

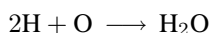
Capítulo

4

Termoquímica

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

4.10 Solución: La reacción de formación de H₂O viene dada por



y la variación de entalpía viene dada por

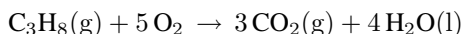
$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{O}) - 2\Delta H_f^0(\text{H}) \\ &= (-241.8 - 249.2 - 2 \cdot 218.0) \text{ kJ mol}^{-1} = 927 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Suponiendo que los dos enlaces O-H son equivalentes, la entalpía de enlace es $927/2 = 463.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. A partir de la entalpía de enlace calculamos la energía de enlace, del modo siguiente

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta nRT \\ &= 927 - 2 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} = 922.04 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Suponiendo que los dos enlaces son equivalentes, la energía de enlace es $461.02 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.11 Solución: La reacción de combustión viene dada por



La relación entre la variación de energía interna y entalpía viene dada por

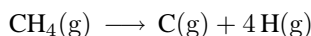
$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta U^0 + \Delta nRT = -2219 \text{ kJ} + (3 - 6) \cdot RT \\ &= -2219 \text{ kJ} - 3 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} = (-2219000 + 7436.90) \text{ J mol}^{-1} \\ &= 2211.56 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

4.12 Solución: Haciendo uso de la relación empírica de Pauling tenemos

$$\begin{aligned}E_{\text{O-H}} &= \sqrt{E_{\text{O-O}} + E_{\text{H-H}}} + 96.5(x_{\text{O}} - x_{\text{H}})^2 \\ &= \sqrt{142 \cdot 432} + 96.5(3.44 - 2.20)^2 = 396.06 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Por tanto el error en la estimación es de un 13.7 %.

4.13 Solución: La reacción en la que estamos interesados viene dada por



cuyo calor de formación corresponde a la ruptura de los enlaces C-H y lo podemos deducir a partir de los datos, restando la primera ecuación a la suma de cuatro veces la segunda y la tercera, obteniendo

$$\Delta H_f^0 = (+74.6 + 4 \cdot 218 + 716.7) \text{ kJ mol}^{-1} = 1663.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Suponiendo que los cuatro enlaces sean equivalentes tenemos una entalpía de enlace C-H = $1/4 \cdot 1663.3 \text{ kJ mol}^{-1} = 415.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. La variación de energía interna viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta U_f^0 &= \Delta H_f^0 - \Delta(PV) = \Delta H_f^0 - \Delta nRT = \Delta H_f^0 - 4RT \\ &= 1663.3 \text{ kJ mol}^{-1} - 4 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 1653.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Por tanto la energía de enlace es $1/4 \cdot 1653.4 \text{ kJ mol}^{-1} = 413.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.14 Solución: A partir de las condiciones que relacionan las energías de enlace de los cuatro diferentes enla-

ces C-H en la molécula de CH₄, tenemos

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{enlace C-H}}(\text{CH}_4) &= \frac{1}{4} [\bar{E}_{\text{enlace C-H}}(1) + (\bar{E}_{\text{enlace C-H}}(1) + 18) \\ &\quad + (\bar{E}_{\text{enlace C-H}}(1) - 10) + (\bar{E}_{\text{enlace C-H}}(1) - 96)] = \bar{E}_{\text{enlace C-H}}(1) - \frac{87}{4} \\ &= \bar{E}_{\text{enlace C-H}}(1) - 21.75 = 413.3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

De donde deducimos que

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{enlace C-H}}(1) &= 435.05 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \bar{E}_{\text{enlace C-H}}(2) &= 453.05 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \bar{E}_{\text{enlace C-H}}(3) &= 425.05 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \bar{E}_{\text{enlace C-H}}(4) &= 339.05 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

4.15 Solución: La energía de enlace de HF es

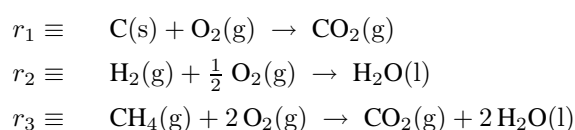
$$\Delta H^0 = (432 \text{ kJ mol}^{-1} + 154 \text{ kJ mol}^{-1}) - 565 \text{ kJ mol}^{-1} = -544 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A partir de las entalpías de formación tenemos

$$\Delta H^0 = 2 \cdot (-273.3 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 \text{ kJ mol}^{-1} - 0 \text{ kJ mol}^{-1} = -546.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

resultados muy aproximados.

4.16 Solución: Las reacciones de combustión vienen dadas por



La reacción en la que estamos interesados es la de formación de metano, que viene dada por



Examinando las reacciones anteriores concluimos que

$$r_4 \equiv r_1 + 2 \cdot r_2 - r_3$$

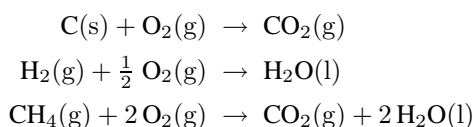
con lo que tenemos

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(r_4) &= \Delta H_f^0(r_1) + 2 \cdot \Delta H_f^0(r_2) - \Delta H_f^0(r_3) \\ &= (-392.5 - 2 \cdot 284.8 + 891) \text{ kJ mol}^{-1} = -74.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

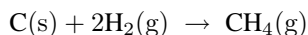
4.17 Solución: Puesto que la variación de la capacidad calorífica molar implicada en una reacción viene dada por la suma algebraica de la correspondiente a los productos y los reactantes, incluyendo compuestos y elementos, tenemos

$$\Delta \bar{C}_P(T) = \sum_i \nu_i \bar{C}_P^i(T)$$

Precisamos, pues, los coeficientes estequiométricos de las reacciones implicadas que son



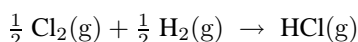
para dar



Haciendo uso de la relación de Kirchhoff tenemos

$$\begin{aligned}\Delta H^0_f(T = 300 \text{ K}) &= \Delta H^0_f(298.15) + \int_{298.15 \text{ K}}^{300 \text{ K}} (\bar{C}_P(\text{CH}_4) - 2\bar{C}_P(\text{H}_2) - \bar{C}_P(\text{C})) dT \\ &= \left[-74.1 - 2.48 \cdot 1.85 + \frac{0.13902}{2} \cdot 1.85^2 - \frac{1.6375 \cdot 10^{-4}}{3} \cdot 1.85^3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{11.2295 \cdot 10^{-7}}{4} \cdot 1.85^4 - \frac{7.800 \cdot 10^{-11}}{5} \cdot 1.85^5 \right] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -78.45 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

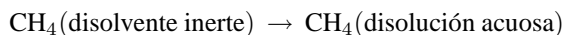
4.18 Solución: La reacción de formación de NO viene dada por



por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta H^0_f(T = 300 \text{ K}) &= \Delta H^0_f(298.15) + \int_{298.15 \text{ K}}^{300 \text{ K}} \left[\bar{C}_P(\text{NO}) - \frac{\bar{C}_P(\text{H}_2)}{2} - \frac{\bar{C}_P(\text{N}_2)}{2} \right] dT \\ &= -92.3 + \int_{298.15 \text{ K}}^{300 \text{ K}} \left[29.14 - \frac{28.84}{2} - \frac{33.95}{2} \right] dT \\ &= -92.3 - [2.23 \cdot T]_{298.15}^{300} = -96.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

4.19 Solución: La suma de las dos reacciones tiene como resultado la reacción de interés, de forma que



Por tanto, la variación de entalpía correspondiente al proceso viene dada por la suma algebraica de la de ambas

$$\Delta H^0 = -11.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conocidos ΔH^0 y ΔG^0 , podemos determinar la variación de entropía dada por

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

de forma que, suponiendo temperatura ambiente, tenemos

$$\Delta S^0 = -\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} = -\frac{11.7 + 11.3}{298.15} = -77.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

El valor negativo de la entropía justifica que el compuesto hidrocarbonado prefiere el entorno inerte a la disolución acuosa, por lo que tenderá a separarse del agua y de aquí el carácter hidrofóbico.

4.20 Solución: En la Figura 4.2 hemos efectuado una representación gráfica de las temperaturas mínimas, definidas mediante

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

para las que se da la condición de equilibrio, $\Delta G^0 = 0$, para valores de ΔH^0 comprendidos entre 250 kJ y 260 kJ y para los cinco valores de ΔS^0 seleccionados que se indican. Para valores de temperaturas superiores a los que se contienen en la gráfica, ΔG tiene un valor negativo. No hemos considerado la energía de activación del proceso, por lo que aún siendo

la temperatura la mínima, depende de aquélla el que la reacción sea más o menos rápida. Los valores de la variación de energía de activación y de variación de entropía son ambos grandes lo que corresponde a una gran cantidad de enlaces de hidrógeno que hay que romper, lo que supone una variación de entalpía grande, al tiempo que la ruptura de los enlaces de hidrógeno, también supone una reordenación de las moléculas de agua que rodean a la proteína, con la que tienen establecido un enlace de hidrógeno, que al romperse supone una mayor flexibilidad de la molécula de proteína a la que corresponde un aumento de la entropía considerable. Para un mismo valor de la entalpía vemos como la temperatura aumenta considerablemente al disminuir la entropía, indicando que no solamente el número de enlaces de hidrógeno establecidos son importantes, sino la reordenación que supone la alteración de la estructura. Una unidad de entropía genera 0.641 K.

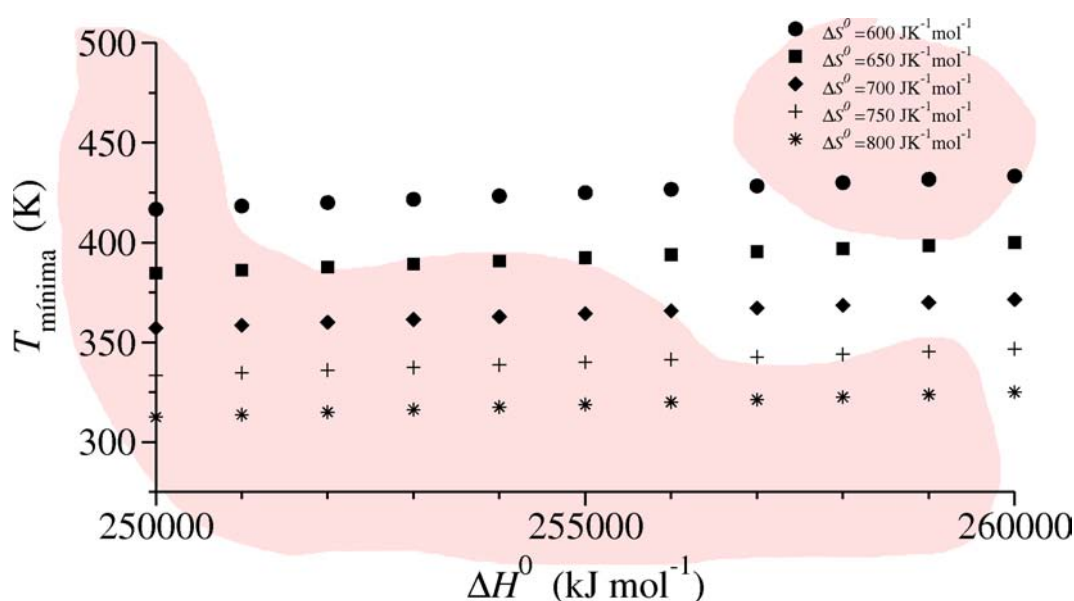
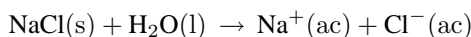


Figura 4.2

4.21 Solución: La reacción en la que estamos interesados viene dada por



y $\Delta \bar{H}_{\text{disolución}}^0$ viene dado por

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{\text{disolución}}^0 &= \Delta \bar{H}_{\text{Na}^+(\text{ac})}^0 + \Delta \bar{H}_{\text{Cl}^-(\text{ac})}^0 - \Delta \bar{H}_{\text{NaCl(s)}}^0 \\ &= -167.2 - 240.1 + 411.2 = 3.9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Haciendo uso de la fórmula que nos da la variación de entalpía en el calorímetro y despejando ΔT , tenemos

$$\begin{aligned} \Delta T &= - \frac{n_{\text{muestra}} \Delta \bar{H}_{\text{disolución}}^0}{n_{\text{moles de agua}} \bar{C}_P(\text{agua}) + C_{\text{calorímetro}}} \\ &= - \frac{\frac{1.5 \text{ g}}{58.5 \text{ g mol}^{-1}} 3900 \text{ J mol}^{-1}}{\frac{100 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 263.6 \text{ J K}^{-1}} = -0.147 \text{ K} \end{aligned}$$

- 4.22 Solución:** La lluvia requerida para cubrir 1 cm toda la superficie de la ciudad de Murcia supone un volumen en litros de

$$V = 881.86 \text{ km}^2 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{km}^2} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{cm}} \cdot 10^3 \frac{1}{\text{m}^3} = 8.81 \cdot 10^9 \text{ l}$$

El calor desprendido en la condensación viene dado por

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}^0 &= \Delta \bar{H}_f^0(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta \bar{H}_f^0(\text{H}_2\text{O}(g)) = [-285.8 - (-241.8)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -44 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Transformando el volumen de agua líquida en moles, tenemos

$$n_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 8.81 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot 10^3 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1}{18.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4.89 \cdot 10^{11} \text{ mol}$$

Por tanto el calor desprendido es

$$Q = -44 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 4.89 \cdot 10^{11} \text{ mol} = -2.15 \cdot 10^{13} \text{ kJ}$$