## ENUNCIADOS. Tema 3: TERMOQUÍMICA.

**Nota**: Salvo cuando se indique de otra manera, todos los valores de entalpías, entropías y energías libres **estándar** referidas aquí se entienden como correspondientes a T=298,15 K. Así mismo, siguiendo una costumbre muy extendida, los términos simplificados tales como «calor de combustión», «calor de formación», etc. se deben entender como «calor de combustión estándar», «calor de formación estándar», etc., salvo que se especifiquen otras condiciones.

**3.1.** Calcula  $\Delta H^{\circ}$  para cada reacción a partir de los respectivos  $\Delta H_f^o$ , según la ley de Hess:

$$\begin{array}{lll} \textbf{a)} & C_2H_{6(g)} \to C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \\ \textbf{c)} & CO(NH_2)_{2(s)} + 3/2O_{2(g)} \to CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + N_{2(g)} \\ \end{array} \quad \begin{array}{lll} \textbf{b)} & 2NO_{(g)} + H_{2(g)} \to N_2O_{(g)} + H_2O_{(g)} \\ \textbf{d)} & CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \to COCl_{2(g)} \\ \end{array}$$

El calor de formación de la urea a 298,15 K es -326,0 kJ mol $^{-1}$ .

**3.2.** Calcula la cantidad de calor liberada en la combustión de: a) 1,35 gramos de pirita de hierro, y b) 1,35 Tm de pirita de hierro.  $4\text{FeS}_{2(s)} + 11\text{O}_{2(e)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 8\text{SO}_{2(e)}$ 

Dato: 
$$\Delta H_f^{\circ}(\text{FeS}_2) = -177.5 \text{ kJ/mol}$$

**3.3.** Calcula  $\Delta H^{\circ}$  de la reacción  $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(l)}$ .

$$\begin{array}{ll} \text{Datos:} & 2 C_{(\textit{grafito})} + O_{2(g)} \rightarrow 2 CO_{(g)} + 52,8 \text{ kcal} \\ & C_{(\textit{grafito})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 94,0 \text{ kcal} \\ & 2 C H_3 O H_{(l)} + 3 O_{2(g)} \rightarrow 2 CO_{2(g)} + 4 H_2 O_{(l)} + 347,4 \text{ kcal} \\ & 2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 H_2 O_{(l)} + 136,6 \text{ kcal} \end{array}$$

3.4. Determina la variación de entalpía estándar de la reacción (no ajustada):

$$N_2H_{4(\mathit{l})} + H_2O_{2(\mathit{l})} \to N_{2(\mathit{g})} + H_2O_{(\mathit{l})}$$

a partir de los siguientes datos:

$$N_2H_{4(l)} + O_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$
  $\Delta H^{\circ} = -622.2 \text{ kJ}$ 

y los calores de formación del agua y del agua oxigenada.

**3.5.** El tetracloruro de carbono es un disolvente comercial que se prepara mediante la reacción (sin ajustar):  $CS_{2(l)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CCl_{4(l)} + S_2Cl_{2(l)}$ . Determina la entalpía de esta reacción utilizando los datos que se dan a continuación:

$$\begin{array}{ll} \text{CS}_{2(l)} + 3\text{O}_{2(g)} \to \text{CO}_{2(g)} + 2\text{SO}_{2(g)} & \Delta H = -1077 \text{ kJ} \\ 2\text{S}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \to \text{S}_2\text{Cl}_{2(l)} & \Delta H = -58,2 \text{ kJ} \\ \text{C}_{(s)} + 2\text{Cl}_{2(g)} \to \text{CCl}_{4(l)} & \Delta H = -135,4 \text{ kJ} \\ \text{S}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \to \text{SO}_{2(g)} & \Delta H = -296,8 \text{ kJ} \\ \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \to \text{SO}_2\text{Cl}_{2(l)} & \Delta H = +97,3 \text{ kJ} \\ \text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \to \text{CO}_{2(g)} & \Delta H = -393,5 \text{ kJ} \\ \text{CCl}_{4(l)} + \text{O}_{2(g)} \to \text{COCl}_{2(g)} + \text{Cl}_2\text{O}_{(g)} & \Delta H = -5,2 \text{ kJ} \end{array}$$

3.6. Calcula la variación de entalpía estándar para los siguientes procesos:

**a)** 
$$2Ag_{(ac)}^+ + Cu_{(s)} \rightarrow Cu_{(ac)}^{2+} + 2Ag_{(s)}$$

- **b)** Disolución del cloruro de plata<sub>(s)</sub>.
- 3.7. Calcula  $\Delta G^{\circ}$  para cada una de las reacciones siguientes, a partir de las energías libres de formación estándar de las sustancias que intervienen en cada reacción:

a) 
$$C_2H_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}$$
 b)  $SO_{3(g)} \rightarrow SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ 

**3.8.** Calcula  $\Delta G^{\circ}$  (a partir de las energías libres de formación de las sustancias que intervienen) para cada una de las reacciones siguientes y di qué óxido se formará más fácilmente.

a) 
$$N_2O_{(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)}$$
 b)  $N_2O_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow N_2O_{3(g)}$  c)  $N_2O_{(g)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$  d)  $N_2O_{(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow N_2O_{5(g)}$   $\Delta G^{\circ}(N_2O_{3(g)}) = 139,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 



- **3.9.** Calcula  $\Delta S^{\circ}$  para la producción de ozono,  $3O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$ , e indica si se produce un aumento o un descenso en el desorden del sistema. ¿Es la reacción espontánea en las condiciones de estado estándar?
- 3.10. ¿El cambio de entropía tiende a favorecer la formación de los productos de las reacciones siguientes?

a) 
$$CaCO_{3(s)} \to CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
 b)  $N_{2(g)} + O_{2(g)} \to 2NO_{(g)}$ 

¿Y el cambio de entalpía? Indica si estas reacciones son espontáneas a cualquier T, si no lo son a ninguna T, si lo son sólo a temperaturas bajas o si lo son sólo a temperaturas altas.

**3.11.** Determina a qué temperaturas son espontáneas las reacciones:

a) 
$$2\text{HgO}_{(s)} \rightarrow 2\text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$$

b) 
$$CaCO_{3(s)} + H_2SO_{4(l)} \rightarrow CaSO_{4(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

c) 
$$CO_{(g)} \rightarrow C_{(grafito)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

- **3.12.** Calcula la variación de entropía estándar y la temperatura a la que los reactivos y los productos en sus estados estándar están en equilibrio, para la reacción:  $2SO_{3(g)} \rightarrow 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$
- 3.13. Estima el valor del punto de ebullición del bromo.
- 3.14. El trioxoclorato(V) de potasio<sub>(s)</sub> se descompone dando cloruro de potasio<sub>(s)</sub> y oxígeno<sub>(g)</sub>. Para esta reacción ΔH° = -39,0 kJ/mol de clorato a 25 °C. a) Calcula el calor de formación del clorato potásico si el calor de formación del cloruro potásico es -436,7 kJ/mol. b) Si se parte de 100 g de clorato de potasio, calcula el calor y el volumen de oxígeno desprendidos a 760 torr y 25 °C.
- **3.15.** Calcula el calor de formación del etileno<sub>(g)</sub> a partir de su calor de combustión (-1410 kJ/mol) y de los calores de formación del dióxido de carbono y del agua líquida.
- **3.16.** El carburo de silicio (SiC) es una sustancia muy dura que se utiliza como abrasivo y se obtiene por reducción de arena (SiO<sub>2</sub>) con carbón coque (C) en un horno eléctrico:

$$SiO_{2(s)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)}$$

Calcula: a) La variación de entalpía estándar de esta reacción. b) La temperatura mínima del horno para que se produzca espontáneamente.

Datos: El calor de formación del SiC es  $-65.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ y su entropía estándar } 16.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- **3.17.** La congelación del agua es un proceso exotérmico. ¿Por qué no es espontáneo en condiciones estándar a 298 K? ¿En qué intervalo de temperatura será espontáneo? El calor de formación del hielo es -291.8 kJ/mol y su entropía estándar  $47.93 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- **3.18.** Mediante la fotosíntesis, las plantas obtienen glucosa a partir de dióxido de carbono $_{(g)}$  y agua $_{(l)}$ . A 298 K, la entalpía estándar de formación de la glucosa es  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -1268$  kJ/mol y su entropía estándar S $_{298}^{\circ} = 212 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
  - a) Halla la variación de entalpía de la reacción global de fotosíntesis en kJ/mol de glucosa, indicando si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.
  - b) ¿Es espontánea esta reacción en condiciones estándar a 25°C? ¿Y a otras temperaturas? ¿Por qué?
- **3.19.** Calcular  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  y  $\Delta G^{\circ}$  a 298 K para la reacción de combustión del acetileno, quedando el agua en estado líquido. ¿Será espontánea la reacción a 25 °C?
- **3.20.** El ácido acético<sub>(l)</sub> se descompone para dar metano<sub>(g)</sub> y dióxido de carbono<sub>(g)</sub>.
  - a) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica? ¿En ella se aumenta la entropía o se disminuye?
  - **b)** ¿La posible espontaneidad de este proceso se debe al factor entálpico o al factor entrópico? ¿En qué intervalo de T será espontáneo este proceso?



## SOLUCIONES. Tema 3: TERMOQUÍMICA.

**Nota:** Algunas cifras de estos resultados pueden variar dependiendo de las fuentes de datos de entalpías, entropías y energías libres de formación estándar a 298,15 K.

- **3.1.** a) 136,94 kJ b) -340,3 kJ c) -639,1 kJ d) -108,3 kJ
- **3.2.** a) 9.32 kJ b)  $9.32 \cdot 10^6 \text{ kJ}$
- 3.3. -30,5 kcal.
- 3.4. -818,2 kJ
- **3.5.** −284 kJ
- **3.6.** a) -146.4 kJ b)  $65.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- **3.7.** a) -242,1 kJ b) 70,9 kJ
- **3.8.** a) 68.9 kJ b) 35.1 kJ c) -1.6 kJ d) 10.8 kJ Se formará más fácilmente el NO<sub>2</sub>
- **3.9.**  $-137.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , en la reacción disminuye el desorden del sistema .

No es suficiente con esa información para saber si la reacción es espontánea en las condiciones estándar: sabemos que los efectos entrópicos (desorden) tienden a dificultar la reacción, pero falta saber si los efectos térmicos (endotérmica o exotérmica) también la dificultan o si la favorecen.

- **3.10.** a)  $\Delta S^{\circ} = 160,5$  J/K,  $\Delta H^{\circ} = +178,4$  kJ, espontánea a T alta. b)  $\Delta S^{\circ} = 24,9$  J/K,  $\Delta H^{\circ} = +180,5$  kJ, espontánea a T alta.
- **3.11.** a) espontánea a T>839 K b) espontánea a todas las T c) no es espontánea a ninguna T
- **3.12.** 187,9 J/K, 1052 K
- **3.13.** 331 K
- **3.14.** a) -397.7 kJ/mol b) 31.8 kJ; 29.9 L
- **3.15.** 51 kJ/mol
- **3.16.** 624,6 kJ/mol; T>1687 K.
- **3.17.** No es espontáneo a 298 K porque disminuye la entropía ( $\Delta S_{298}^{\circ} = -21,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) y a una T tan alta domina el factor entrópico. Es espontánea a T< 270 K, en donde domina el factor entálpico.
- 3.18. a) 2808 kJ/mol de glucosa; es endotérmica.
  - b) No; no es espontánea a ninguna T porque  $\Delta G^{\circ} > 0$  a cualquier temperatura.
- **3.19.** -1299.5 kJ/mol; -216.3 J/mol K; -1235.1 kJ/mol. Es espontánea a 25 °C ( $\Delta G_{298}^o < 0$ )
- **3.20.** a) Endotérmica ( $\Delta H^o = +16.2 \text{ kJ/mol}$ ); se aumenta la entropía ( $\Delta S^o = +240.2 \text{ J/K mol}$ );
  - b) La espontaneidad de este proceso se debe al factor entrópico; es espontáneo a T > 67.4 K

