

---

**Problemas de Fundamentos de Química**1<sup>er</sup> Curso, Grado de Física,**Tema 4. Termoquímica**

---

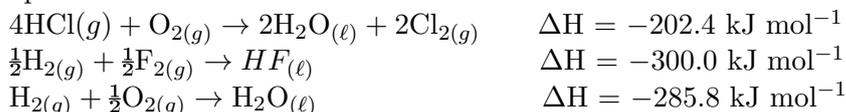
**NOTA:** Salvo que se especifique, los valores tabulados referidos como datos corresponden a  $T = 298 \text{ K}$

- 4.1. Indica si las siguientes propiedades son intensivas o extensivas: masa, masa molar, volumen, densidad, volumen molar, presión, temperatura, fracción molar, molalidad, energía interna, calor específico, capacidad calorífica, entalpía, entalpía molar.
- 4.2. Indica si las siguientes magnitudes son función de estado o no: presión (P), volumen (V), temperatura (T), PV,  $PV^2$ , trabajo reversible, trabajo irreversible, energía interna (U), U/T, capacidad calorífica a presión constante ( $C_P$ ), calor, densidad.
- 4.3. Se calienta una muestra de 150.0 g de plomo hasta la temperatura de ebullición del agua ( $100.0^\circ\text{C}$ ) y a la vez en un vaso de precipitados aislado térmicamente se añaden 50.0 g de agua a  $22.0^\circ\text{C}$ . A continuación se echa el plomo caliente al vaso de precipitado con agua, siendo la temperatura final de la mezcla  $28.8^\circ\text{C}$ . Calcula el calor específico del plomo.
- 4.4. Una lámina de oro que pesa 10.0 g y se encuentra a una temperatura de  $18.0^\circ\text{C}$  se coloca sobre una lámina de hierro de 20.0 g y que está a una temperatura de  $55.6^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la temperatura final de la combinación de los dos metales? Considera que no hay pérdida de calor hacia los alrededores. Los calores específicos estándar del Au y Fe son  $0.129 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  y  $0.449 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .
- 4.5. a) Calcula W, Q,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para la expansión isotérmica reversible a 300 K de 5 moles de un gas perfecto desde 500 a  $1500 \text{ cm}^3$ . b) ¿Cuánto valdrían  $\Delta U$  y W si la expansión conectase los mismos estados inicial y final que en a) pero realizando la expansión en el vacío?
- 4.6. Calcula Q, W,  $\Delta U$ , y  $\Delta H$  si 2.00 g de  $\text{He}_{(g)}$  con  $C_{V,m} = 3R/2$  independiente de la temperatura experimentan: a) una expansión reversible a presión constante de 0.800 bar desde 20.0 L hasta 40.0 L; b) un calentamiento reversible en el que la presión varía de 0.600 bar a 0.900 bar mientras V permanece constante e igual a 15.0 L.
- 4.7. Para cada uno de los siguientes procesos, deduce si las cantidades Q, W,  $\Delta U$ , y  $\Delta H$  son positivas, cero o negativas:
  - a) Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm en el punto de fusión normal.
  - b) Fusión reversible de hielo a 1 atm y  $0^\circ\text{C}$ .
  - c) Expansión reversible adiabática de un gas perfecto.
  - d) Expansión reversible isotérmica de un gas perfecto.
  - e) Calentamiento reversible de un gas perfecto a presión constante.
  - f) Enfriamiento reversible de un gas perfecto a volumen constante.
- 4.8. La combustión de 1.010 g de sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , en una bomba calorimétrica hace que la temperatura se eleve de  $24.92^\circ\text{C}$  a  $28.33^\circ\text{C}$ . La capacidad calorífica del conjunto del calorímetro es de  $4.90 \text{ kJ }^\circ\text{C}^{-1}$ . (a) ¿Cuál es el calor de combustión de la sacarosa? (b) Verifica la frase publicitaria de los botes de azúcar: “una cucharadita de azúcar (aproximadamente 4.8 g) sólo contiene 19 Calorías”. (Nota: en biología y nutrición se emplea la notación Cal (con mayúsculas) para referirse a kcal).
- 4.9. El pentaborano-9,  $\text{B}_5\text{H}_9$ , es un líquido incoloro, altamente reactivo, que se inflama cuando se expone al oxígeno. La reacción es:  $2\text{B}_5\text{H}_9(\ell) + 12\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 5\text{B}_2\text{O}_3(s) + 9\text{H}_2\text{O}(\ell)$ . Calcula el calor que se libera por gramo de compuesto que reacciona con oxígeno a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar. Datos:  $\Delta H_f^\circ (\text{B}_5\text{H}_9, \ell) = -73.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, s) = -1269.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.10. Al añadir un poco de agua sobre peróxido sódico,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , se libera  $\text{O}_2$  mediante una reacción muy exotérmica en la cual también se produce hidróxido sódico sólido. ¿Cuánto calor se libera cuando reaccionan 10 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ? Calcula el aumento de temperatura que originaría ese calor desprendido sobre 100 g de agua.

Datos:  $\Delta H_f^0(\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) = -513.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^0(\text{NaOH}, \text{s}) = -425.61 \text{ kJ mol}^{-1}$

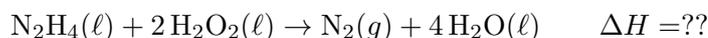
4.11. Determina la entalpía de la reacción:  $2\text{HCl}_{(g)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow 2\text{HF}_{(\ell)} + \text{Cl}_{2(g)}$  a partir de las siguientes entalpías de reacción:



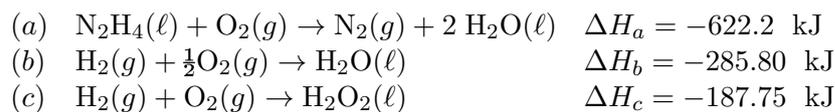
4.12. La combustión de un mol de benceno líquido a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar, para producir  $\text{CO}_{2(g)}$  y  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ , libera 3267 kJ de calor cuando los productos se encuentran a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar. ¿Cuál es la entalpía estándar de formación del benceno líquido?

Datos:  $\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

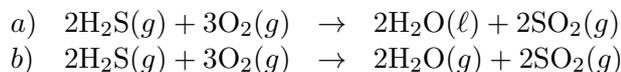
4.13. Determinar la variación de entalpía y la variación de energía interna a  $25^\circ\text{C}$  de la reacción (no ajustada):



a partir de los datos siguientes:



4.14. Halla las entalpías normales de reacción a 298 K y a 370 K de las siguientes reacciones:



Ignora la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura.

Datos a 298 K:  $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) = -296.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -20.33 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m^\circ}(\text{SO}_2, \text{g}) = 21.43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{p,m^\circ}(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = 26.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{p,m^\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{p,m^\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 30.09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{p,m^\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 29.96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

4.15. Determina si  $\Delta H$  es menor, mayor o igual que  $\Delta U$  para las siguientes reacciones:

- Combustión de un mol de 1-butanol líquido.
- Combustión de un mol de glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ .
- Descomposición de nitrato de amonio sólido para dar agua líquida y monóxido de dinitrógeno gaseoso.

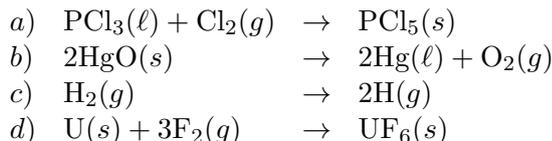
4.16. El calor molar de vaporización del Ar en el punto normal de ebullición (87.3 K) es 1.56 kcal/mol. a) Calcula  $\Delta S$  cuando se vaporiza 1.00 mol de Ar a 87.3 K y 1 atm. b) Calcula  $\Delta S$  cuando se condensan 5.00 g de Ar gaseoso a líquido a 87.3 K y 1 atm.

4.17. El calor específico del agua es prácticamente constante e igual a 1.00 cal/g  $^\circ\text{C}$  en el intervalo de  $25^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$  a 1 atm. Calcula  $\Delta S$  para el calentamiento reversible de 100 g de agua desde  $25^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$  y desde  $50^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$  a 1 atm.

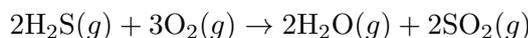
4.18. El punto de ebullición del  $\text{CO}_2$  es 227 K a la presión de 8.00 bar. Calcula el cambio de entropía cuando 20.0 g de  $\text{CO}_2$  se calientan de forma reversible a la presión constante de 8.00 bar desde 222 K hasta 232 K. Datos:  $\Delta H_{\text{ebull},227} = 14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $C_{P,m}(\ell) = 87.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $C_{P,m}(g) = 42.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

- 4.19. 200.0 g de oro ( $C_e = 0.0313 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) a  $120.0^\circ\text{C}$  se depositan sobre 25.0 g de agua a  $10.0^\circ\text{C}$  y el sistema alcanza el equilibrio. Calcula la temperatura final,  $\Delta S$  (Au),  $\Delta S$  (agua) y  $\Delta S$  (total).
- 4.20. Calcula el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar sabiendo que el valor entre paréntesis corresponde a la entropía estándar del elemento o la de formación de la molécula en  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ :
- $\text{S}_{(s)}(31.85) + \text{O}_{2(g)}(205.05) \rightleftharpoons \text{SO}_{2(g)}(248.31)$
  - $\text{MgCO}_{3(s)}(65.78) \rightleftharpoons \text{MgO}_{(s)}(26.84) + \text{CO}_{2(g)}(213.66)$
  - $\text{H}_{2(g)}(130.72) + \text{CuO}_{(s)}(43.24) \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}(33.13) + \text{H}_2\text{O}_{(g)}(188.74)$
  - $2\text{Al}_{(s)}(28.33) + 3\text{ZnO}_{(s)}(42.92) \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}(50.95) + 3\text{Zn}_{(s)}(41.62)$
  - $\text{CH}_{4(g)}(186.19) + 2\text{O}_{2(g)}(205.05) \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}(213.66) + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}(69.91)$

- 4.21. Sin consultar las tablas predice el signo del cambio de entropía para las siguientes reacciones:



- 4.22. Halla  $\Delta S^\circ$  a 298 K y a 370 K para la reacción:



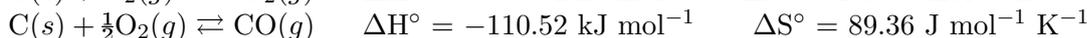
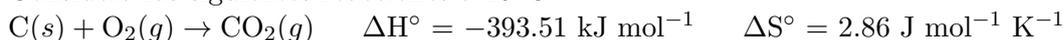
Datos a 298 K:  $S_m^\circ(\text{H}_2\text{S}, g) = 205.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S_m^\circ(\text{O}_2, g) = 205.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = 188.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S_m^\circ(\text{SO}_2, g) = 248.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{S}, g) = 26.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{P,m}^\circ(\text{O}_2, g) = 29.96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = 30.09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $C_{P,m}^\circ(\text{SO}_2, g) = 21.43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Ignora la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura.

- 4.23. Calcula  $\Delta G$  para la compresión isotérmica de 30.0 g de agua desde 1.0 atm a 100.0 atm a  $25^\circ\text{C}$ ; desprecia la variación del volumen con la presión.
- 4.24. Calcula  $\Delta G$  cuando 2.50 moles de un gas perfecto con  $C_{V,m} = 1.5R$  experimentan una transformación de 28.5 L a 42.0 L, a temperatura constante de 400 K.
- 4.25. En una mezcla de gases ideales explica si esperas un valor positivo, cero o negativo para  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ .
- 4.26. Estima el punto de ebullición del bromo a partir de los valores tabulados de las entalpías y entropías correspondientes a los estados líquido y gaseoso del bromo. Repite el cálculo para el agua. Comenta los resultados.

Datos	$\text{Br}_2(g)$	$\text{Br}_2(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^0(\text{kJ mol}^{-1})$	30.91	0	-241.82	-285.80
$S_f^0(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	245.46	152.23	188.74	69.91

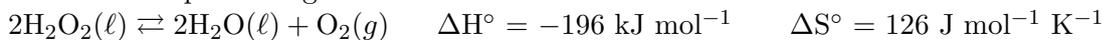
- 4.27. El pentano es uno de los hidrocarburos más volátiles en la gasolina. Las entalpías de formación del pentano líquido y gaseoso a 298 K son, respectivamente,  $-173.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-146.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- Estima, usando la regla de Trouton, el punto de ebullición normal del pentano.
  - Estima  $\Delta G^\circ$  para la evaporación del pentano a 298 K.
  - Comenta el significado del signo de  $\Delta G^\circ$  a 298 K.
- 4.28. Usa los valores de  $\Delta_f G^\circ$  para calcular  $\Delta G_{298}^\circ$  de las siguientes reacciones e indica cuáles serán espontáneas en condiciones estándar:
- $3\text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\ell) + \text{NO}(g)$
  - $\text{N}_2\text{O}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}(g)$
- Datos:  $\Delta_f G^\circ(\text{HNO}_3, l) = -80.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f G^\circ(\text{NO}, g) = 86.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2, g) = 51.44 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}, g) = 103.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f G^\circ(\text{O}_2, g) = 0$ .
- 4.29. Explica porqué es de esperar que una reacción del tipo  $\text{AB}(g) \rightarrow \text{A}(g) + \text{B}(g)$  sea espontánea a temperaturas altas y no a temperaturas bajas.

4.30. Considera las siguientes reacciones a 25°C:



¿Cuál de estas reacciones estará más favorecida termodinámicamente por un aumento de la temperatura?

4.31. Calcula  $\Delta G^\circ$  para la siguiente reacción a 298 K:



¿Hay alguna temperatura a la que el agua oxigenada líquida sea estable a 1 bar?

## Soluciones

4.1. Intensivas: masa molar, densidad, volumen molar, presión, temperatura, fracción molar, molalidad, calor específico, entalpía molar.

4.2. Funciones de estado: P, V, T, PV, PV<sup>2</sup>, U, U/T, C<sub>P</sub>, ρ

4.3. 0.032 cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>.

4.4. 50.9°C.

4.5. a) Q = 13.7 kJ, W = -13.7 kJ, ΔU = 0, ΔH = 0; b) W = 0; ΔU = 0.

4.6. a) Q = 4.0 kJ, W = -1.6 kJ, ΔU = 2.4 kJ, ΔH = 4.0 kJ; b) Q = 675 J, W = 0, ΔU = 675 J, ΔH = 1125 J.

4.7.

	Q	W	ΔU	ΔH
a)	+	-	+	+
b)	+	+	+	+
c)	0	-	-	-
d)	+	-	0	0
e)	+	-	+	+
f)	-	0	-	-

4.8. a) -5655 kJ mol<sup>-1</sup>.

4.9. -71.5 kJ/g.

4.10. -6.77 kJ, 16.2°C.

4.11. -415.4 kJ mol<sup>-1</sup>.

4.12. 48.6 kJ mol<sup>-1</sup>.

4.13. ΔH = -818.2 kJ mol<sup>-1</sup>, ΔU = -820.7 kJ mol<sup>-1</sup>.

4.14. a) ΔH<sub>298</sub> = -1124.1 kJ mol<sup>-1</sup>, ΔH<sub>370</sub> = -1120.6 kJ mol<sup>-1</sup>; b) ΔH<sub>298</sub> = -1036.0 kJ mol<sup>-1</sup>, ΔH<sub>370</sub> = 1039.1 kJ mol<sup>-1</sup>.

4.15. a) ΔH < ΔU, b) ΔH = ΔU, c) ΔH > ΔU.

4.16. a) 17.9 cal/K; b) -2.24 cal/K.

4.17. 8.06 cal/K; 7.46 cal/K.

4.18. 30.5 J/K.

4.19. 32°C; ΔS(Au) = -1.59 cal K<sup>-1</sup>; ΔS(H<sub>2</sub>O) = 1.87 cal K<sup>-1</sup>; ΔS = 0.28 cal K<sup>-1</sup>.

4.20. a) 11.41 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; b) 174.72 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; c) 47.91 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; d) -9.61 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; e) -242.81 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

4.21. a) ΔS < 0; b) ΔS > 0; c) ΔS > 0; d) ΔS < 0.

4.22. ΔS<sub>298</sub> = -152.9 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; ΔS<sub>370</sub> = -161.5 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

4.23. 301 J.

4.24. -3.22 kJ

4.25. ΔH = 0, ΔS > 0, ΔG < 0.

4.26. 331 K, 370 K.

4.27. a) 303 K; b) 435.6 J/mol; c) ΔG > 0.

4.28. a) 9.16 kJ mol<sup>-1</sup> > 0, no es espontánea; b) 69.48 kJ mol<sup>-1</sup> > 0, no es espontánea.

4.29. Porque ΔH > 0 y ΔS > 0.

4.30. La segunda.

4.31. ΔG = -233 kJ mol<sup>-1</sup>; no es estable a ninguna temperatura.