
Problemas de Fundamentos de Química (1º Grado en Física)

Tema 4. TERMOQUÍMICA

- 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 °C) y a la vez en un vaso de precipitados aislado térmicamente se añaden 50.0 g de agua a 22.0 °C. A continuación se echa el plomo caliente al vaso de precipitado con agua, siendo la temperatura final de la mezcla 28.8 °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 °C se coloca sobre una lámina de hierro de 20.0 g y que está a una temperatura de 55.6 °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 Q , W , ΔU , y ΔH para la expansión isotérmica reversible a 300 K de 5 moles de un gas perfecto desde 500 a 1500 cm^3 . b) ¿Cuánto valdrían ΔU 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 , ΔU , y ΔH si 2.00 g de 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 , ΔU , y ΔH son positivas, cero o negativas:
- Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm en el punto de fusión normal.
 - Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0 °C.
 - Expansión reversible adiabática de un gas perfecto.
 - Expansión reversible isotérmica de un gas perfecto.
 - Calentamiento reversible de un gas perfecto a presión constante.
 - 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 a 28.33 °C. La capacidad calorífica del conjunto del calorímetro es $4.90 \text{ kJ } ^\circ\text{C}^{-1}$. 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) solo contiene 19 Calorías". (Nota: en biología y nutrición se emplea la notación Cal (con mayúscula) para referirse a kcal).
- 4.9. El pentaborano-9, B_5H_9 , es un líquido incoloro, altamente reactivo, que se inflama cuando se expone al oxígeno. La reacción es: $2 \text{B}_5\text{H}_9(l) + 12 \text{O}_2(g) \rightarrow 5 \text{B}_2\text{O}_3(s) + 9 \text{H}_2\text{O}(l)$. Calcula el calor que se libera por gramo de compuesto que reacciona con oxígeno a 25 °C y 1 bar. Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{B}_5\text{H}_9, l) = -73.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, s) = -1269.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 4.10. Al añadir un poco de agua sobre peróxido sódico, Na_2O_2 , se libera 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 Na_2O_2 ? Calcula el aumento de temperatura que originaría ese calor desprendido sobre 100 g de agua. *Datos:* $\Delta H_f^\circ (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) = -513.21 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.80 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{NaOH}, \text{s}) = -425.61 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.11. Determina la entalpía de la reacción: $2 \text{HCl} (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HF} (\text{l}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ a partir de las siguientes entalpías de reacción:
- $$\begin{array}{ll} 4 \text{HCl} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g}) & \Delta H = -202.4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{HF} (\text{l}) & \Delta H = -300.0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) & \Delta H = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{array}$$
- 4.12. La combustión de un mol de benceno líquido a 25 °C y 1 bar, para producir $\text{CO}_2 (\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$, libera 3267 kJ de calor cuando los productos de encuentran a 25 °C y 1 bar. ¿Cuál es la entalpía estándar de formación del benceno líquido? *Datos:* $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.13. Determina la variación de entalpía y la variación de energía interna a 25 °C de la reacción (no ajustada):
- $$\text{N}_2\text{H}_4 (\text{l}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
- a partir de los siguientes datos:
- $$\begin{array}{ll} \text{N}_2\text{H}_4 (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) & \Delta H = -622.2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -187.75 \text{ kJ mol}^{-1} & \\ \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.80 \text{ kJ mol}^{-1} & \end{array}$$
- 4.14. Halla las entalpías normales de reacción a 298 K y a 370 K de las siguientes reacciones:
- $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{SO}_2 (\text{g})$
 - $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{SO}_2 (\text{g})$
- Ignora la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura. *Datos:* $\Delta_f H^\circ (\text{SO}_2, \text{g}) = -296.63 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -20.33 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.80 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta C_{p_f}^\circ (\text{SO}_2, \text{g}) = 21.43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta C_{p_f}^\circ (\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = 26.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta C_{p_f}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta C_{p_f}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 30.09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_p^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 29.96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 4.15. Determina si ΔH es menor, mayor o igual que ΔU 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 di-nitrógeno 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 ΔS cuando se vaporiza 1.00 mol de Ar a 87.3 K y 1 atm. b) Calcula ΔS 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 °C en el intervalo de 25 °C a 75 °C a 1 atm. Calcula ΔS para el calentamiento reversible de 100 g de agua desde 25 °C a 50 °C y desde 50 °C a 75 °C.
- 4.18. El punto de ebullición del CO_2 es 227 K a la presión de 8.00 bar. Calcula el cambio de entropía cuando 20.0 g de CO_2 se calientan de forma reversible a la presión constante de 8.00 bar desde

- 222 K hasta 232 K. Datos: $\Delta S_{\text{ebull},227} = 14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $C_{P,m}(l) = 87.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_{P,m}(g) = 42.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 4.19. 200.0 g de oro ($c_e = 0.0313 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a 120.0°C se depositan sobre 25.0 g de agua a 10.0°C y el sistema alcanza el equilibrio. Calcula la temperatura final, $\Delta S(\text{Au})$, $\Delta S(\text{agua})$, $\Delta S(\text{total})$.
- 4.20. Calcula el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°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 $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:
- $\text{S}(s) (31.85) + \text{O}_2(g) (205.05) \rightarrow \text{SO}_2(g) (248.31)$
 - $\text{MgCO}_3(s) (65.78) \rightarrow \text{MgO}(s) (26.84) + \text{CO}_2(g) (213.66)$
 - $\text{H}_2(g) (130.72) + \text{CuO}(s) (43.24) \rightarrow \text{Cu}(s) (33.13) + \text{H}_2\text{O}(g) (188.74)$
 - $2 \text{Al}(s) (28.33) + 3 \text{ZnO}(s) (42.92) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) (50.95) + 3 \text{Zn}(s) (41.62)$
 - $\text{CH}_4(g) (186.19) + 2 \text{O}_2(g) (205.05) \rightarrow \text{CO}_2(g) (213.66) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) (69.91)$
- 4.21. Sin consultar las tablas predice el signo del cambio de entropía para las siguientes reacciones:
- $\text{PCl}_3(l) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{PCl}_5(s)$
 - $2\text{HgO}(s) \rightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
 - $\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{H}(g)$
 - $\text{U}(s) + 3 \text{F}_2(g) \rightarrow \text{UF}_6(s)$
- 4.22. Halla ΔS° a 298 K y a 370 K para la reacción:
- $$2 \text{H}_2\text{S}(g) + 3 \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(g) + 2 \text{SO}_2(g)$$
- Datos: $S_m^\circ(\text{H}_2\text{S},g) = 205.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S_m^\circ(\text{O}_2,g) = 205.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O},g) = 188.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S_m^\circ(\text{SO}_2,g) = 248.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{S},g) = 26.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_{P,m}^\circ(\text{O}_2,g) = 29.96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O},g) = 30.09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_{P,m}^\circ(\text{SO}_2,g) = 21.43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ignora la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura.
- 4.23. Calcula ΔG para la compresión isotérmica de 30.0 g de agua desde 1.0 atm a 100.0 atm a 25°C ; desprecia la variación del volumen con la presión.
- 4.24. 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.
- 4.25. En una mezcla de gases ideales explica si esperas un valor positivo, cero o negativo para ΔH , ΔS y ΔG .
- 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: $\Delta_f H^\circ(\text{Br}_2,g) = 30.91 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Br}_2,l) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},g) = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},l) = -285.80 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S_f^\circ(\text{Br}_2,g) = 245.46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S_f^\circ(\text{Br}_2,l) = 152.23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S_f^\circ(\text{H}_2\text{O},g) = 188.74 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S_f^\circ(\text{H}_2\text{O},l) = 69.91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 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 ΔG° para la evaporación del pentano a 298 K.
 - Comenta el significado del signo de ΔG° a 298 K.

- 4.28. Usa los valores de ΔG_f° para calcular ΔG_{298}° de las siguientes reacciones e indica cuáles serán espontáneas en condiciones estándar:
- a) $3 \text{ NO}_2 (g) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow 2 \text{ HNO}_3 (l) + \text{NO} (g)$
 b) $\text{N}_2\text{O} (g) + \frac{1}{2} \text{ O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{ NO} (g)$
 Datos: $\Delta G_f^\circ (\text{HNO}_3, l) = -80.17 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ (\text{NO}, g) = 86.64 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ (\text{NO}_2, g) = 51.44 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ (\text{N}_2\text{O}, g) = 103.80 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) = -237.18 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ (\text{O}_2, g) = 0$.
- 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:
- $\text{C} (s) + \text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CO}_2 (g) \quad \Delta H^\circ = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = 2.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $\text{C} (s) + \frac{1}{2} \text{ O}_2 (g) \rightarrow \text{CO} (g) \quad \Delta H^\circ = -110.52 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = 89.36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 ¿Cuál de estas reacciones estará más favorecida termodinámicamente por un aumento de la temperatura?
- 4.31. Calcula ΔG° para la siguiente reacción a 298 K:
- $2 \text{ H}_2\text{O}_2 (l) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} (l) + \text{O}_2 (g) \quad \Delta H^\circ = -196 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = 126 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 ¿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, molaridad, calor específico, entalpía molar.
- 4.2. Funciones de estado: P , V , T , PV , PV^2 , U , U/T , C_p , ρ .
- 4.3. $0.032 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.
- 4.4. $50.9 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 4.5. a) $Q = 13.7 \text{ kJ}$, $W = -13.7 \text{ kJ}$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$; b) $W = 0$; $\Delta U = 0$.
- 4.6. a) $Q = 4.0 \text{ kJ}$, $W = -1.6 \text{ kJ}$, $\Delta U = 2.4 \text{ kJ}$, $\Delta H = 4.0 \text{ kJ}$; b) $Q = 675 \text{ J}$, $W = 0$, $\Delta U = 675 \text{ J}$, $\Delta H = 1125 \text{ J}$.
- 4.7.
- | | Q | W | ΔU | ΔH |
|----|-----|-----|------------|------------|
| a) | + | - | + | + |
| b) | + | + | + | + |
| c) | 0 | - | - | - |
| d) | + | - | 0 | 0 |
| e) | + | - | + | + |
| f) | - | 0 | - | - |
- 4.8. a) $-5655 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.9. -71.5 kJ/g .
- 4.10. -6.77 kJ , $16.2 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 4.11. $-415.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.12. 48.6 kJ mol^{-1} .
- 4.13. $\Delta H = -818.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta U = -820.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.14. a) $\Delta H_{298} = -1124.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{370} = -1120.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) $\Delta H_{298} = -1036.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{370} = 1039.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 4.15. a) $\Delta H < \Delta U$, b) $\Delta H = \Delta U$, c) $\Delta H > \Delta U$.
- 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; $\Delta S(\text{Au}) = -1.59 \text{ cal K}^{-1}$; $\Delta S(\text{H}_2\text{O}) = 1.87 \text{ cal K}^{-1}$; $\Delta S = 0.28 \text{ cal K}^{-1}$.
- 4.20. a) $11.41 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; b) $174.72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; c) $47.91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; d) $-9.61 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; e) $-242.81 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 4.21. a) $\Delta S < 0$; b) $\Delta S > 0$; c) $\Delta S > 0$; d) $\Delta S < 0$.
- 4.22. $\Delta S_{298} = -152.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta S_{370} = -161.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 4.23. 301 J.
- 4.24. -3.22 kJ
- 4.25. $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$.
- 4.26. 331 K, 370 K.
- 4.27. a) 303 K; b) 435.6 J/mol; c) $\Delta G > 0$.
- 4.28. a) $9.16 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$, no es espontánea; b) $69.48 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$, no es espontánea.
- 4.29. Porque $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$.
- 4.30. La segunda.
- 4.31. $\Delta G = -233 \text{ kJ mol}^{-1}$; no es estable a ninguna temperatura.
-