

**TEMA IV: TERMOQUIMICA**

TEORIA Y CUESTIONES:

1.- Discuta los siguientes enunciados, razonando la respuesta:

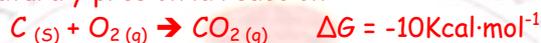
a) En una reacción exotérmica, la entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.

Falso. En una reacción exotérmica ocurre que $\Delta H < 0$, pero como $\Delta H_R = \Delta H_{\text{Productos}} - \Delta H_{\text{Reactivos}}$, Entonces para que $\Delta H < 0$, la entalpía de los reactivos ha de ser mayor que la de los productos.

b) Para que una reacción química sea espontánea, es suficiente con que sea exotérmica.

Falso. Es necesario que sea exotérmica y que la temperatura sea baja. A Temperaturas altas, una reacción puede ser exotérmica y no ser espontánea.

2.- A una determinada temperatura y presión la reacción:



Explicar y justificar si las siguientes proposiciones son ciertas o falsas.

a) Se formará CO_2 de forma espontánea.

Verdadero, para que una reacción sea espontánea la variación de la energía libre G ha de ser negativa.

b) El proceso se encuentra en equilibrio.

Falso, una reacción está en equilibrio si $\Delta G = 0$.

c) La reacción será endotérmica.

Falso, puede ser exotérmica también.

d) La reacción transcurrirá con una variación de ΔS positiva.

Falso, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Entonces puede ocurrir que ΔS negativa, pero T muy pequeña y ΔH negativa.

3.- Para la reacción química $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow AB_{(g)}$ con $\Delta H = -81 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Calcule en qué intervalo de temperatura se puede trabajar para que la reacción sea espontánea. ¿Qué significan los signos negativos de ΔS y ΔH ?

Para que la reacción sea espontánea, tenemos que conseguir $\Delta G < 0$, Si igualamos a cero la ecuación: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, tenemos $0 = \Delta H - T\Delta S$, de donde $\Delta H = T\Delta S$. Despejamos T y obtenemos:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-81000 \text{ J}}{-180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 450 \text{ K}$$

La función ΔG cambia de signo en $T = 450 \text{ K}$, en $T = 0$; $\Delta G = -81000 \text{ J}$, por tanto la reacción será espontánea siempre que $T < 450 \text{ K}$.

4.- Razona en cual de estas situaciones puede ser espontáneo un proceso:

a) $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$ Siempre que T sea muy pequeña, será espontáneo.

b) $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$ Nunca, porque en este caso ΔG siempre es positivo.

5.- Explique y justifique si las siguientes proposiciones son ciertas o falsas:

a) En un proceso reversible la variación de energía de Gibbs es negativa.

Falso. Un proceso reversible, no puede ser espontáneo, por tanto no puede ocurrir que $\Delta G < 0$.

b) Un proceso donde la variación de entalpía es positiva y la variación de entropía es negativa, nunca será espontáneo. Verdadero, ΔG siempre será positivo.

c) Cuando un gas se disuelve en un líquido la variación de entropía es menor que cero.



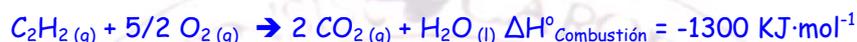
Verdadero, si el gas se disuelve en un líquido, esto implica disminución del desorden del sistema, y por tanto disminución de la entropía, así que ΔS será negativo.

d) El calor que interviene en un proceso a volumen constante nos da variación de entalpía. Falso, nos da la variación de la energía interna. El que nos da la variación de entalpía es el calor que interviene en un proceso a presión constante.

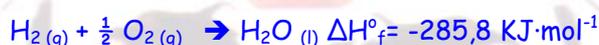
PROBLEMAS:

1.- Calcule el calor de formación del acetileno, conocidos los calores de formación del $H_2O(l)$ y del $CO_2(g)$, así como el calor de combustión del acetileno (etino).

La reacción de Combustión del Acetileno es:



La reacción de formación del Agua es:



La reacción de formación del Dióxido de carbono es:

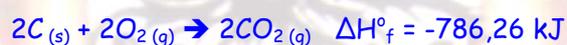


La reacción de Formación del Acetileno (etino) es:



Pues Para calcular la entalpía de formación del Acetileno, combinamos las otras reacciones mediante la ley de Hess:

- ✓ Multiplicamos por 2 la reacción de formación del CO_2



- ✓ Dejamos igual la reacción de formación del Agua



- ✓ La Combustión del acetileno, la invertimos, y al invertirla cambia el signo de la entalpía:



Si sumamos las tres ecuaciones obtenemos:



Por tanto la entalpía de formación del Acetileno es: $\Delta H^{\circ}_f = 227,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



2.- Calcular la variación de entalpía y de energía interna, en condiciones normales, para la reacción:

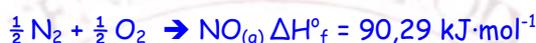


Conocidas las entalpías de formación del Amoníaco $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, del monóxido de nitrógeno $\Delta H_f^\circ(\text{NO}(\text{g})) = 90,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y del Agua $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

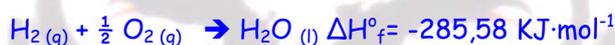
La reacción de formación del Amoníaco es:



La reacción de formación del Monóxido de nitrógeno es:



La reacción de formación del Agua es:

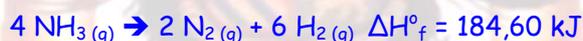


Para conseguir la reacción



Efectuamos algunas operaciones en las reacciones anteriores:

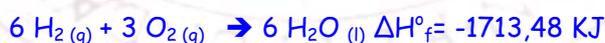
- ✓ Invertimos y multiplicamos por 4 la reacción de formación del Amoníaco:



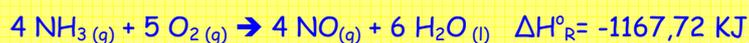
- ✓ Multiplicamos por 4 la reacción de formación del NO



- ✓ Multiplicamos por 6 la reacción de formación del Agua.



Y ahora sumamos todas las ecuaciones:



Para Calcular la variación de energía interna U, utilizamos la relación:

$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$, donde Δn es la variación del número de moles gaseosos.

Si despejamos $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$, obtenemos:

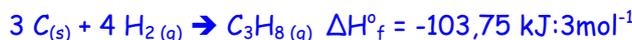
$$\Delta U = -1167,72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (4-9) \cdot 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 273\text{K} = -1167,72\text{kJ} + 11,34 \text{ kJ} = -1156,37 \text{ kJ}$$



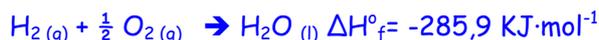
3.- Las entalpías estándar de formación (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) del C_3H_8 (g) , CO_2 (g) y H_2O (l) son respectivamente: -103,75; -393,7 y -285,9.

a) Escribir las reacciones químicas correspondientes a los valores de entalpías dados.

La reacción de Formación del Propano es:



La reacción de formación del Agua es:

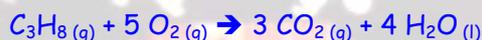


La reacción de formación del Dióxido de carbono es:



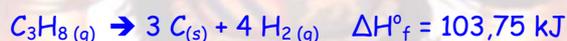
b) Escribir la reacción de combustión del C_3H_8 y calcular el calor transferido en la combustión total de 450 gr del mismo. Justificar se absorbe o se desprende calor en el proceso.

La reacción de combustión de cualquier hidrocarburo cuyos únicos componentes sean C y H, da como resultado CO_2 y H_2O . Por tanto:

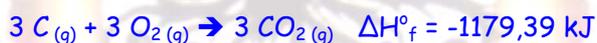


Vamos a calcular la entalpía de esta reacción, utilizando las anteriores:

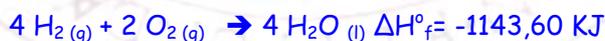
✓ Invertimos la reacción de formación del Propano:



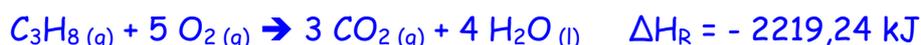
✓ Multiplicamos por 3 la reacción de formación del Dióxido de carbono.



✓ Multiplicamos por 4 la reacción de formación del Agua:



Si sumamos estas tres reacciones, mediante la ley de Hess; obtenemos:



Por tanto al quemar un mol de propano, se desprenden 2219,24 kJ.

Vamos ahora a calcular cuantos moles de propano son 35 gr.

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{m}{P_m} = \frac{35 \text{ g}}{44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,8 \text{ mol}$$

Si al quemar un mol de propano se desprenden 2219,24 kJ, al quemar 0,8 mol se desprenden:



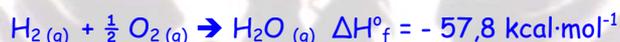
$$\frac{1\text{mol}}{2219,24\text{kJ}} = \frac{0,8\text{mol}}{X} \rightarrow X = 1775,40\text{kJ}$$

Por tanto, al quemar 35 gramos de propano se desprenden 1775kJ de energía. Se desprende porque el valor de la entalpía de reacción es negativo, por tanto el calor sale del sistema, o se desprende.

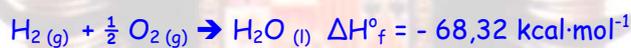
- 4.- A 25 °C el calor desprendido en la formación de 1 mol de agua en estado de vapor es de 57,8 Kcal, mientras que si el agua formada está en estado líquido, el calor desprendido en la formación de 1 mol es de 68,32 Kcal. Calcular el calor latente de vaporización o entalpía de vaporización del agua líquida a 25 °C en cal·mol⁻¹, justificando el resultado obtenido.

Calor latente es el calor necesario para que un mol de sustancia cambie de estado. Calor latente de fusión es el calor necesario para que un mol de sustancia cambie de estado sólido a líquido, mientras que calor latente de vaporización es el calor necesario para que un mol de sustancia cambie de estado líquido a gaseoso.

La reacción de formación del Agua en estado gaseoso es:



La reacción de formación del Agua en estado líquido es:



Si invertimos la segunda y la sumamos con la primera, obtenemos:



Por tanto, a 25°C necesitamos 10520 cal para que un mol de agua líquida pase a gas.

- 5.- A 25°C las entalpías de formación y las entropías absolutas de las tres sustancias siguientes son:

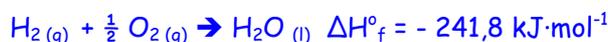
Sustancia	ΔH°_f (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
NH ₄ NO ₂ (s)	74,0	140,5
N ₂ (g)	-----	191,5
H ₂ O (g)	-241,8	188,7

- a) Calcular ΔH° y ΔS° para el proceso: NH₄NO₂ (s) → N₂ (g) + 2 H₂O (g)

La reacción de formación del nitrito amónico es:

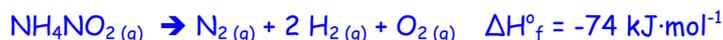


La reacción de formación del agua es

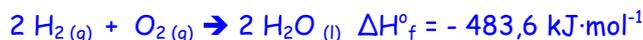




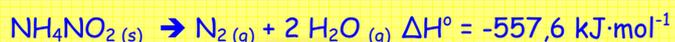
- ✓ Si invertimos la primera



- ✓ la segunda la multiplicamos por 2:



Y las sumamos:



Para calcular la variación de entropía: $\Delta S^\circ = S^\circ (\text{Productos}) - S^\circ (\text{Reactivos})$

$$\Delta S^\circ = 191,5 + 2 \cdot 188,7 - 140,5 = 428,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- b) ¿Podemos asegurar que el nitrito amónico se descompondrá espontáneamente a 25°C y a presión constante?. Justificar la respuesta.

Para que una reacción sea espontánea, tiene que ocurrir que la variación de la energía de Gibbs, ΔG , sea negativa. Por tanto, lo primero que vamos a hacer es calcular ΔG .

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

$$\Delta G = -557,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 0,428 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -557,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 127,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -685,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como $\Delta G < 0$, entonces podemos decir que el nitrito amónico se descompondrá espontáneamente.

6.- Para la reacción: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$, disponemos de los siguientes datos:

Sustancia	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})$	160,7	-277,6
$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{l})$	159,8	-487,0
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	70,0	-285,8
$\text{O}_2 (\text{g})$	205,0	---

- a) Indique, haciendo los cálculos pertinentes, si la reacción es exotérmica en endotérmica, y si se produce un aumento o una disminución de entropía.

Para Ver si la reacción es exotérmica o endotérmica vamos a calcular la Variación de Entalpía:

$$\Delta H_R = \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = -495,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como $\Delta H < 0$ la reacción es exotérmica.

Calculamos también la variación de entropía:

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{H}_2\text{O}) + S^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}) - S^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S^\circ (\text{O}_2) = -135,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Por tanto se produce una disminución de entropía, cosa normal puesto que disminuye el nº de moles de gas.

- b) Calcule la variación de la energía libre de Gibbs a 298 K e indique si la reacción es espontánea, y si la temperatura puede influir en la espontaneidad.

Sabemos que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, por tanto a 298 K, la variación de la energía de Gibbs será:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -492, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 298 \text{K} \cdot 135,9 \cdot 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -454,7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por tanto la reacción será espontánea porque $\Delta G < 0$.

7.- Para la reacción de formación de un mol de agua se sabe que $\Delta H^\circ = -241,8 \text{kJ}$; y que $\Delta S^\circ = -44,4 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$. Calcular razonadamente:

- a) La energía libre de Gibbs de la formación del agua en condiciones estándar.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -241,8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 298 \text{K} \cdot 44,4 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 12989,4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

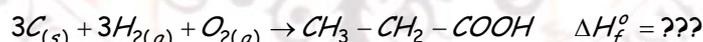
- b) Los valores de la temperatura para los cuales la descomposición del agua es espontánea, suponiendo que ΔH y ΔS no varíen con la temperatura.

Para calcular el punto donde ΔG cambia de signo, igualamos a cero y despejamos T:

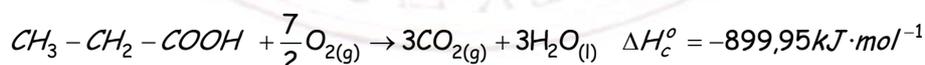
$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-241,8 \text{kJ}}{-44,4 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 5,45 \text{K}, \text{ estudiamos el signo de } \Delta G \text{ en } T=0, \text{ y vemos que } \Delta G = \Delta H < 0, \text{ por tanto la reacción será espontánea en el intervalo } [0, 5' 45\text{K}]$$

8.- Calcular la entalpía de formación del ácido propanóico, sabiendo que su entalpía de combustión tiene un valor de $-899,95 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, y que las entalpías de formación estándar de CO_2 y H_2O son, respectivamente, $-392,79$ y $-285,58 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

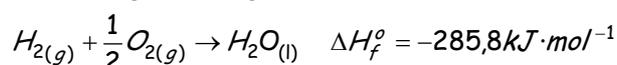
La reacción de formación del ácido propanóico es:



La reacción de combustión una vez ajustada es:



Las de formación del agua y del dióxido de carbono son:

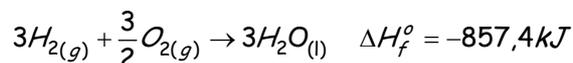
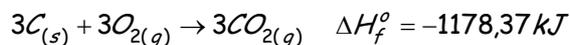


Con estas tres reacciones, tengo que conseguir la reacción de formación del propanóico, para ello:

Invertimos la reacción de combustión, al invertirla, cambia su signo:



Multiplicamos por 3 las ecuaciones de formación de Agua y CO_2 , de forma que sus energías también aparecen multiplicadas por 3.



Si sumamos las tres ecuaciones obtenemos:



Calcular la energía que se desprenderá al quemar 100 gr de ácido propanoico.

Sabemos la energía que se desprende al quemar un mol de ácido propanoico, así que vamos a calcular el nº de moles que hay en 100 gramos de ácido.

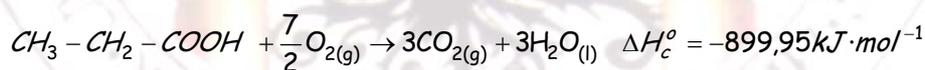
$$P_{m_{\text{Acido}}} = 3 \cdot P_{a_C} + 6 \cdot P_{a_H} + 2 \cdot P_{a_O} = 74 \text{ g/mol} \rightarrow n = \frac{m}{P_m} = \frac{100 \text{ g}}{74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,35 \text{ mol}$$

Pues entonces:

$$\frac{1 \text{ mol}}{899,95 \text{ kJ}} = \frac{1,35 \text{ mol}}{X} \rightarrow X = 1216,15 \text{ kJ}$$

Al quemar 100 gramos de ácido se desprenden 1216 kJ.

¿Qué volumen de CO_2 medido en condiciones estándar se obtendrá?



En la reacción de combustión vemos que un mol de ácido propanoico produce 3 moles de CO_2 , por tanto 1,35 moles (100 gr.) producirán 4,05 moles de CO_2 .

Y para calcular el volumen de gas, aplicamos la ecuación de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{4,05 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 98,97 \text{ l}$$

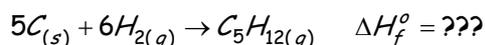
9.- Determinar la entalpía de formación del pentano, sabiendo que la entalpía de combustión de dicho compuesto es de $-3535,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y que las entalpías de formación del CO_2 y del agua son $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente.

Este ejercicio es muy parecido a uno que ya hemos hecho anteriormente.

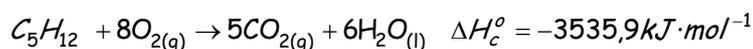
Lo primero es escribir la reacción de formación del pentano.



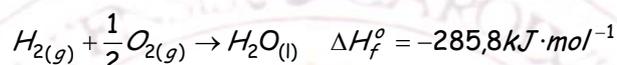
El pentano tiene por fórmula desarrollada: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 = C_5H_{12}$ pero esta es su fórmula empírica.



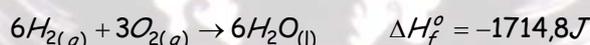
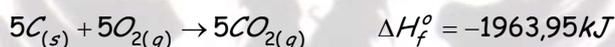
La reacción de combustión ajustada es:



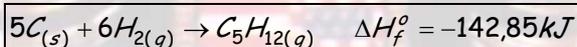
Las de formación del agua y del dióxido de carbono son:



Invertimos la de combustión y multiplicamos por 5 la del CO_2 y por 6 la del agua y obtenemos:



Y si las sumamos y obtenemos:



10.- Dados los siguientes datos:

Reacción	Energía kJ/mol
$Cs_{(s)} \rightarrow Cs_{(g)}$	$\Delta H = 79,8$
$Cs_{(g)} \rightarrow Cs^+_{(g)} + e^-$	$\Delta H = 373,7$
$\frac{1}{2} F_{2(g)} \rightarrow F_{(g)}$	$\Delta H = 134,6$
$F_{(g)} \rightarrow F^-_{(g)}$	$\Delta H = -415,5$
$Cs^+_{(g)} + F^-_{(g)} \rightarrow FCs_{(s)}$	$\Delta H = -722,3$

Calcule el calor de formación del fluoruro de cesio cristal, a partir de cesio metal y fluor gas.

Como vimos en el tema del enlace iónico, esto es el ciclo de Borh-Haber y se puede calcular como la suma de todos los procesos.

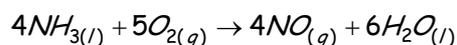
Aplicamos la Ley de Hess:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{sublimacion}} + \Delta H_{E.\text{ionizacion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Disociación}} + \Delta H_{A.\text{Electrónica}} + \Delta H_{\text{Energía de Red}} = -549,7 kJ \cdot mol^{-1}$$



11.- El monóxido de nitrógeno, NO, se puede obtener a partir de la oxidación con oxígeno de amoníaco.

a) Escriba la reacción de preparación del NO



b) Calcule la entalpía y la entropía de la reacción en condiciones estándar.

$$\Delta H_R^\circ = 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4\Delta H_f^\circ(\text{NO}) - 5\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - 4\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -1411,4\text{kJ}$$

$$\Delta S^\circ = 6S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4S^\circ(\text{NO}) - 5S^\circ(\text{O}_2) - 4S^\circ(\text{NH}_3) = -532,8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

c) Indique si la reacción es espontánea a la temperatura de 700K.

Para ver si es espontánea a 700K, Calculamos la energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$$\Delta G = -1411,4\text{kJ} + 700\text{K} \cdot 532,8 \cdot 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} = -1038,44\text{kJ}$$

Como $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea.

d) Calcule a que temperatura no es espontánea.

Para ver a que temperatura no es espontánea, estudiamos el signo de ΔG :

$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-1411,4\text{kJ}}{-532,8 \cdot 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}} = 2649\text{K}$, estudiamos el signo de ΔG en $T=0$, y vemos que $\Delta G = \Delta H < 0$, por tanto la reacción será espontánea en el intervalo $[0, 2649\text{K}]$