} \cdot (2.5 - 1.0) \text{ L} = -3.0 \text{ atm} \cdot \text{L} \approx -303.98 \text{ J}$.
- $W(C \rightarrow D) = -P_{CD} \Delta V = -1 \text{ atm} \cdot (1.0 - 2.5) \text{ L} = +1.5 \text{ atm} \cdot \text{L} \approx +151.99 \text{ J}$.
- Trabajo neto $W_{\text{total}} = -303.98 + 151.99 \approx -151.99 \text{ J}$.

b)

c) Para un ciclo completo $\Delta U = 0$ luego por la 1.ª ley $Q_{\text{total}} = W_{\text{total}}$ Por tanto **$Q_{\text{total}} \approx -152 \text{ J}$** neto, es calor extraído del sistema).

27. Calcule el trabajo realizado cuando se disuelven 50.0 g de estaño en un exceso de ácido a 1.00 atm y 25 °C:



Suponga comportamiento de gas ideal.

Solución: $W = -1043 \text{ J}$

Reacción produce $\text{H}_2(\text{g})$ (gaz): $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$ (1 mol Sn $\rightarrow$ 1 mol H_2).

$$\text{Moles de Sn: } n = \frac{50.0}{118.71} \approx 0.4212 \text{ mol.}$$

Trabajo de expansión (gases ideales, $P = 1 \text{ atm}$): $W = -P \Delta V = -nRT$.

Con $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$:

$$W = -nRT \approx -0.4212 \cdot 8.314 \cdot 298.15 \approx -1.04 \times 10^3 \text{ J.}$$

