

# TERMOQUÍMICA y TERMODINÁMICA

1. El método de Berthelot para la obtención de benceno ( $C_6H_6$ ) consiste en hacer pasar acetileno (etino) a través de un tubo de porcelana calentado al rojo:
  - a) Escriba y ajuste la reacción de obtención.
  - b) Determine la energía (expresada en kJ) que se libera en la combustión de 1 gramo de benceno.
  - c) (1 punto) Calcule  $\Delta H^0$  de la reacción de formación del benceno a partir del acetileno.

Datos: Masas atómicas: H=1 y C=12. Entalpías de combustión ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ): Acetileno: -1300; Benceno: -3270.

2. En un calorímetro adecuado a 25 °C y 1 atm de presión, se queman completamente 5  $cm^3$  de etanol ( $C_2H_5OH$ ) produciéndose dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. El calor desprendido a presión constante, es 117,04 kJ. Calcule:
  - a) La variación de entalpía de combustión estándar del etanol.
  - b) La variación de energía interna a la temperatura de 25 °C.

Datos: Densidad del etanol=0,79  $g/cm^3$ ; R=8,31  $J/(K \cdot mol)$ . Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

3. Calcule:
  - a) La variación de entalpía estándar para la descomposición de 1 mol de carbonato cálcico,  $CaCO_3(s)$ , en dióxido de carbono,  $CO_2$ , y óxido de calcio,  $CaO(s)$ .
  - b) La energía necesaria para preparar 3 kg de óxido de calcio.

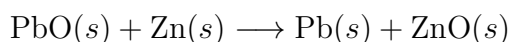
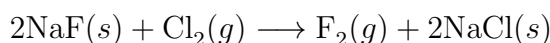
Datos:  $\Delta H_f^0[CaCO_3(s)] = -1209,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0[CaO(s)] = -635,1 \text{ kJ/mol}$ . Masas atómicas: Ca=40; O=16.

4. Se quema benceno en exceso de oxígeno, liberando energía.
  - a) Formule la reacción de combustión del benceno.
  - b) Calcule la entalpía de combustión estándar de un mol de benceno líquido.
  - c) Calcule el volumen de oxígeno, medido a 25°C y 5 atm, necesario para quemar 1 L de benceno líquido.

d) Calcule el calor necesario para evaporar 10 L de benceno líquido.

Datos:  $\Delta H_f^0 (KJ \cdot mol^{-1})$  : benceno (l)=49; benceno (v)=83; agua (l)=-286;  $CO_2$  (g)=-393. Densidad del benceno (l)=0,879  $g \cdot cm^{-3}$ . Masas atómicas: C=12; H=1; R=0,082  $atm \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

5. Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando en cada caso su respuesta:
- Si una reacción es endotérmica y se produce un aumento de orden del sistema entonces nunca es espontánea.
  - Las reacciones exotérmicas tienen energías de activación negativas.
  - Si una reacción es espontánea y S es positivo, necesariamente debe ser exotérmica.
  - Una reacción  $A + B \longrightarrow C + D$  tiene  $H=-150$  kJ y una energía de activación de 50 kJ, por tanto la energía de activación de la reacción inversa es de 200 kJ.
6. Calcule la variación de energía libre estándar, a 25 °C, para las siguientes reacciones, utilizando los datos tabulados:



A la vista de los resultados, comente la conveniencia o no de utilizar estas reacciones en la obtención de fluor y plomo respectivamente.

Datos	NaF	NaCl	PbO	ZnO	Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Zn	Pb
$\Delta H_f^0 (kJ/mol)$	-569	-411	-276	-348	-	-	-	-
$\Delta S (J/mol \cdot K)$	51,5	72,1	76,6	43,6	223	202,8	41,6	64,8

7. La combustión del ácido benzoico,  $C_6H_5-COOH$  (s), para dar  $CO_2$ (g) y  $H_2O$  (l) a 298 K tiene lugar con una variación de energía interna  $U=-770,2$  Kcal/mol. Calcule la variación de entalpía de la reacción.
8. Para la reacción  $PCl_5 \longrightarrow PCl_3 + Cl_2$ , calcule:
- La entalpía y la energía libre de Gibbs de reacción estándar a 298 K.
  - La entropía de reacción estándar a 298 K.
  - La temperatura a partir de la cuál la reacción es espontánea en condiciones estándar.

d) ¿Cuál es el valor de la entropía molar del  $\text{Cl}_2$ ?

	$\Delta H_f^0$ ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G_f^0$ ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$S^0$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$\text{PCl}_5$	-374,9	-305,0	365
$\text{PCl}_3$	-287,0	-267,8	312

9. Considere la combustión de tres sustancias: carbón, hidrógeno molecular y etanol.

- Ajuste las correspondientes reacciones de combustión
- Indique razonadamente cuáles de los reactivos o productos de las mismas tienen entalpía de formación nula.
- Escriba las expresiones para calcular las entalpías de combustión de cada una de las tres reacciones a partir de las entalpías de formación.
- Escriba la expresión de la entalpía de formación del etanol en función únicamente de las entalpías de combustión de las reacciones del apartado a).

10. Sabiendo que las entalpías de combustión del etanol y del ácido etanoico (ácido acético) en condiciones estándar son, respectivamente,  $-1372,9 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $-870,5 \text{ kJmol}^{-1}$  y que las entalpías normales de formación del agua líquida y del dióxido de carbono son respectivamente  $-285,5 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $-393,04 \text{ kJmol}^{-1}$ , calcule

- La entalpía de la reacción correspondiente al proceso:  

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{-COOH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- La entalpía de formación del etanol.

11. Resuelva:

- Escriba la reacción de formación del amoníaco gaseoso a partir de sus elementos, explicando que enlaces se forman y cuáles se rompen en la misma
- Calcule la variación de entalpía para la reacción anterior, expresándola en kJ/mol de amoníaco.
- Calcule la variación de entalpía para la oxidación del amoníaco:  

$$4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

Datos: Energías de enlace (kJ/mol): N=N: 941; NH: 389; HH: 436.

$\Delta H_f$  (kJ/mol) : NO(g)=90,4; H<sub>2</sub>O(g)= -241,8.

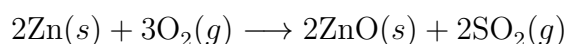
12. Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones, relativas a la variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , es verdadera o falsa:
- Puede ser positiva o negativa, pero nunca puede ser cero.
  - Es independiente de la temperatura.
  - Cuando  $\Delta G$  es negativo, la reacción es espontánea.

13. Resuelva:

- Calcule la variación de entalpía que se produce en la reacción de combustión del butano en condiciones estándar, enunciando los principios teóricos o leyes en los que se basa.
- ¿Qué cantidad de calor se desprenderá en la combustión completa de los 12 kg de butano que contiene una bombona?

Datos: Entalpías estándar de formación:  $\text{CO}_2 = -393 \text{ kJ/mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(l) = -286 \text{ kJ/mol}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}(g) = -125 \text{ kJ/mol}$ . Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

14. El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:



Si las entalpías de formación de las diferentes especies expresadas en kJ/mol son:  $(\text{ZnS}) = -184,1$ ;  $(\text{SO}_2) = -70,9$ ;  $(\text{ZnO}) = -349,3$

- ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen 17 gramos de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno?
- ¿Cuántos litros de  $\text{SO}_2$ , medidos a  $25^\circ\text{C}$  y una atmósfera, se obtendrán?

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Masas atómicas: O=16; S=32; Zn=65,4.

15. Dada la reacción:



- Determine la cantidad de calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 3 kg de carbonato de calcio.
- Qué cantidad de carbonato de calcio se deberá utilizar para producir 7 kg de óxido de calcio si el rendimiento es del 90 %.

Datos: Entalpías de formación expresadas en kJ/mol:  $(\text{CaCO}_3) = 1209,6$ ;  $(\text{CO}_2) = 393,3$ ;  $(\text{CaO}) = 635,1$ . Masas atómicas: C=12; O=16; Ca=40.

16. Una reacción química tiene los siguientes valores para las variaciones de su entalpía y su entropía:  $\Delta H = 93 \text{ kJ}$ ,  $\Delta S = 0,275 \text{ kJ K}^{-1}$ . Indica razonadamente si la reacción será espontánea a las siguientes temperaturas: a)  $50^\circ\text{C}$  b)  $500^\circ\text{C}$ .
17. El propano es uno de los combustibles fósiles más utilizados.
- Formule y ajuste su reacción de combustión.
  - Calcule la entalpía estándar de combustión e indique si el proceso es exotérmico o endotérmico.
  - Calcule los litros de dióxido de carbono que se obtienen, medidos a  $25^\circ\text{C}$  y  $760 \text{ mm de Hg}$ , si la energía intercambiada ha sido de  $5990 \text{ kJ}$ .

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Energías medias de enlace ( $\text{kJmol}^{-1}$ ): (CC)=347; (CH)=415; (OH)=460; (O=O)=494 y (C=O)=730.

18. El acetileno o etino ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) se hidrogena para producir etano. Calcule a  $298 \text{ K}$ :
- La entalpía estándar de la reacción.
  - La energía de Gibbs estándar de reacción.
  - La entropía estándar de reacción.
  - La entropía molar del hidrogeno.

	$\Delta H_f^0 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_f^0 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_2$	227	209	200
$\text{C}_2\text{H}_6$	85	33	230

19. Considerando la ecuación termoquímica de evaporación del agua:  $\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ , y teniendo en cuenta que para evaporar agua líquida es necesario calentar, justifique utilizando criterios termodinámicos las siguientes afirmaciones (todas ellas verdaderas):
- Si a presión atmosférica la temperatura se eleva por encima de la temperatura de ebullición se tiene únicamente vapor de agua.
  - Si a la temperatura de ebullición del agua se aumenta la presión, el vapor de agua se condensa.
  - La evaporación del agua tiene  $\Delta S^\circ > 0$ .
  - El cambio de energía interna del proceso es menor que el cambio de entalpía.

20. Razone si son correctas o incorrectas las siguientes afirmaciones:
- a) En una reacción química no pueden ser nunca  $\Delta G = 0$
  - b)  $\Delta G$  es independiente de la temperatura.
  - c) La reacción es espontánea si  $\Delta G > 0$
  - d) La reacción es muy rápida si  $\Delta G < 0$
21. Justifique cuáles de los procesos siguientes serán siempre espontáneos, cuáles no lo serán nunca y en cuáles dependerá de la temperatura:
- a) Proceso con  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ .
  - b) Proceso con  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ .
  - c) Proceso con  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ .
  - d) Proceso con  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ .