

## Termoquímica

## Problemas resueltos

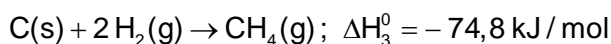
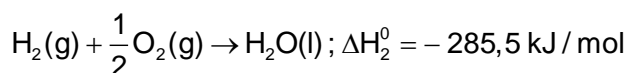
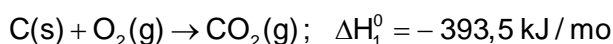
(Oviedo. 2023-2024. Junio. 4)

- Calcule, a 298,15 K, la entalpía estándar de reacción,  $\Delta H^0$ , correspondiente a la combustión del metano.
- Indique, razonadamente, si la reacción es exotérmica o endotérmica

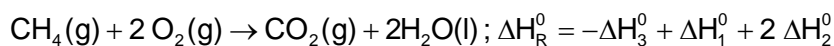
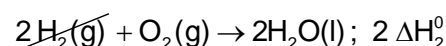
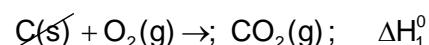
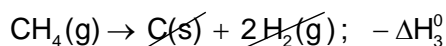
$\Delta_r H^\ominus(298,15 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CH}_4(\text{g})$
	-393,1	-285,5	-74,8

**Solución:**

Tenemos los siguientes datos (reacciones de formación):



Combinándolas podemos obtener la reacción problema:



$$\Delta H_R^0 = -\Delta H_3^0 + \Delta H_1^0 + 2 \Delta H_2^0 = (74,3 - 393,1 - 285,5) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -604,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_R^0 = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}} < 0 \Rightarrow H_{\text{reac}} > H_{\text{prod}} \quad \text{Reacción exotérmica}$$

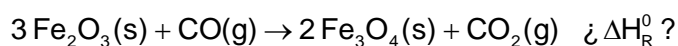
(Oviedo. 2012-2013)

En el proceso metalúrgico de obtención de hierro en el alto horno se produce la reacción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  con  $\text{CO}(\text{g})$  para formar  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$

- Calcule la entalpía estándar de la reacción. Indique si es un proceso endotérmico o exotérmico.
- Calcule la cantidad de energía involucrada en la formación de 500 kg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  y los moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$  que se forman.

**DATOS:**  $\Delta H_f^0[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = -824,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0[\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})] = -1118 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0[\text{CO}(\text{g})] = -110,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ; Masas atómicas: Fe= 55,85 u; O= 16 u.

**Solución 1:**



Ecuación ajustada:

Si tenemos en cuenta que **la entalpía estándar de los compuestos es igual a su calor de formación**, podemos poner:

$$\Delta H_R^0 = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}} = [\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)] - [3 \Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \Delta H_f^0(\text{CO})]$$

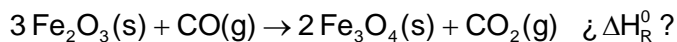
$$\Delta H_R^0 = [(-393,5) + 2(-1118)] \text{kJ} - [3(-824,2) + (-110,5)] \text{kJ} = -46,4 \text{ kJ}$$

**Solución 2:**

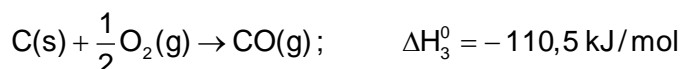
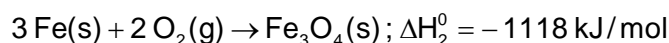
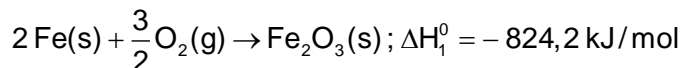
También lo podemos resolver aplicando la ley de Hess:

1. Escribimos las ecuaciones correspondientes a los datos termoquímicos facilitados:

- ✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:



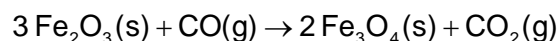
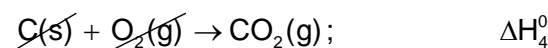
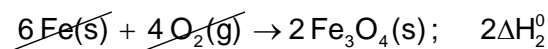
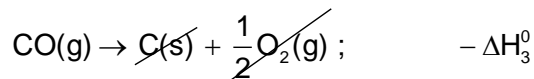
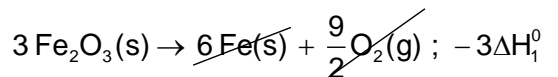
- ✓ Ecuaciones de formación de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 4).



2. Escribimos las ecuaciones facilitadas de forma tal que su suma dé la ecuación buscada:

Damos vuelta a la ecuación (cambiamos de signo la variación de entalpía) y multiplicamos por 3, ya que necesitamos 3 moles de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en el primer miembro (ver ecuación problema).	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 6 \text{Fe}(\text{s}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}); \quad -3\Delta H_1^{\circ}$ $\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}); \quad -\Delta H_3^{\circ}$ $6 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}); \quad 2\Delta H_2^{\circ}$ $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \quad \Delta H_4^{\circ}$	Como necesitamos 2 moles de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en el segundo miembro, multiplicamos por 2 la ecuación (el cambio térmico experimentado también quedará multiplicado por 2).  Necesitamos CO <sub>2</sub> en el segundo miembro. La reacción la escribimos tal y como está.
Escribimos invertida la reacción (la variación de entalpía cambia de signo), ya que necesitamos 1 mol de CO en el primer miembro.		

3. Sumamos las ecuaciones químicas (miembro a miembro, como si fueran ecuaciones matemáticas) y comprobamos que obtenemos la reacción buscada:



Podemos por tanto escribir (ley de Hess):

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = -3\Delta H_1^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} + 2\Delta H_2^{\circ} + \Delta H_4^{\circ}$$

Sustituyendo valores y operando obtenemos el valor pedido:

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = [-3(-824,2) - (-110,5) + 2(-1118) + (-393,5)] \text{ kJ}$$

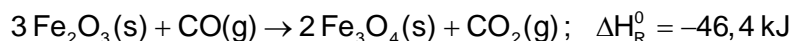
$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = -46,4 \text{ kJ}$$

**Observar que como unidades se usan kJ y no kJ/mol.** La explicación es la siguiente:

Las entalpías de formación tienen como unidad kJ/mol, ya que por definición las ecuaciones se escriben ajustadas para la formación de 1 mol de compuesto. Sin embargo, ahora estamos calculando el cambio térmico para una reacción que no es de formación, en la que se forman 2 moles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 1 mol de  $\text{CO}_2$ . Calculamos, por tanto, la variación de entalpía para las cantidades (moles) especificadas obteniendo una cantidad determinada de energía que expresaremos en kJ.

Como la variación de entalpía es negativa, la reacción será **exotérmica**. Cuando se realiza la reacción indicada con las cantidades (moles) dadas por la ecuación ajustada [ $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}); \text{CO}(\text{g}); 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}); \text{CO}_2(\text{g})$ ], se desprenden 46,4 kJ.

b) Para realizar el cálculo indicado en el apartado (b) hacemos uso de lo comentado más arriba y planteamos el cálculo:



$$500 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4 \frac{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{0,23155 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4} \frac{46,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} = 50\,097 \text{ kJ}$$

Moles de  $\text{CO}_2$  formados (cálculo estequiométrico)

$$500 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4 \frac{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{0,23155 \text{ kg Fe}_3\text{O}_4} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} = 1080 \text{ moles CO}_2$$

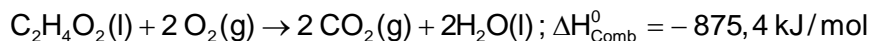
(Oviedo. 2012-2013)

Las entalpías estándar de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son  $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivamente. La entalpía estándar de combustión del ácido acético  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{l})$  es  $-875,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Calcule la entalpía estándar de formación del ácido acético.

### Solución 1:

La ecuación para la combustión del ácido acético es:



Si tenemos en cuenta que **la entalpía estándar de los compuestos es igual a su calor de formación** y que la entalpía estándar de los elementos es cero, podemos poner:

$$\Delta H_{\text{Comb}}^{\circ} = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}} = [2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Acético}) + \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O})]$$

$$\Delta H_{\text{Comb}}^{\circ} = 2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Acético})$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Acético}) = 2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{Comb}}^{\circ}$$

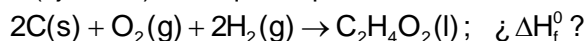
$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Acético}) = 2(-393,5) + 2(-285,8) \text{ kJ} - (-875,4) \text{ kJ} = -483,2 \text{ kJ}$$

### Solución 2:

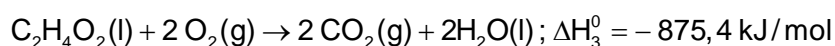
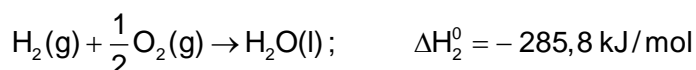
También lo podemos resolver aplicando la ley de Hess:

1. Escribimos las ecuaciones correspondientes a los datos termoquímicos facilitados:

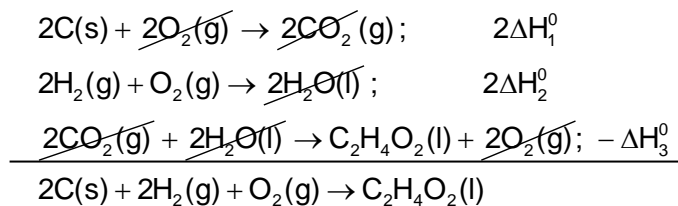
- ✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:



- ✓ Ecuaciones (ajustadas) de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 3).



2. Escribimos las ecuaciones facilitadas de forma tal que su suma dé la ecuación buscada:



Podemos por tanto escribir (ley de Hess):

$$\Delta H_f^0 = 2\Delta H_1^0 + 2\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0$$

Sustituyendo valores y operando obtenemos el valor pedido:

$$\Delta H_f^0 = [2(-393,5) + 2(-285,8) - (-875,4)] \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^0 = -483,2 \text{ kJ}$$

Como la reacción está escrita para la formación de 1 mol de ácido acético, podremos poner como unidades kJ/mol. Luego podemos dar la solución como:

$$\Delta H_f^0 = -483,2 \text{ kJ/mol}$$

**Reacción exotérmica.** Se desprenden 483,2 kJ por mol de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{(l)}$  formado.

(Oviedo. 2011-2012)

A partir de los siguientes datos de **energías de rupturas de enlaces** (ED):

Molécula	Enlaces	ED (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	H-H	436
N <sub>2</sub>	N≡N	946
NH <sub>3</sub>	N-H	389

Estime la entalpía estándar de formación de la molécula de amoníaco. Todos los datos se refieren a condiciones estándar.

**Solución 1:**

La ecuación para la formación de amoníaco es:  $\frac{1}{2}\text{N}_2\text{(g)} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{NH}_3\text{(g)}$ ; ¿ $\Delta H_f^0$ ?

Para obtener el amoníaco deberíamos:

- Romper 1/2 mol de enlaces N≡N
- Romper 3/2 de mol de enlaces H-H
- Formar 1 mol de NH<sub>3</sub> (para lo cual hay que formar tres enlaces N-H por molécula).

Teniendo en cuenta que la ruptura de enlaces es un proceso endotérmico y la formación exotérmico podemos poner:

$$\Delta H_f^0 = \left( \frac{1}{2} \Delta H_{\text{N=N}}^0 + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{H-H}}^0 \right) - (3 \Delta H_{\text{N-H}}^0) = \left[ \frac{1}{2} (946) + \frac{3}{2} (436) \right] \text{ kJ} - 3 (389) \text{ kJ} = -40 \text{ kJ}$$

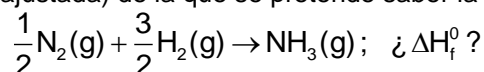
Como la reacción es de formación podemos dar como resultado:  $\Delta H_{f(\text{NH}_3)}^0 = -40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**Solución 2:**

También lo podemos resolver aplicando la ley de Hess:

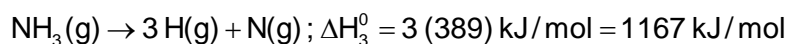
1. Escribimos las ecuaciones correspondientes a los datos termoquímicos facilitados:

✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:



- ✓ Ecuaciones (ajustadas) de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 3).

- Ruptura de un enlace H-H.
- Ruptura triple enlace nitrógeno-nitrógeno
- Ruptura de **tres enlaces** N-H



(Oviedo. 2011-2012)

Para una determinada reacción química  $\Delta H^0 = -35,4 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^0 = -85,5 \text{ J K}^{-1}$ . Indique, justificando la respuesta, si:

- La reacción da lugar a un aumento o disminución del desorden del sistema.
- La reacción será espontánea a 298 K y condiciones estándar.

**Solución:**

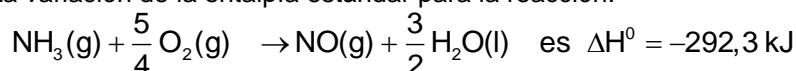
- El valor negativo de  $\Delta S^0$  indica que en la reacción **hay una disminución de entropía** al pasar de los reactivos a los productos. Según la interpretación de Boltzmann, la entropía es una medida del desorden de un sistema. Por tanto, **en este caso, el sistema disminuye su desorden. Esto es, los productos pueden considerarse más ordenados que los reactivos.**
- Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K calculamos el valor de la energía de Gibbs (tener en cuenta las unidades de la variación de entropía)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -35,4 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \left( -0,0855 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right) = -9,9 \text{ kJ}$$

Como la energía de Gibbs es negativa **la reacción será espontánea a esa temperatura.**

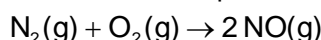
(Oviedo. 2012-2013)

Las entalpías estándar de formación del  $\text{NH}_3(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son  $-46,11$  y  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. La variación de la entalpía estándar para la reacción:



A partir de los datos anteriores, calcule:

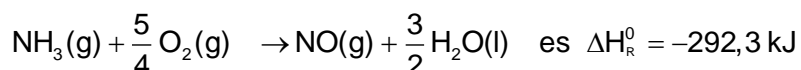
- La variación de entalpía estándar para la reacción:



- Justifique si la reacción anterior será o no espontánea.

**Solución:**

- La variación de entalpía para la reacción propuesta se puede obtener teniendo en cuenta que es igual al doble de la entalpía de formación del NO:



$$\Delta H_{\text{R}}^0 = \left( \Delta H_{\text{f}(\text{NO})}^0 + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{f}(\text{H}_2\text{O})}^0 \right) - \left( \Delta H_{\text{f}(\text{NH}_3)}^0 \right); \quad \Delta H_{\text{f}(\text{NO})}^0 = \Delta H_{\text{R}}^0 + \Delta H_{\text{f}(\text{NH}_3)}^0 - \frac{3}{2} \Delta H_{\text{f}(\text{H}_2\text{O})}^0$$

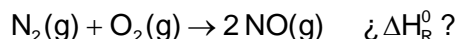
$$\Delta H_{\text{f}(\text{NO})}^0 = \left( -292,3 - 46,11 + \frac{3}{2} 285,8 \right) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 90,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Por tanto para la reacción considerada:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$ :

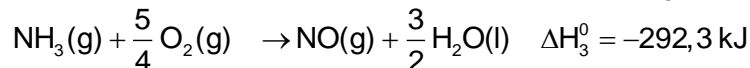
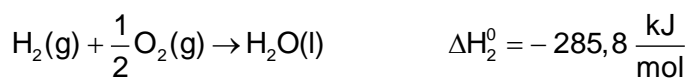
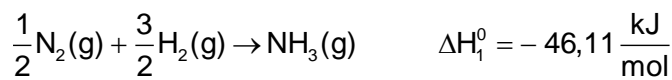
$$\Delta H_{\text{NO}}^0 = 2 \Delta H_{\text{f}(\text{NO})}^0 = 2 \text{ mol} \cdot 90,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 180,6 \text{ kJ}$$

También podemos calcular la variación de entalpía aplicando la ley de Hess:

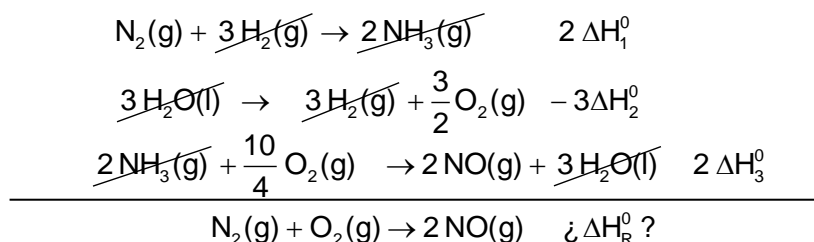
- ✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:



- ✓ Ecuaciones (ajustadas) de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 3).



2. Combinamos las ecuaciones de forma tal que su suma dé la ecuación buscada:



Podemos, por tanto, escribir (ley de Hess):

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = 2\Delta H_1^{\circ} - 3\Delta H_2^{\circ} + 2\Delta H_3^{\circ} = [2(-46,11) - 3(-285,8) + 2(-292,3)] \text{ kJ} = 180,6 \text{ kJ}$$

**Reacción endotérmica.**

- b) Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K deberíamos de determinar el signo de la energía de Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

No tenemos el valor de la variación de entropía, pero podemos hacer una evaluación de la misma. Existe el mismo número de moles gaseosos en los reactivos y en los productos, podríamos considerar (si no tenemos más datos) que  $\Delta S^{\circ} = 0$

Por tanto, la variación de energía de Gibbs va a ser positiva. **Reacción no espontánea a 298 K y 1 atm.**

Las reacciones para las cuales  $\Delta H^{\circ} > 0$  solo serán espontáneas si el término  $T\Delta S^{\circ}$  es positivo, y mayor que  $\Delta H^{\circ}$ , lo que sucederá para reacciones en las que  $\Delta S^{\circ} > 0$  (reacciones en las que aumente el desorden) y a partir de determinada temperatura.

(Oviedo. 2010-2011)



Indique si existen condiciones de temperatura en las que la reacción anterior sea espontánea.

**Solución:**

Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K determinamos el signo de la energía de Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

No tenemos el valor de la variación de entropía, pero podemos hacer una evaluación de la misma. Existen dos moles de gas en los productos y solo uno en los reactivos. El número de moles de gas, por tanto, aumenta al pasar de los reactivos a los productos. En consecuencia, el desorden aumenta al pasar de los reactivos a los productos. Luego  $\Delta S^{\circ} > 0$

Como tanto la variación de entalpía como la de entropía son positivas, la variación de energía de Gibbs tenderá a ser negativa al elevar la temperatura. La reacción tenderá a ser espontánea a temperaturas superiores a:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}; \quad 0 = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}; \quad T = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$$

(Oviedo. 2010-2011)

Para la reacción:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$   $\Delta\text{H}^\circ = 105,5 \text{ kJ}$

Indique si existen condiciones de temperatura en las que la reacción anterior será espontánea.

**Solución:**

Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K determinamos el signo de la energía de Gibbs:

$$\Delta\text{G}^\circ = \Delta\text{H}^\circ - \text{T}\Delta\text{S}^\circ$$

No tenemos el valor de la variación de entropía, pero podemos hacer una evaluación de la misma. Existe un mol de gas en los productos y 1,5 moles de gas en los reactivos. El número de moles de gas, por tanto, disminuye al pasar de los reactivos a los productos. En consecuencia, el desorden disminuye al pasar de los reactivos a los productos. Luego:  $\Delta\text{S}^\circ < 0$

Como la variación de entalpía es positiva y la de entropía negativa, **la variación de energía de Gibbs será positiva a cualquier temperatura. La reacción será no espontánea a cualquier temperatura.**