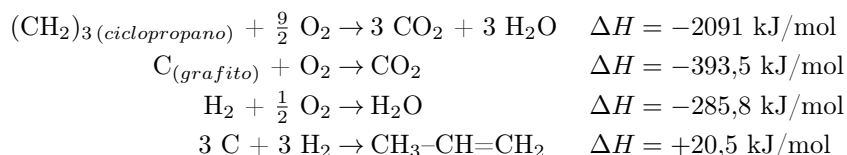


Guía N°3: Termoquímica

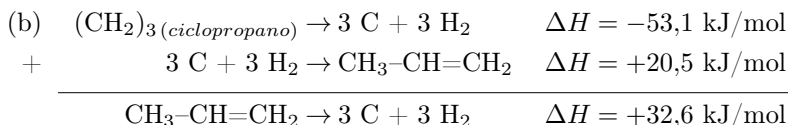
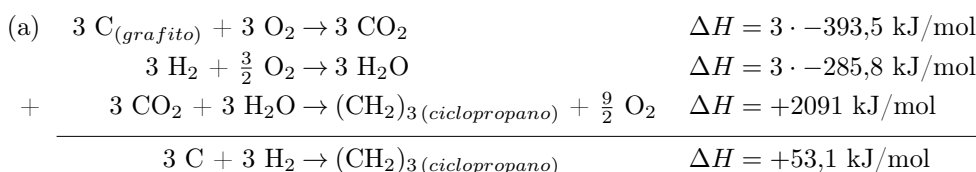
3.1. Las entalpías de combustión de ciclopropano, grafito e hidrógeno (H₂), cuando se queman hasta dióxido de carbono y agua líquida, son -2091, -393,5 y -285,8 kJ/mol, respectivamente. La entalpía de formación de propileno es 20,5 kJ/mol. Calcule: (a) la entalpía de formación del ciclopropano. (b) la entalpía de isomerización del ciclopropano a propileno.

R: (a) 53,1 kJ/mol (b) -32,6 kJ/mol.

Como dato del ejercicio, se nos dice que:



Por lo tanto,



3.2. Una bomba calorimétrica elevó su temperatura en 1,617 K cuando pasó una corriente de 3,20 A, durante 27 s, proveniente de una fuente a 12 V. ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro?

R: 641,2 J/K

Considerando que 1 A (amperio) = 1 C/s (culombio/segundo) y que 1 V (voltio) = 1 J/C (julio/culombio),

$$C_P = \frac{i \cdot V \cdot t}{\Delta T} = \frac{3,2 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot 12 \frac{\text{J}}{\text{C}} \cdot 27 \text{ s}}{1,617 \text{ K}} = 641,19 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

donde V no es el volumen sino el voltaje aplicado.

3.3. En el calorímetro del ejercicio 3.2 se quemaron 0,3212 g de glucosa a 25°C, a volumen constante y se constató una elevación de temperatura de 7,793 K. Determine: (a) la entalpía molar estándar de combustión de la glucosa. (b) el ΔU de la combustión. (c) la entalpía molar estándar de formación de la glucosa a 25°C. (Para los productos de combustión seleccione las entalpías de formación de tablas).

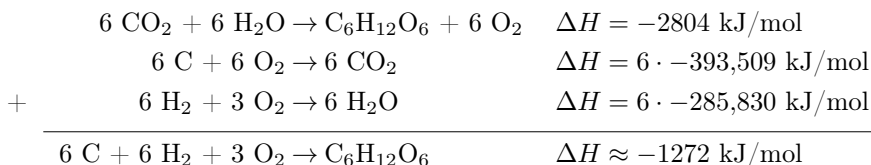
R: (a) = (b) = -2804 kJ/mol (c) -1272 kJ/mol

Masa molar de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$): 180,2 g/mol.

(a) La cantidad de glucosa en moles es: $0,3212 \text{ g} / 180,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,782 \cdot 10^{-3}$ moles. Del ejercicio anterior, $C_P = 641,19 \text{ J/K}$ y $\Delta T = 7,793 \text{ K}$. El producto entre ambos es $C_P \cdot \Delta T \approx 4997 \text{ J}$, pero ésta es la energía que generan $1,782 \cdot 10^{-3}$ moles de glucosa; extrapolando (por regla de tres) a 1 mol, se tiene que la entalpía molar estándar es de -2804 kJ . Es negativa, porque $\Delta H_{\text{combustión}} = -\Delta H_{\text{calentamiento}} = -C_P \cdot T$.

(b) La reacción es: $C_6H_{12}O_6 (s) + 6 O_2 (g) \rightarrow 6 CO_2 (g) + 6 H_2O (l)$ y tiene componentes gaseosos al inicio (O_2) y al término (CO_2), pero la cantidad de moles de CO_2 al final son iguales a la cantidad inicial de O_2 , luego la presión al interior del calorímetro de volumen constante no debería variar. Si $\Delta H = \Delta U + V\Delta P$, pero $\Delta P = 0$, $\Delta H = \Delta U$.

(c) Las entalpías estándar de formación del CO_2 gaseoso y del agua líquida son: $-393,509 \text{ kJ/mol}$ y $-285,830 \text{ kJ/mol}$ (tomadas del apéndice del libro de Levine). Así:



3.4. Considere que la capacidad calorífica de una sustancia se puede expresar como $C_P = a + bT + cT^{-2}$ donde a, b y c son constantes tabuladas para cada sustancia. Para la reacción: $x X + y Y \rightarrow z Z$, la entalpía de reacción a la temperatura T_1 ($= 298 \text{ K}$) es $\Delta H_{T_1}^\circ$. Desarrolle una expresión que le permita obtener ΔH° a una temperatura T_2 diferente a T_1 .

La entalpía a una temperatura T_2 , es: $\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + n \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$

pero $C_{P,especie} = a_{especie} + b_{especie}T + c_{especie}T^{-2}$, y para la reacción $x X + y Y \rightarrow z Z$, la variación de C_P es:

$$\begin{aligned}
 \Delta C_P &= C_{P_{\text{productos}}} - C_{P_{\text{reactantes}}} \\
 &= z C_{P_Z} - (x C_{P_X} + y C_{P_Y}) \\
 &= z(a_Z + b_Z T + c_Z T^{-2}) - x(a_X + b_X T + c_X T^{-2}) - y(a_Y + b_Y T + c_Y T^{-2})
 \end{aligned}$$

Reordenando, y considerando que el producto de varias constantes es otra constante, podemos tomar:

$$\begin{aligned}
 \Delta C_P &= \underbrace{z \cdot a_Z - x \cdot a_X - y \cdot a_Y}_{a'} + \underbrace{(z \cdot b_Z - x \cdot b_X - y \cdot b_Y)}_{b'} T + \underbrace{(z \cdot c_Z - x \cdot c_X - y \cdot c_Y)}_{c'} T^{-2} \\
 &= a' + b' T + c' T^{-2}
 \end{aligned}$$

y ahora sí,

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{T_2}^\circ &= \Delta H_{T_1}^\circ + n \int_{T_1}^{T_2} (a' + b' T + c' T^{-2}) dT \\
 &= \Delta H_{T_1}^\circ + a'(T_2 - T_1) + \frac{b'}{2} (T_2^2 - T_1^2) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)
 \end{aligned}$$

3.5. Determine la entalpía de formación estándar para el agua en las condiciones (a) 0°C (hielo) y (b) 100°C (vapor de agua), considerando el ejercicio 3.4 y a partir de los siguientes datos: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ} = 6,01 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = 40,7 \text{ kJ/mol}$; $C_P(\text{liq}) = 75,48 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$; $C_P(\text{H}_2)/\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$; $C_P(\text{O}_2)/\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3} T + 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}$.

R: (a) $-292,6 \text{ kJ/mol}$ (b) $-242,6 \text{ kJ/mol}$

La reacción es: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; tomando como modelo el ejercicio anterior, tengo que $x = 1$, $y = 0,5$, $z = 1$ y considerando que el C_P del agua líquida es de $75,48 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ sin términos dependientes de T , calculamos:

$$\begin{aligned} a' &= 1 \cdot 75,48 - 1 \cdot 27,28 - 0,5 \cdot 29,96 = 33,22 \\ b' &= -3,26 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 4,18 \cdot 10^{-3} = -5,33 \cdot 10^{-3} \\ c' &= -0,5 \cdot 10^5 - 0,5 \cdot 1,67 \cdot 10^5 = -1,335 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

Entonces, obtengo ΔH a 273 K:

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2}^{\circ} &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + a'(T_2 - T_1) + \frac{b'}{2} (T_2^2 - T_1^2) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= -285800 \text{ J} + 33,22(273 - 298) - \frac{5,33 \cdot 10^{-3}}{2} (273^2 - 298^2) - 1,335 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right) \\ &= -286,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Pero como se pide para el *hielo*, a este valor debe restarse la entalpía de fusión: $-286,6 - 6,0 = -292,6 \text{ kJ/mol}$. Ahora, para el agua a 373 K:

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2}^{\circ} &= -285800 \text{ J} + 33,22(373 - 298) - \frac{5,33 \cdot 10^{-3}}{2} (373^2 - 298^2) - 1,335 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298} \right) \\ &= -283,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Pero como se pide para el *vapor de agua*, debe sumarse la entalpía de vaporización: $-283,4 + 40,7 = -242,7 \text{ kJ/mol}$.

3.6. En una vasija a presión constante se hace estallar una mezcla formada por un mol de H₂ la cantidad teórica de aire (20 % de O₂ y 80 % de N₂) a 25°C. (a) Calcule la temperatura máxima de explosión y estime en qué factor aumenta el volumen por efecto de la explosión (considere una explosión adiabática). (b) ¿Cuál será la temperatura máxima si el hidrógeno se mezcla con la cantidad estequiométrica de oxígeno puro? Explique la diferencia con el caso (a). Datos: $\Delta H_{298}^{\circ} = -57,8 \text{ kcal/mol}$ (combustión hidrógeno)

$$C_P(\text{H}_2\text{O})/\frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3} T + 0,267 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_P(\text{N}_2)/\frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 6,449 + 1,413 \cdot 10^{-3} T + 0,0807 \cdot 10^{-6} T^2.$$

R: (a) **2420 K y factor 7 aprox.** (b) **4300 K, factor 10**

La reacción es la misma del ejercicio anterior, pero todos los componentes del sistema son gases a temperatura elevada. Para el caso (a), si un mol de H₂ reacciona con 0,5 moles de O₂, y ese medio mol es el 20 %, el 80 % de N₂ corresponde a 2 moles de este gas. Suponiendo que los reactivos se consumen completamente, después de la explosión quedan sólo: 1 mol de agua y 2 de nitrógeno.

Para hacer una sola integración, sumamos los C_P :

$$\begin{aligned} a &= 1 \text{ mol} \cdot 7,219 + 2 \text{ mol} \cdot 6,449 = 20,117 \\ b &= 1 \text{ mol} \cdot 2,374 \cdot 10^{-3} + 2 \text{ mol} \cdot 1,413 \cdot 10^{-3} = 5,2 \cdot 10^{-3} \\ c &= 0,267 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 0,0807 \cdot 10^{-6} = 0,4284 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Sabemos que la vasija es a presión constante, y una explosión en sus primeros momentos es un sistema adiabático. $q = \Delta H = 0$; es la misma aproximación que tomamos en el ejercicio 2.20 (termo Dewar). Ocurren dos procesos, a saber, la reacción química, que tiene su ΔH y el calentamiento de las especies:

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} + \Delta H_{\text{calentamiento}}^{\circ} \\ 0 &= -57800 \text{ cal} + \int_{298}^{T_f} (a + bT + cT^2) dT \\ 0 &= -57800 + 20,117(T_f - 298) + \frac{5,2 \cdot 10^{-3}}{2} (T_f^2 - 298^2) + \frac{0,4284 \cdot 10^{-6}}{3} (T_f^3 - 298^3) \\ 0 &= 1,428 \cdot 10^{-7} T_f^3 + 2,6 \cdot 10^{-3} T_f^2 + 20,117 T_f - 64029,5354 \end{aligned}$$

Con calculadora científica¹ obtengo tres valores, de los cuales me sirve sólo uno: $T_f = 2366 \text{ K}$.

El factor de aumento del volumen es V_2/V_1 . Antes de la reacción hay 1 mol de H_2 , 0,5 mol de O_2 y 2 moles de N_2 , total: 3,5 moles; después de la reacción hay 1 mol de agua y 2 moles de N_2 , total: 3 moles. Suponemos gases ideales:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2 \cdot T_2}{n_1 \cdot T_1} = \frac{3 \text{ mol} \cdot 236 \text{ K}}{3,5 \text{ mol} \cdot 298 \text{ K}} = 6,8 \approx 7$$

El caso (b) es parecido; la diferencia es que no hay nitrógeno y trabajamos directamente con los datos del agua.

$$\begin{aligned} 0 &= -57800 \text{ cal} + \int_{298}^{T_f} (7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3} T + 0,267 \cdot 10^{-6} T^2) dT \\ 0 &= -57800 + 7,219(T_f - 298) + \frac{2,374 \cdot 10^{-3}}{2} (T_f^2 - 298^2) + \frac{0,267 \cdot 10^{-6}}{3} (T_f^3 - 298^3) \\ 0 &= 8,9 \cdot 10^{-9} T_f^3 + 1,187 \cdot 10^{-3} T_f^2 + 7,219 T_f - 60059,02761 \end{aligned}$$

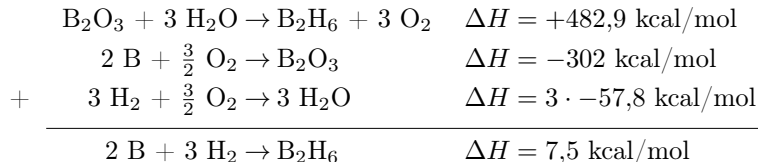
Otra vez, tres soluciones, nos sirve una: $T_f = 4300 \text{ K}$. Antes de la reacción hay 1 mol de H_2 y 0,5 mol de O_2 , total 1,5 moles; después de la reacción hay sólo 1 mol de agua.

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2 \cdot T_2}{n_1 \cdot T_1} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 4300 \text{ K}}{1,5 \text{ mol} \cdot 298 \text{ K}} = 9,6 \approx 10$$

3.7. La combustión del diborano: $\text{B}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 3 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{ H}_2\text{O} (\text{g})$ libera 482,9 kcal/mol en condiciones estándar. En la combustión de boro metálico también se forma B_2O_3 con liberación de 302 kcal/mol. El calor de combustión de H_2 hasta agua líquida es $-57,8 \text{ kcal/mol}$. ¿Cuál es la entalpía de formación del diborano?

R: 7,5 kcal/mol

¹Yo nunca he visto que el profe tire ejercicios con ecuaciones cúbicas en las pruebas. No necesitas comprar una calculadora que las despeje.



En los problemas 3.8 y 3.9 considere los siguientes datos:

Enlaces	C-H	O-H	C=O	C-O	C-C	N-H	C-N
Entalpías de enlace (kJ/mol):	413	463	728	351	348	391	305

Atomización	ΔH /(kJ/mol)
$\text{C}_{(\text{grafito})} \rightarrow \text{C}_{(\text{g})}$	717
$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_{(\text{g})}$	436
$\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_{(\text{g})}$	497

3.8. A partir de los datos anteriores determine el valor de la entalpía de formación de metanol(g) y etanol(g). Compare con los valores experimentales $-211,25$ y $-235,3$ kJ/mol, respectivamente.

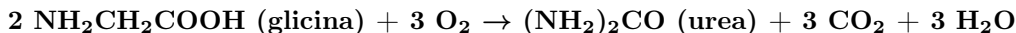
Para el metanol, la reacción es: $\text{C}(\text{grafito}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$. Debe considerarse: primero, el paso de un mol de carbono grafito a carbono elemental gaseoso: 717 kJ/mol, medio mol de oxígeno molecular a oxígeno atómico: $0,5 \cdot 497 = 248,5$ kJ/mol, y dos moles de hidrógeno molecular a atómico: $2 \cdot 436$ kJ/mol = 872 kJ/mol. Estos son los enlaces que se rompieron: se gastó energía para romperlos, van con signo positivo.

Los enlaces que se forman son: tres C-H, uno C-O y uno O-H, y van negativos en la suma: $-3 \cdot 413 - 351 - 463 + 717 + 0,5 \cdot 497 + 2 \cdot 436 = -215,5$ kJ/mol, comparados con $-211,25$ kJ/mol experimentales dan un error pequeño.

Para el etanol, la reacción es $2 \text{C}(\text{grafito}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ y el procedimiento es similar: $-2 \cdot 717 - 0,5 \cdot 497 - 3 \cdot 436 + 5 \cdot 413 + 348 + 351(\text{C-C}) + 463 = -236,5$ kJ/mol y representa un pequeño error respecto de los $-235,3$ experimentales.

Los errores son pequeños, sobre todo cuando no hay dobles enlaces conjugados o formas resonantes, esto habla del buen valor predictivo del cálculo de las entalpías de reacción mediante las entalpías de enlace.

3.9. A partir de los datos anteriores obtenga la entalpía para la reacción:



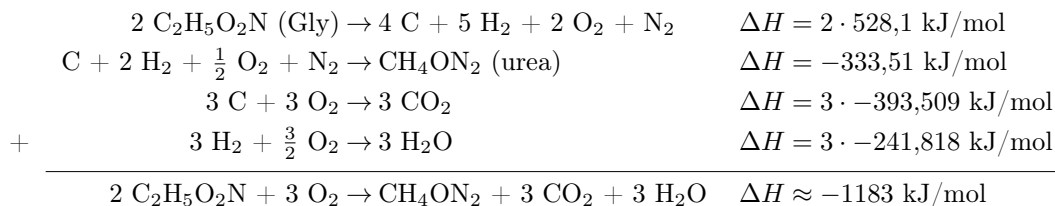
Considere todas las especies al estado gaseoso. Realice el mismo cálculo a partir de entalpías de formación seleccionadas en tablas. Interprete las discrepancias.

R: -1298 kJ

Se da la reacción. Rompiendo todo en los reactivos, para una molécula de glicina es: 1 C-N = 305 kJ/mol, 2 N-H = $2 \cdot 391 = 782$, 2 C-H = $2 \cdot 413 = 826$, 1 C-C = 348, 1 C=O = 728, 1 C-O = 351 y 1 O-H = 463. Sumando, 3803 kJ/mol, pero son dos moles de glicina, o sea, 7606 kJ. En el oxígeno, 3 moles $\cdot 497 = 1491$ kJ, en total la energía de enlaces rotos es de 9097 kJ/mol.

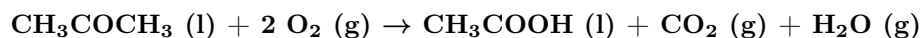
Los enlaces formados son, para una molécula de urea, 2 C-N = $2 \cdot 305 = 610$, 1 C=O = 728 y 4 N-H = $4 \cdot 391 = 1564$ kJ. Sumando, -2902 kJ. Tres moles de CO₂, $3 \cdot 2 \cdot 728 = 4368$, y en el agua $3 \cdot 2 \cdot 463 = 2778$. La energía de enlace total de los productos es de -10048 kJ, y sumando a lo gastado para romper, obtengo $\Delta H = -951$ kJ.

Mediante las entalpías de formación obtenidas en el Apéndice del libro de Levine, obtengo las siguientes reacciones:



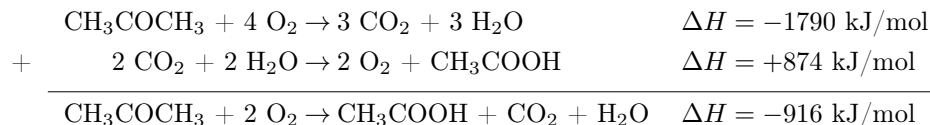
Ya discutí las causas de las discrepancias en el ejercicio anterior.

3.10. Determine el ΔH° de la reacción:



a partir de las entalpías de combustión de acetona líquida (-1790 kJ/mol) y de ácido acético líquido (-874 kJ/mol). Compare este valor con el obtenido a partir de las entalpías de enlace. Considere en la discusión las entalpías de vaporización de acetona (31 kJ/mol) y ácido acético (23,4 kJ/mol) y las energías de resonancia de ácido acético (117 kJ/mol) y dióxido de carbono (138 kJ/mol).

Mediante las entalpías de combustión, se obtiene:



Mediante las energías de enlace: Rompiendo todo en los reactivos, son en la acetona: 6 enlaces C-H = $6 \text{ mol} \cdot 413 \text{ kJ/mol} = 2478$ kJ, uno C=O = 728, 2 C-C = $2 \cdot 348 = 696$, y en el oxígeno, 2 O=O = $2 \cdot 497 = 994$. Debe agregarse la entalpía de vaporización de la acetona, 31 kJ/mol. Sumando, 4927 kJ. En los productos hay: en el ácido acético, 3 enlaces C-H = $3 \cdot 413 = 1239$ kJ, 1 C=O = 728, 1 C-C = 348, 1 C-O = 351, 1 O-H = 463, 2 C=O = $2 \cdot 728 = 1456$ y 2 O-H = $2 \cdot 463 = 926$. Agréguese la entalpía de vaporización del ácido acético, 23,4 kJ/mol. Sumando y agregando el signo negativo, -5534,4 kJ/mol, y la suma de reactivos y productos es -607,4 kJ, pero deben agregarse las energías de resonancia: -117 y -138 (negativas porque son de los productos), y sumando a lo anterior resulta -862,4 kJ, por un mol de acetona. La discrepancia, que no es mucha, puede deberse a las energías de resonancia indicadas, y a que con las energías de enlace siempre estamos tomando valores promedio, y como tú sabes, hay moléculas y moléculas...