

Problemas resueltos de termoquímica.

13 de abril de 2021

1. Variables termodinámicas.

1. Calcula el volumen molar en ml/mol del H_2O a 1 atm y $100^\circ C$ si su densidad es $\rho = 0,958$ gr/cm³.

$$V_m = V/Pm$$

$$\rho^{-1} = 1,044 \text{ cm}^3/\text{gr} = 1,044 \text{ ml/gr}$$

$$V_m = V/Pm = \rho^{-1}Pm = 1,044 \cdot \text{ml/g} \cdot 18 \text{ g/mol} = 18,8 \text{ ml/mol}$$

2. calcula la presión ejercida por 760 mmHg de densidad $\rho = 13.6$ g/cm³.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m g}{A} = \frac{\rho V g}{A} = \frac{\rho A h g}{A} = \rho h g$$

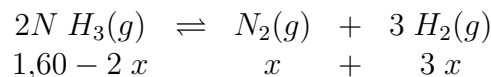
$$P = \rho_{Hg} h g = 13,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} \frac{\text{cm}^3}{10^{-6} \text{ m}^3} 760 \text{ mm} \frac{\text{m}}{1000 \text{ mm}} 9,8 \frac{\text{m}}{\text{seg}^2} = 101293 \text{ Pascales}$$

3. Calcula la densidad del N_2 a $20^\circ C$ y 0.967 bar si el gas es ideal.

$$P V = n R T = \frac{m R T}{Pm}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P Pm}{R T} = \frac{0,967 \text{ bar} \cdot 1 \text{ atm} \cdot 28 \text{ gr} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}}{1,013 \text{ bar} \cdot \text{mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot 293 \text{ K}} = 1,12 \text{ g/L} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

4. 1.60 moles de $N H_3$ gas ideal amoníaco en 1600 cm^3 se calientan a 500 K dando una P de 4.85 mPa. El amoníaco se descompone en H_2 y N_2 . Calcula el número de moles, las fracciones molares de cada componente y sus presiones parciales.



$$P V = n R T$$

$$n_{tot} = \frac{P V}{R T} = 1,867 \text{ moles}$$

En el equilibrio hay

$$n_{tot} = 1,60 - 2x + x + 3x = 1,867 \text{ moles}$$

$$x = 0,133 \text{ moles}$$

Para calcular las fracciones molares hay que saber el número de moles de cada componente:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

Hay $1,60 - 20,133 = 1,334$ moles de $N H_3$

$$\chi_{N H_3} = 1,334/1,867 = 0,715$$

Hay $0,133$ moles de N_2

$$\chi_{N_2} = 0,133/1,867 = 0,071$$

Hay $30,133 = 0,399$ moles de H_2

$$\chi_{H_2} = 0,399/1,867 = 0,214$$

$$P_{N H_3} = P_{tot} \chi_{N H_3} = 4,85 \text{ mPascales} \cdot 0,715 = 3,467 \text{ mPascales}$$

$$P_{H_2} = P_{tot} \chi_{H_2} = 4,85 \text{ mPascales} \cdot 0,071 = 0,344 \text{ mPascales}$$

$$P_{N_2} = P_{tot} \chi_{N_2} = 4,85 \text{ mPascales} \cdot 0,214 = 1,167 \text{ mPascales}$$

2. Calor de reacción.

5. Si 50 gramos de cobre pasan de $T_1 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T_2 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ la transferencia de calor es de:

$$Q = m C_e \Delta T = 50 \text{ gramos} \cdot 0,38 \frac{\text{caloría}}{\text{gramo } ^\circ\text{C}} (-30) \text{ }^\circ\text{C} = -570 \text{ calorías}$$

El cobre se enfría y cede calor a los alrededores.

6. Un trozo de hierro de 465 gramos se saca de un horno y se sumerge en un recipiente aislado con 375 gramos de agua. La temperatura del agua aumenta de $26 \text{ }^\circ\text{C}$ a $87 \text{ }^\circ\text{C}$. Si el calor específico del hierro es $0,45 \text{ J}/(\text{gr K})$ y el del agua $4,18 \text{ J}/(\text{gr K})$, calcula la temperatura original del horno.

$$Q = m C_e (T_2 - T_1)$$

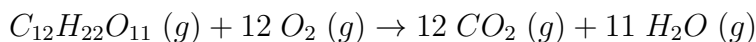
$$Q_{\text{Fe}} = -Q_{\text{agua}}$$

$$Q_{\text{Fe}} = C_e[\text{Fe}] m_{\text{Fe}} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{\text{agua}} = C_e[\text{agua}] m_{\text{agua}} (T_2 - T_1)$$

$$0,45 \frac{\text{J}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \cdot 465 \text{ g} \cdot (87 - x) \text{ }^\circ\text{C} = -4,18 \frac{\text{J}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \cdot 375 \text{ g} \cdot (87 - 26) \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow x = 545 \text{ }^\circ\text{C}$$

7. La combustión de 1.010 gr de sacarosa, $C_{12} H_{22} O_{11}$, en una bomba calorimétrica hace que la temperatura se eleve de $24,92 \text{ }^\circ\text{C}$ a $28,33 \text{ }^\circ\text{C}$. La capacidad calorífica del calorímetro es de $4,90 \text{ kJ/K}$. (a) ?Cuál es el calor de combustión de la sacarosa, expresado en kJ/mol ? (b) Verificar el dato publicitario de los productores del azúcar que indica: una cucharadita de azúcar (aproximadamente 4.8 g) sólo contiene 19 calorías. Una caloría en nutrición son realmente 1000 calorías.



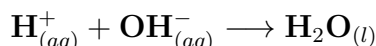
$$Q_{\text{calorímetro}} = C (T_2 - T_1) = 4,9 \text{ kJ/K} \cdot 3,41 \text{ K} = 16,709 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{reacción}} = -Q_{\text{calorímetro}} = -16,709 \text{ kJ}$$

Q negativo luego la reacción es exotérmica.

$$Q_{\text{cucharada}} = 16,709 \text{ kJ} \frac{4,8 \text{ g}}{1 \text{ g}} \frac{4,18 \text{ cal}}{\text{J}} = 18,990 \text{ kcal}$$

8. El calor de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte



es $-56,23 \text{ kJ}$ por mol de H^+ . Cuando en un calorímetro $0,0250$ moles de H^+ neutralizan $0,0250$ moles de OH^- , la temperatura aumenta desde $25,000^\circ\text{C}$ a $25,528^\circ\text{C}$. ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro?

Al ser:

$$Q = \frac{c \cdot \Delta T}{n^\circ \text{ moles}}$$

donde:

$$\begin{aligned} q &= \text{calor de neutralización por mol} = 56,23 \cdot 10^3 \text{ Jios} \\ \Delta T &= \text{Elevación de temperatura} = 25,528 - 25,000 = 0,528 \\ c &= \text{capacidad calorífica} \end{aligned}$$

El número de moles de H^+ o OH^- es $0,025$; sustituyendo y operando:

$$C = \frac{q \cdot n^\circ \text{ moles}}{\Delta T} = \frac{56,23 \cdot 10^3 \cdot 0,025}{0,528} = 2,66 \cdot 10^3 \text{ Julios/grado}$$

9. Se mezclan adiabáticamente y a P constante 20 gramos de hielo a -5°C y 100 gramos de agua a 21°C . ¿Cuál será la T final del sistema? Sabiendo que $\Delta H_{\text{fusión}} = 6.009 \text{ kJ/mol}$ y que las capacidades caloríficas a esa presión del hielo sólido y el agua son $37,7$ (de -5 a 0°C) y $75,3 \text{ J/(mol K)}$ (de 0 a 100°C)? Habrá hielo en el sistema?

Suponemos que el hielo se funde y pasa a agua líquida:

$$Q_{\text{cedido}} = Q_{21}^T = -Q_{\text{absorbido}} = -(Q_{-5}^0 + Q_{\text{fusión}} + Q_0^T)$$

Planteando todas las ecuaciones simultáneamente se calcula la T final (necesariamente menor que 21°C) de la mezcla:

$$100/18 \cdot 75,3 \cdot (T - 21) = -[20/18 \cdot 37,7 \cdot (0 - (-5)) + 20/18 \cdot 6009 + 20/18 \cdot 75,3 \cdot (T - 0)]$$

Pero conviene ir paso a paso para no errar en la presunción de la situación final. Hacen falta 6886 Julios para que los 20 gramos del hielo se funda en agua y quede a 0°C :

$$20/18 \cdot 37,7 \cdot (0 - (-5)) + 20/18 \cdot 6009 = 6886 \text{ Julios}$$

Si 100 gr de agua pasan de 21°C a 0°C se dispone de

$$100/18 \cdot 75,3 \cdot (0 - 21) = 8758 \text{ Julios}$$

así que hay 1899 Julios para calentar 120 gramos de agua:

$$120/18 \cdot 75,3 \cdot T = 1899 \text{ Julios}$$

Luego la T final es $3,8^\circ\text{C}$.

10. Un calorímetro de latón de 125 gramos que contiene un bloque de hielo de 250 gramos está a -15°C . calcular la cantidad de vapor de agua a 100°C que se necesita añadir para que todo el sistema llegue a la temperatura a 15°C . Datos:

$$C_P \text{ latón} = 0.09 \text{ cal}/(\text{gr K}). \quad C_P \text{ hielo} = 0.5 \text{ cal}/(\text{gr K}).$$

$$\Delta H_f = 80 \text{ cal}/\text{gr}. \quad \Delta H_v = 540 \text{ cal}/\text{gr}. \quad C_P \text{ agua} = 1 \text{ cal}/(\text{gr K}).$$

Para que todo el sistema pase de -15°C a 0°C se necesitan:

$$125 \cdot 0,09 \cdot 15 + 250 \cdot 0,5 \cdot 15 = 2043,75 \text{ calorías}$$

Para que el hielo se funda hacen falta:

$$250 \cdot 80 = 20000 \text{ calorías}$$

Y para que le sistema pase a 15°C grados:

$$125 \cdot 0,09 \cdot 15 + 250 \cdot 1 \cdot 15 = 3918,75 \text{ calorías}$$

Luego en total: 25962.5 calorías.

Por cada gramo de vapor de agua que pasa de 100°C a 15°C se libera:

$$540 + 1 \cdot 85 = 625 \text{ calorías}$$

Luego hacen falta $25962.5/625 = 41.54$ gramos de vapor de agua a 100°C .

11. El calor de fusión del agua es de $333 \text{ J}/\text{g}$ calcula la variación de entalpía, entropía y energía libre cuando se funden 2 moles de agua ($P_m=18 \text{ g}$) (el agua funde a 0 grados centígrados). ? Y para el proceso inverso ?.

$$\Delta H = Q_P = \frac{333 \text{ J} \cdot 2 \text{ mol} \cdot 18 \text{ gr}}{\text{gr mol}} = 11,99 \text{ kJ}$$

proceso endotermico

$$\Delta S = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{333 \text{ J} \cdot 2 \text{ mol} \cdot 18 \text{ gr}}{\text{gr mol} \cdot 273 \text{ K}} = 43,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La congelación de 2 moles de agua (proceso endotérmico) da:

$$\Delta H = 11,99 \text{ kJ} \quad \Delta S = 43,9 \text{ J/K}$$

y entonces:

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

proceso reversible en equilibrio en ambos casos.

Para el proceso inverso:

$$\Delta H = -11,99 \text{ kJ} \quad \Delta S = -43,9 \text{ J/K}$$

12. Calcula la variación de energía interna, entalpía, calor y trabajo del proceso calentar 1 mol de hielo a 273 K y pasarlo a vapor a 373 K todo a presión de 1 atm . Datos:

Calor de fusión $79,7 \text{ cal}/\text{gr}$ a 273 K y 1 atm

Calor de vaporización $539,4 \text{ cal}/\text{gr}$ a 373 K y 1 atm

$C_P = 1 \text{ cal}/(\text{gr K})$ a 1 atm y cte de 273 K a 373 K

$\rho = 0,917 \text{ gr}/\text{cm}^3$ para el hielo a 1 atm y 273 K

$\rho = 1,000 \text{ gr}/\text{cm}^3$ para el agua líquida a 1 atm y 273 K

$\rho = 0,958 \text{ gr}/\text{cm}^3$ para el agua líquida a 1 atm y 373 K

El proceso transcurre en tres etapas:

- a) Fundir el hielo a 0°C grados
 b) calentar el agua de 0°C grados a 100°C grados
 c) Evaporar el agua a 100°C grados

$$Q_1 = 79,7 \cdot 18 = 1436 \text{ cal}$$

$$W_1 = -1 \text{ atm}(V_2 - V_1) = -101293 \text{ Pascales } Pm (1/\rho_2 - 1/\rho_1) = -0,04 \text{ cal}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 1436 \text{ cal}$$

$$\Delta H_1 = Q_1 = 1436 \text{ cal}$$

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T} = 5,26 \text{ cal/K}$$

$$Q_2 = \int_{273}^{373} C_P dT = 1800 \text{ cal}$$

$$W_2 = -1 \text{ atm} (V_2 - V_1) = -101293 \text{ Pascales } Pm (1/\rho_2 - 1/\rho_1) = 0,02 \text{ cal}$$

$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 = 1800 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2 = Q_2 = 1800 \text{ cal}$$

$$\Delta S_2 = \int_{273}^{373} \frac{C_P dT}{T} = 5,62 \text{ cal/K}$$

$$Q_3 = 539,4 \cdot 18 = 9717 \text{ cal}$$

$$V_1 = \frac{18}{\rho_1} = 18,8 \text{ mL}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P} = 30,586 \text{ L}$$

$$W_3 = -1 \text{ atm} \cdot 30,568 \text{ L} = -3,098 \text{ kJ} = -741 \text{ cal}$$

$$\Delta U_3 = Q_3 + W_3 = 8976 \text{ cal}$$

$$\Delta H_3 = Q_3 = 9717 \text{ cal}$$

$$\Delta S_3 = \frac{Q_3}{T} = 26,05 \text{ cal/K}$$

Para el proceso completo:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = -741 \text{ cal}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 12953 \text{ cal}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 12212 \text{ cal}$$

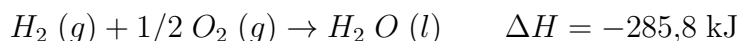
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 12953 \text{ cal}$$

Se cumple:

$$\Delta U = Q + W = (12953 - 741) \text{ cal} = 12212 \text{ cal}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 36,93 \text{ cal/K}$$

13. Sabiendo que la entalpía para el agua líquida es de $-285,8 \text{ kJ/mol}$, determinar la variación de energía interna para la reacción a 25° C y 1 atm si los gases son ideales:



$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - R T \Delta n$$

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - R T \Delta n = -285,8 - 8,3 \cdot 298 \cdot (-1,5) = -282,09 \text{ kJ}$$

3. El trabajo en las reacciones químicas.

14. Un cilindro al que va ajustado a un pistón contiene $3,00$ moles de He gaseoso a la presión de 1 atm . Está introducido en un termostato a la temperatura constante de 400 K . La presión aumenta hasta 5 atm . Calcula el volumen inicial y final, la variación de energía interna, entalpía, calor y trabajo del proceso si el gas es ideal.

El trabajo lo realiza los alrededores contra el sistema que se contrae, luego su signo es positivo. Es un trabajo PV, luego:

$$W = - \int_{P_1}^{P_2} P dV = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{n R T}{V} dV = -n R T \log_e \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Si se tiene en cuenta

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = n R T$$

se llega a

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

con lo que

$$W = -n R \log_e \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Sustituyendo

$$W = -3 \text{ mol } 8,3 \text{ J/(mol K)} 400 \text{ K} \log_e \left(\frac{1 \text{ atm}}{5 \text{ atm}} \right) = 16 \text{ kJ}$$

De la ecuación de los gases ideales:

$$V = \frac{n R T}{P}$$

$$V_1 = \frac{n R T}{P_1} = \frac{3 \text{ mol } 0,082 \text{ atm l/(mol K)} 400 \text{ K } T}{1 \text{ atm}} = 98,4 \text{ litros}$$

$$V_2 = \frac{n R T}{P_2} = \frac{3 \text{ mol } 0,082 \text{ atm l/(mol K)} 400 \text{ K } T}{5 \text{ atm}} = 19,7 \text{ litros}$$

Efectivamente el gas se contrae y el trabajo es positivo.

$$\Delta U = 0 = Q + W$$

$$Q = -W = -16 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} = -400 \text{ J/K}$$

15. ? Qué cantidad de trabajo, expresado en julios, realizan 0,225 moles de $N_2(g)$ (gas ideal) cuando se expanden a una temperatura constante de 23°C desde una presión inicial de 2,15 atm hasta una presión final de 746 mmHg? ? Cuáles son los volúmenes inicial y final?.

El trabajo lo realiza el sistema contra los alrededores, es de expansión luego su signo es negativo. Es un trabajo PV, luego:

$$W = - \int_{P_1}^{P_2} P(V)dV = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{n R T}{V} dV = -n R T \log_e \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Si se tiene en cuenta

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = n R T$$

se llega a

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

con lo que

$$W = -n R \log_e \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Sustituyendo

$$W = -0,225 \text{ mol } 8,3 \text{ J/(mol K) } 300 \text{ K } \log_e \left[\frac{2,15 \text{ atm}}{(746/760) \text{ atm}} \right] = -439,3 \text{ J}$$

De la ecuación de los gases ideales:

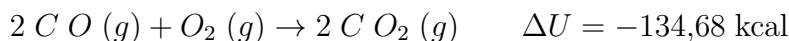
$$V = \frac{n R T}{P}$$

$$V_1 = \frac{n R T}{P_1} = \frac{0,225 \text{ mol } 0,082 \text{ atm l/mol/K } 300 \text{ K } T}{2,15 \text{ atm}} = 2,57 \text{ litros}$$

$$V_2 = \frac{n R T}{P_2} = \frac{0,225 \text{ mol } 0,082 \text{ atm l/mol/K } 300 \text{ K } T}{(746/760) \text{ atm}} = 5,64 \text{ litros}$$

Efectivamente el gas se expande y el trabajo es negativo.

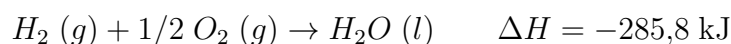
16. Cuando se queman 2 moles de monóxido de carbono gaseoso para dar dióxido de carbono gaseoso a P constante de 25°C , se obtiene una variación de energía interna de $-134,68 \text{ Kcal}$. Determinar la variación de entalpía para esta reacción si los gases se comportan idealmente.



$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - R T \Delta n$$

$$-134,68 \text{ kcal} = \Delta H - 1,99 \text{ cal/(K mol) } 298 \text{ K } 1 \text{ mol} \quad \Delta H = -135,27 \text{ kcal}$$

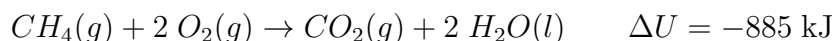
17. A 25°C y 1 atm la entalpía para el agua líquida es de -285.8 kJ. Determinar la variación de energía interna para la reacción:



$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - R T \Delta n$$

$$\Delta U = -285,8 \text{ kJ} - 8,31 \text{ J}/(\text{K mol}) 298 \text{ K} (-1,5 \text{ mol}) = -282,1 \text{ kJ}$$

18. La combustión del metano a presión y temperatura supone un cambio de energía interna de 885 kJ, calcula el trabajo realizado a P y T ctes:



Al pasar de reactivos a productos se pierden 2 moles de gas:

$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 1 - 3 = -2$$

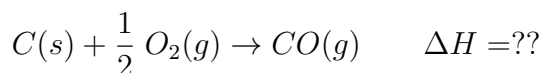
con lo que

$$W = -P \Delta V = -\Delta n R T = 2 \text{ mol } 8,3 \text{ J}/(\text{mol K}) 298 \text{ K} \approx 5 \text{ kJ}$$

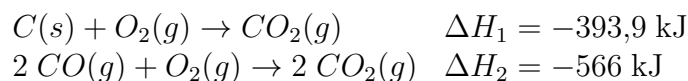
El trabajo es positivo ya que se contrae el sistema. Es del orden de 5 kJ, una fracción muy pequeña frente al calor desprendido de en torno a 885 kJ.

4. Termoquímica.

19. La reacción



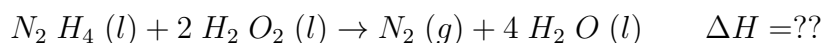
es difícil de estudiar ya que C y O tienden a dar CO_2 y no CO . Pero se puede estudiar en dos etapas:



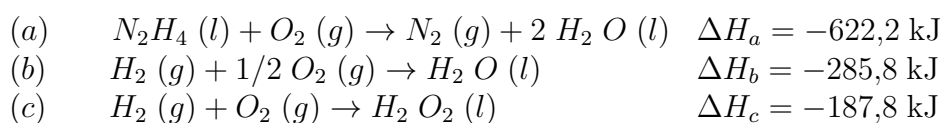
ya que la reacción buscada es la resta de la penúltima y la mitad de la última:

$$\Delta H = \Delta H_1 - \frac{1}{2} \Delta H_2 = -393,9 + 283 = -110,9 \text{ kJ}$$

20. Determinar la entalpía de reacción para el proceso



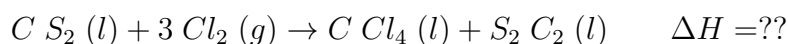
a partir de los datos siguientes:



Según la ley de Hess la entalpía de reacción es la suma de las entalpías de las reacciones por etapas que dan la reacción deseada. En este caso:

$$\Delta H = \Delta H_a + 2 \Delta H_b - 2 \Delta H_c = -622,2 - 2(285,8) + 2(187,8) = -818,2 \text{ kJ}$$

21. El tetracloruro de carbono es un disolvente comercial importante que se prepara por reacción del cloro gaseoso con un compuesto de carbono. Determinar ΔH para la reacción:



usando los datos de la siguientes tabla:

(a)	$CS_2 (l) + 3 O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + 2 S O_2 (g)$	$\Delta H_a = -1077 \text{ kJ}$
(b)	$2 S (s) + Cl_2 (g) \rightarrow S_2 Cl_2 (l)$	$\Delta H_b = -58,5 \text{ kJ}$
(c)	$C (s) + 2 Cl_2 (g) \rightarrow C Cl_4 (l)$	$\Delta H_c = -135,4 \text{ kJ}$
(d)	$S (s) + O_2 (g) \rightarrow S O_2 (g)$	$\Delta H_d = -296,8 \text{ kJ}$
(e)	$SO_2 (g) + Cl_2 (g) \rightarrow SO_2 Cl_2(l)$	$\Delta H_e = +97,3 \text{ kJ}$
(f)	$C (s) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$	$\Delta H_f = -393,5 \text{ kJ}$
(g)	$CCL_4 (l) + O_2 (g) \rightarrow CO Cl_2 (g) + Cl_2 O (g)$	$\Delta H_g = -5,2 \text{ kJ}$

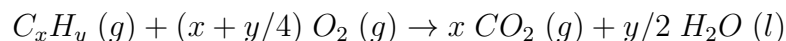
Según la ley de Hess la entalpía de racción es la suma de las entalpías de las recciones por etapas que dan la reacción deseada. En este caso:

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c - 2 \Delta H_d - \Delta H_f$$

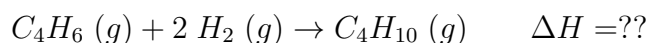
$$\Delta H = -1077\text{kJ} - 58,5 - 135,4 + 2 \cdot 296,8 + 393,5 = -283,8 \text{ kJ}$$

22. Los calores de combustión por mol de 1,3 butadieno $C_4 H_6 (g)$, butano $C_4 H_{10}(g)$ y H_2 son $-2540,1$, $-2877,6$ y $-285,8$ kJ respectivamente. Calcular la entalpía de hidrogenación del 1,3 butadieno a butano.

Hay que saber que la combustion de compuestos organicos es con O_2 para dar CO_2 y H_2O :



La reacción incognita es:



Y se conocen

(a)	$C_4 H_6 (g) + 11/2 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 3 H_2O (l)$	$\Delta H_a = -2540,1 \text{ kJ}$
(b)	$C_4 H_{10} (g) + 13/2 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 5 H_2O (l)$	$\Delta H_b = -2877,6 \text{ kJ}$
(c)	$2 H_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 H_2 O (g)$	$\Delta H_c = -285,8 \text{ kJ}$

Según la ley de Hess la entalpía de racción es la suma de las entalpías de las recciones por etapas que dan la reacción deseada. En este caso:

$$\Delta H = \Delta H_a - \Delta H_b + \Delta H_c = -2540,1 + 2877,6 - 285,8 = +51,7 \text{ kJ}$$

Luego la rección es endotérmica.

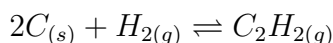
23. Calcula el calor de formación del acetileno (etino), conocidos los calores de formación del $H_2O(l)$ y del CO_2 , así como el calor de combustión del acetileno.

$$\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ/mol};$$

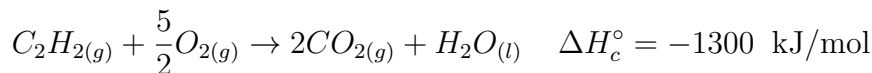
$$\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,13 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H^\circ(\text{combustión etino}) = -1300 \text{ kJ/mol}.$$

La reacción de formación del acetileno es:



Su ΔH_f° la podemos calcular a partir de su reacción de combustión:

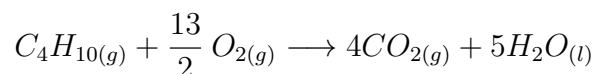


Aplicando la ley de Hess:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{productos})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactivos})}^\circ = \\ &= 2\Delta H_{f(CO_2)}^\circ + \Delta H_{f(H_2O)}^\circ - \Delta H_{f(C_2H_2)}^\circ = \\ &= -786,26 + (-285,8) - \Delta H_{f(C_2H_2)}^\circ = -1300 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{f(C_2H_2)}^\circ &= 227,94 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

24. Calcula el calor de combustión del butano, sabiendo que los calores de formación del dióxido de carbono, agua y butano son, respectivamente, -393, -242 y -125 kJ/mol.

La reacción de combustión del C_4H_{10} :



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{comb.}} &= \sum_p \Delta H_f \text{ productos} - \sum_r \Delta H_f \text{ reactivos} \\ \Delta H_{\text{comb.}} &= 4\Delta H_f CO_2 + 5\Delta H_f H_2O - \Delta H_f C_4H_{10} \end{aligned}$$

Sustituyendo las entalpías de formación por los datos del enunciado:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = 2657 \text{ kJ/mol de } C_4H_{10}$$

Téngase en cuenta que $\Delta H_f O_{2(g)} = 0$.

25. Un proceso químico tiene variación de entalpía y de entropía positivas. Razonar cuales serían las condiciones más adecuadas para que el proceso pueda ser espontáneo.

Usando la relación termodinámica para temperatura constante:

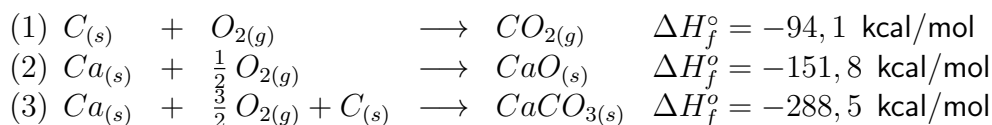
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

el proceso será espontáneo cuando se cumpla $\Delta G < 0$; si $\Delta G = 0$ decimos que el proceso está en equilibrio. Podemos calcular la temperatura de equilibrio haciendo:

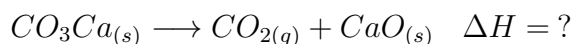
$$\Delta G = 0 ; \Delta H = T_{\text{eq.}} \Delta S ; T_{\text{eq.}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

por tanto, al ser $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ para que el proceso sea espontáneo ($\Delta G < 0$) será necesario que domine el término negativo ($-T \Delta S$) lo cual será posible si y sólo si $T > T_{\text{eq.}}$.

26. Las entalpías normales de formación, ΔH° en kcal/mol, de CO_2 , CaO y $CaCO_3$ son: -94,1, -151,8 y -288,5, respectivamente. calcúlese la energía calorífica necesaria para descomponer un mol de carbonato cálcico en dióxido de carbono y óxido cálcico.



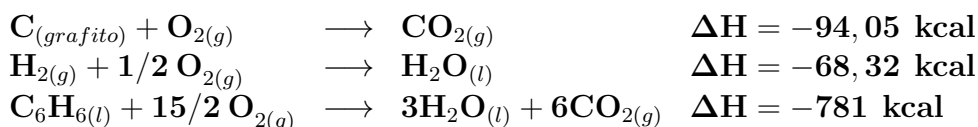
Se pide:



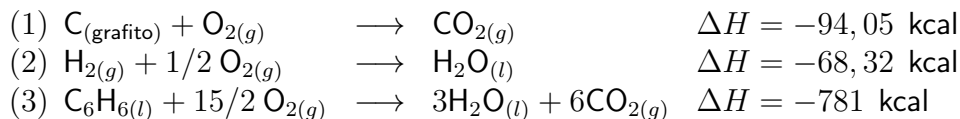
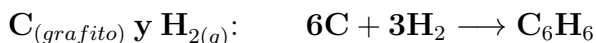
que se obtiene haciendo (1) + (2) - (3) Luego:

$$\Delta H = -94,1 - 151,8 + 288,5 = 42,6 \text{ kcal/mol}$$

27. Se dan los siguientes calores de combustión a 298 K:



Calcular el calor de formación del benceno a partir de sus elementos

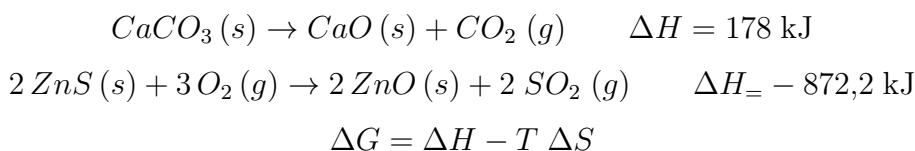


se pide: $6\text{C} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \quad \Delta H_f = ?$

Esta ecuación se obtiene haciendo: $6 \cdot (1) + 3 \cdot (2) - (3)$, luego:

$$\Delta H_{f_{\text{C}_6\text{H}_6}} = (-94,05 \cdot 6) + (-68,32 \cdot 3) - (-781) = 11,74 \text{ kcal}$$

28. En qué condiciones de temperatura se espera que se produzcan espontáneamente las siguientes reacciones:



Proceso espontáneo: $\Delta G < 0$.

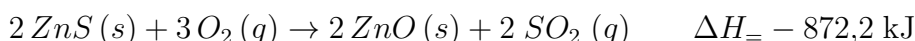
En la reacción



$\Delta S > 0$ ya que se forma gas. Luego si T es alta

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

En la reacción



$\Delta S < 0$ problemáticamente ya que hay mas moles gaseosas de reactivos que de productos. Luego en

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

el segundo sumando es positivo y conviene que sea pequeño para que el total sea negativo, i. e., T bajas.

29. Las capacidades caloríficas de los gases pueden ajustarse con suficiente precisión a una expresión de la forma:

$$\Delta C_P(T) = \frac{\partial \Delta H(T, P_{\text{cte}})}{\partial T} = \sum \gamma_i \frac{\partial H(T, P_{\text{cte}})_i}{\partial T} = \sum \gamma_i C_{P_i}(T) =$$

donde $\Delta C_P(T)$ es la variación de las capacidades caloríficas de la reacción (capacidades caloríficas de los productos menos capacidades caloríficas de los reactivos). Integrando entre T_1 y T_2 tras pasar las derivadas parciales a diferenciales se obtiene

$$\frac{d\Delta H(T, P_{\text{cte}})}{dT} = \Delta C_P(T) \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H(T) = \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P(T) dT$$

Sustancia	a	b	c
C (grafito)	16.86 J/K/mol	4.77 J/K ² /mol	-8.54 J/K/mol
O ₂ (g)	29.96 J/K/mol	4.18 J/K ² /mol	-1.67 J/K/mol
CO ₂ (g)	44.22 J/K/mol	8.79 J/K ² /mol	-8.62 J/K/mol

conocida como ecuación de Kirchhoff

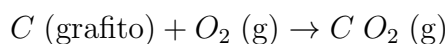
$$C_P = a + b T + C/T^2$$

A partir de la siguiente tabla, determinar la diferencia entre la entalpía de combustión del C(grafito) 298 K y 315 K a Presión constante.

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

La reacción a estudiar es:



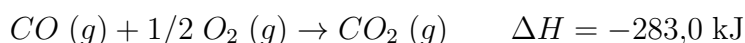
$$\Delta H = \Delta H_{C O_2} - \Delta H_{O_2} - \Delta H_C$$

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} [C_{P CO_2}(T) - C_{P O_2}(T) - C_{P C}(T)] dT$$

$$\Delta H(315K) - \Delta H(298K) = \int_{298}^{315} (-2,6 - 0,16T + 1,59/T^2) dT = -877J/mol$$

La reacción se hace mas exotermica.

30. La variación de entalpía estándar a Presión constante en 25° C de la siguiente reacción es:

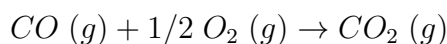


calcúlese el valor de ΔH^0 para esta reacción a 125 ° C, sabiendo que las capacidades caloríficas a presión constante de C O, O₂ y CO₂ son 6,97, 7,05 y 8,96 cal/K respectivamente.

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

La reacción a estudiar es:



$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} [C_{P CO_2}(T) - 1/2 C_{P O_2}(T) - C_{P CO}(T)] dT$$

$$\Delta H(398 K) - \Delta H(298 K) = \int_{298}^{398} (-1,535) dT = -153,5 \text{ cal} = -642 J$$

$$\Delta H(398 K) + 283 \text{ kJ} = -0,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H(398 K) = -283,6 \text{ kJ}$$

La reacción se hace mas exotermica.

31. El valor de $C_P = 1 \text{ cal}/(\text{gr K})$ del agua es cte de 25 a 75 ° C. Calcula la variación de entropía y entalpía al calentar de forma reversible y a P cte 100 gr de agua de 25 a 50 y de 50 a 75 ° C. $T_1 = 298 \text{ K}$; $T_2 = 313 \text{ K}$; $T_3 = 348 \text{ K}$; *Pcte*; $m = 100 \text{ gr}$; $C_P = 1 \text{ cal}/\text{gr}/\text{K}$;

$$\Delta H_{12} = \int_{298}^{313} C_P dT = 100 \text{ gr } 1 \text{ cal}/(\text{gr K}) 50 \text{ K} = 5000 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{23} = \int_{313}^{348} C_P dT = 100 \text{ gr } 1 \text{ cal}/(\text{gr K}) 50 \text{ K} = 5000 \text{ cal}$$

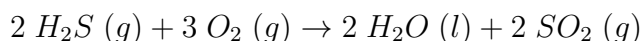
La variación de entalpía es la misma. Proceso endotermico.

$$\Delta S_{12} = \int_{298}^{313} \frac{C_P dT}{T} = C_P \log_e \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 100 \text{ gr } 1 \text{ cal}/\text{gr}/\text{K} \log_e \left(\frac{313 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 33,7 \text{ J}/\text{K}$$

$$\Delta S_{23} = \int_{331}^{348} \frac{C_P dT}{T} = C_P \log_e \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 100 \text{ gr } 1 \text{ cal}/\text{gr}/\text{K} \log_e \left(\frac{348 \text{ K}}{313 \text{ K}} \right) = 31,2 \text{ J}/\text{K}$$

La variación de entropía no es la misma. Aumenta la entropía un poco menos de 50 a 75 ° C.

32. Para la siguiente reacción:



Calcular despreciando las variaciones de C_P con la temperatura: a) $\Delta H(298 \text{ K})$; b) $\Delta H(370 \text{ K})$ c) $\Delta S(298 \text{ K})$; d) $\Delta S(370 \text{ K})$ e) $\Delta G(298 \text{ K})$; f) $\Delta G(370 \text{ K})$ Utilizar los datos dados en la siguiente tabla:

Sustancia	$\Delta H_f^0_{298}$ kcal/mol	$\Delta S_f^0_{298}$ cal/mol/K	$\Delta C_P^0_{298}$ cal/mol/K
$\text{H}_2\text{O}(l)$	-68.315	16.71	18.00
$\text{H}_2\text{S}(g)$	-4.93	49.16	8.18
$\text{O}_2(g)$	0	49.003	7.02
$\text{SO}_2(g)$	-70.94	59.30	9.53

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

$$\Delta S(T_2) - \Delta S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} dT$$

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

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{298} = 2 \Delta H_{298}^0 \text{H}_2\text{O} + 2 \Delta H_{298}^0 \text{SO}_2 - 2 \Delta H_{298}^0 \text{H}_2\text{S} - 3 \Delta H_{298}^0 \text{O}_2$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{298} = 2(-68,315) \text{ kcal} + 2(-70,94) \text{ kcal} - 2(-4,93) \text{ kcal} - 0 = -268,65 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{370} - \Delta H_{\text{reacción}}^{298} = \int_{298}^{370} C_P(T) dT = (2 \cdot 18 + 2 \cdot 9,53 - 2 \cdot 8,18 - 3 \cdot 7,02) \cdot 72 = 1,27 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{370} = -268,65 + 1,27 = -267,23 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{298} = 2 S_{298}^0 \text{H}_2\text{O} + 2 S_{298}^0 \text{SO}_2 - 2 S_{298}^0 \text{H}_2\text{S} - 3 S_{298}^0 \text{O}_2$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{298} = -93,309 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{370} - \Delta S_{\text{reacción}}^{298} = \int_{298}^{370} \frac{C_P(T)}{T} dT = \Delta C_P \log_e \left(\frac{370}{298} \right)$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{370} = -93,309 + 17,64 \cdot 0,21 = -89,49 \text{ cal/K}$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - 298 \Delta S_{298} = -268,65 + 298 \cdot 93,31 = -240,69 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{370} = \Delta H_{370} - 370 \Delta S_{370} = -267,23 + 370 \cdot 89,49 = -234,12 \text{ kcal}$$

La reacción es espontánea, aunque se aumente la temperatura, lo que no favorece su espontaneidad.

Si hubiermos calculado:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{298} = \Delta H_{\text{reacción}}^{370} - 298 \Delta S_{\text{reacción}}^{370} = -267,23 + 298 \cdot 89,49 = -240,56 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{370} = \Delta H_{\text{reacción}}^{298} - 370 \Delta S_{\text{reacción}}^{298} = -268,65 + 370 \cdot 93,31 = -234,12 \text{ kcal}$$

Esto ocurre ya que C_P no depende de la temperatura y para T_1 y T_2 próximas:

$$T_2 - T_1 \approx T_2 \log_e \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

33. Calcula ΔG cuando 2.50 moles de un gas perfecto con $C_{V,m} = 1,5R$ experimentan una transformación de 28.5 L y 400 K a 42.0 L y 400 K.

Transformación isotérmica de un gas ideal $dU = 0$ y $dH = 0$. Aplicando el primer principio $\delta Q = P dV$ y por la definición de G , $G = H - TS$, tenemos que para este caso:

$$dG = dH - d(TS) = -SdT - TdS = -TdS = -\delta Q = -P dV = -\frac{nRT dV}{V}$$

luego:

$$\Delta G = -nRT \log_e \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

que da:

$$\Delta G = -2,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K} \log_e \left(\frac{42L}{28,5L} \right) = -3,22 \text{ kJ}$$