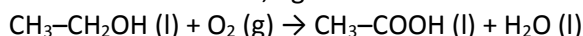


Química 2º Bach. Termoquímica. Ejemplos de cuestiones y EXÁMENES DE CURSOS ANTERIORES.

1. Sabiendo que, en condiciones estándar, al quemar 2,5 g de etanol se desprenden 75 kJ y al hacer lo mismo con 1,5 g de ácido acético se obtienen 21 kJ, calcula para el proceso:



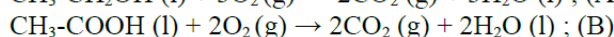
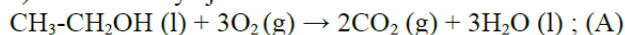
a) Los calores de combustión molares de etanol y ácido acético.

b) El valor de ΔH° de la reacción del enunciado.

c) El valor de ΔU° de la reacción del enunciado.

Datos. $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Masas atómicas: $\text{H} = 1$, $\text{C} = 12$ y $\text{O} = 16$.

a) Planteamos y ajustamos las reacciones de combustión del enunciado:



Calculamos los calores de combustión molares. Tomamos signo negativo según convenio al ser las combustiones exotérmicas

$$M(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}) = 12 \cdot 2 + 16 + 6 = 46 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_c = \frac{-75 \text{ kJ}}{2,5 \text{ g etanol}} \cdot \frac{46 \text{ g etanol}}{1 \text{ mol etanol}} = -1380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol etanol}}$$

$$M(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 12 \cdot 2 + 2 \cdot 16 + 4 = 60 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_c = \frac{-21 \text{ kJ}}{1,5 \text{ g ácido acético}} \cdot \frac{60 \text{ g ácido acético}}{1 \text{ mol ácido acético}} = -840 \frac{\text{kJ}}{\text{mol ácido acético}}$$

b) Llamando C a la reacción del enunciado $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH (l)} + \text{H}_2\text{O (l)}$, podemos plantear $C = A - B$, y utilizando la ley de Hess

$$\Delta H_r(C) = \Delta H_r(A) - \Delta H_r(B) = -1380 - (-840) = -540 \text{ kJ/mol}$$

c) En las reacciones $P = \text{cte}$, $\Delta H = \Delta U - P\Delta V$, luego $\Delta U = \Delta H + P\Delta V$

Como el único reactivo o producto en estado gaseoso es el oxígeno, podemos plantear utilizando la ley de los gases ideales $V = nRT/P$ siendo n el número de moles de oxígeno, iguales por estequiometría al de etanol. Si lo expresamos por mol, será $V = RT/P$.

$$\Delta U = \Delta H + RT = -540 \text{ kJ/mol} + 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 298 \text{ K} = -537,5 \text{ kJ/mol}$$

2. Considere los procesos de licuación del hidrogeno: $\text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (l)}$, $\Delta H_l = -1,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; y de combustión del mismo gas: $\text{H}_2 \text{ (g)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$, $\Delta H_c = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) En ambos procesos $S < 0$.

b) Ambos procesos son espontáneos a cualquier temperatura.

c) Para la combustión $\text{H}_2 \text{ (l)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ se tiene $\Delta H'_c = -241 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

d) La energía de cada enlace O-H es $242/2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Verdadero: en ambos procesos disminuye el número de moles gaseosos, por lo que la entropía disminuye

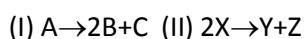
b) Falso. Espontáneo a cualquier temperatura implicaría que $\Delta G < 0$ a cualquier temperatura, pero como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, y la variación de entropía es negativa en ambos casos, a altas temperaturas siempre tendremos $\Delta G > 0$ y no serán espontáneos.

c) Verdadero, utilizando la ley de Hess la combustión en estado líquido se puede escribir como combustión en estado gaseoso menos licuación, por lo que $\Delta H_{cl} = \Delta H_{cg} - \Delta H_l = -242 - (-1) = -241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d) Falso. En la reacción de combustión de H_2 gas se forman dos enlaces O-H, por lo que tan solo esos dos enlaces supondrían $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es la entalpía total de la reacción, lo que implicaría que los enlaces H-H y O-O rotos no tendrían energía de enlace asociada, lo que es falso.

$$\Delta H_r = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}; \Delta H_r = E(\text{H-H}) + 1/2(\text{O=O}) - 2E(\text{O-H}); -242 = E(\text{H-H}) + 1/2(\text{O=O}) - 242$$

3. Considera las dos reacciones siguientes en las que todas las especies son gases ideales:



a) Escribe para cada una de ellas la relación existente entre su variación de entalpía y su variación de energía interna.

b) Indica razonadamente cuál de ellas tendrá mayor variación de entropía.

a) La entalpía de un proceso es la suma de la variación de energía interna más el trabajo mecánico, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Si suponemos gases ideales y temperatura constante, $PV=nRT$, luego

$$\Delta(PV)=\Delta(n)RT$$

$$(I) \Delta H = \Delta U + \Delta(n)RT = \Delta U + (3-1)RT = \Delta U + 2RT$$

$$(II) \Delta H = \Delta U + \Delta(n)RT = \Delta U + (2-2)RT = \Delta U$$

b) En la reacción I se pasa de 1 mol a 3 moles gaseosos, mientras que en la II no hay variación de número de moles, por lo que el sistema se desordenará más en la primera y tendrá mayor variación de entropía.

4. El octano es un componente de las gasolinas y su densidad es $0,70 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Calcula:

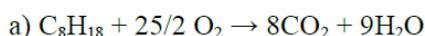
a) La entalpía de combustión estándar de un mol de octano líquido.

b) La energía desprendida en la combustión de 2L de octano.

c) El volumen de oxígeno, medio a 37°C y 2 atm, que se gastara en la combustión anterior.

Datos. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; masas atómicas: C = 12; H = 1

Entalpias de formación ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{CO}_2(\text{g})=-393$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})=-286$; octano(l)=-250.



$$\Delta H_c^\circ = 9 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - ((\Delta H_f^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) + 25/2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)) =$$

$$\Delta H_c^\circ = 9 \cdot (-286) + 8 \cdot (-393) - (-250 + 0) = -5468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) En 2 L de octano tenemos $d=m/V$; $m=d \cdot V=0,7 \cdot 2000=1400 \text{ g}$ de octano.

$$\text{Masa molecular octano} = 8 \cdot 12 + 18 \cdot 1 = 114$$

En 2 L de octano tenemos $1400/114=12,28 \text{ mol}$ de octano

$$\text{La energía desprendida será } 12,28 \text{ mol} \cdot 5468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 67147 \text{ kJ}$$

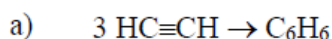
c) Según la estequiometría de la reacción $n(\text{O}_2)=25/2 \cdot n(\text{octano}) = 25/2 \cdot 12,28 = 153,5 \text{ mol}$ de O_2

Utilizando la ley de los gases ideales $V=nRT/P=(153,5 \cdot 0,082 \cdot (273+37))/2=1951 \text{ L}$ de O_2 .

5. El método de Berthelot para la obtención de benceno (C_6H_6) consiste en hacer pasar acetileno (etino) a través de un tubo de porcelana calentado al rojo. Determina la energía (expresada en kJ) que se libera en la combustión de 1 gramo de benceno. Calcula ΔH° de la reacción de formación del benceno a partir del acetileno.

Datos. Masas atómicas: H = 1 y C = 12.

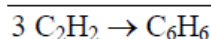
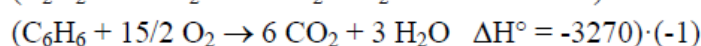
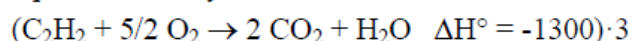
Entalpias de combustión ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): Acetileno: -1300; Benceno: -3270.



$$\text{b) } n(\text{benceno}) = \frac{m(\text{g})}{Pm} = \frac{1}{78} = 0,0128 \text{ moles}$$

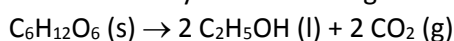
$$Q = \Delta H_c^\circ = 0,0128 \cdot 3270 = 41,9 \text{ kJ}$$

c) Aplicamos la ley de Hess:



$$\Delta H_R^\circ = 3 \cdot (-1300) + 3270 = -630 \text{ kJ/mol.}$$

6. La levadura y otros microorganismos fermentan la glucosa a etanol y dióxido de carbono:

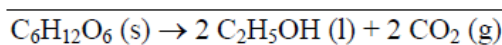
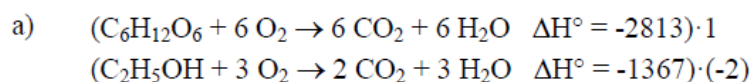


a) Calcula la entalpía estándar de la reacción.

b) Calcula la energía desprendida en la obtención de 4,6 g de etanol a partir de glucosa.

c) ¿Para qué temperaturas será espontánea la reacción? Razona la respuesta.

Datos. Entalpias de combustión estándar (kJ·mol⁻¹): glucosa = -2813; etanol = -1367.
Masas atómicas: C=12; H=1; O=16.



$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = -2813 + 2 \cdot 1367 = -79 \text{ kJ/mol.}$$

b)
$$n(\text{etanol}) = \frac{m(\text{g})}{Pm} = \frac{4,6}{46} = 0,1 \text{ moles de etanol}$$

$$n(\text{glucosa}) = 0,1 \text{ moles de etanol} \cdot \frac{1 \text{ mol de glucosa}}{2 \text{ moles de etanol}} = 0,05 \text{ moles de glucosa}$$

$$Q = n_{\text{glucosa}} \cdot \Delta H_{\text{R}}^\circ = 0,05 \cdot 79 = 3,95 \text{ kJ}$$

c) $\Delta H < 0$

$\Delta S > 0$ porque la entropía de los productos (líquido + gas) es mayor que la de los reactivos (sólido).

Luego $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ (espontánea) a cualquier temperatura.

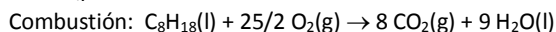
7. Quemamos 25 g de octano a volumen constante desprendiéndose 1200 kJ. ¿Cuál será ΔU y ΔH en la combustión de 3 moles de octano a 25 °C?

$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 114 \text{ g/mol}$
25 g 3·114 g

———— = ————— $\Rightarrow Q = 16416 \text{ kJ}$

1200 kJ Q

$\Delta U = Q_v = -16416 \text{ kJ}$



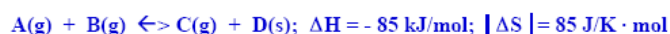
$\Delta n = 8 - 25/2 = -4,5 \text{ mol}$ de gases por cada mol de octano. Como se queman 3 moles de octano, $\Delta n = 3 \cdot (-4,5 \text{ mol}) = -13,5 \text{ mol}$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T = -16416 \text{ kJ} - 13,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}$

$\Delta H = -16449 \text{ kJ}$

8.

3.- Dada la reacción:



- a) a) Indique, justificadamente, cuál será el signo de ΔS .
b) b) ¿A qué temperatura estará en equilibrio la reacción?
c) c) ¿A partir de qué temperatura será espontánea la reacción?

Solución:

a) En la reacción dada hay dos sustancias gaseosas en el primer miembro y una gaseosa y otra sólida en el segundo miembro. Por esta razón, el desorden será menor en el segundo miembro, con lo que la entropía disminuirá en la reacción. $\Delta S < 0$.

a) Cuando $\Delta G = 0$, la reacción estará en equilibrio.

Según la relación: $\Delta G = \Delta S - T \Delta S$; $\Delta G = -85 - T \cdot (-85 \cdot 10^{-3}) = 1000 \text{ K}$

c) Si $T < 1000 \text{ K}$, $\Delta G < 0$, y la reacción será espontánea.

9. Al quemar completamente 3 g de un hidrocarburo $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ en condiciones estándar, se desprenden 144,7 kJ; al quemar completamente 2 g de otro hidrocarburo $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ en

condiciones estándar, se desprenden 99,2 kJ. Si los calores de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gas son, respectivamente, - 285,6 kJ/mol y - 393,1 kJ/mol, calcular:

a) El calor absorbido o desprendido, en condiciones estándar, en la reacción de hidrogenación (adición de H₂) del C₄H₈(g) para dar C₄H₁₀(g)

b) Los calores de formación de los hidrocarburos C₄H₈(g) y C₄H₁₀(g)

Datos: Ar C=12, H=1

10. Calcular la entalpía media de enlace C-Cl a partir de los siguientes datos: $\Delta H_f^\circ \text{ CCl}_4(\text{g}) = -106$ kJ/mol, $\Delta H_f^\circ \text{ C}(\text{g}) = 736$ kJ/mol, Entalpía media del enlace Cl-Cl = 238 kJ/mol

11. Cuando se calienta el carbonato de calcio CaCO₃(s), se descompone dando óxido de calcio CaO(s) y dióxido de carbono. a) Calcular la entalpía de la reacción b) Calcular el volumen de butano líquido (de densidad = 0,8 g.mL⁻¹) que hay que quemar en un horno para conseguir el calor necesario para descomponer 100 kg de carbonato de calcio.

Datos de entalpías de formación estándar:

Carbonato de calcio (s) = -1206,90 kJ mol⁻¹

Óxido de calcio (s) = -635,09 kJ mol⁻¹

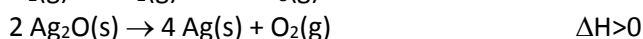
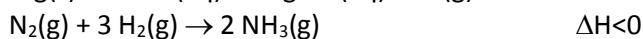
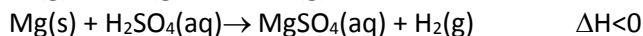
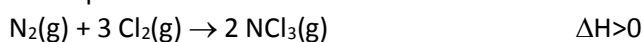
Dióxido de carbono (g) = -393,91 kJ mol⁻¹

Butano (l) = -146,14 kJ mol⁻¹

Agua (g) = -241,82 kJ mol⁻¹

Ar: C=12, H=1, Ca=40, O=16

12. Explica, razonadamente, si las siguientes reacciones serán siempre espontáneas, si no lo serán nunca, o si su espontaneidad depende de la temperatura, y en este último caso, cómo es esa dependencia:



13. Las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gas son respectivamente, -285'5 kJ/mol y -393'5 kJ/mol a 25 °C y la entalpía de combustión del acetileno (etino) C₂H₂(g) es -1295'8 kJ/mol.

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

b) Sabiendo que la entalpía de formación del etano es -84'6 kJ/mol, calcula la entalpía de hidrogenación del acetileno según la reacción: C₂H₂(g) + 2H₂(g) → C₂H₆(g)