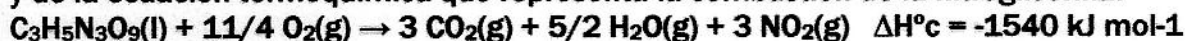


A) Definir el término entalpía molar estándar de formación de la nitroglicerina: $C_3H_5N_3O_9(l)$

B) A partir de la siguiente tabla de entalpías de formación:

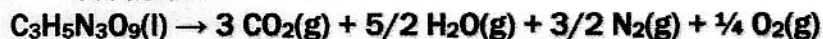
Compuesto	$NO_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+34	-394	-242

y de la ecuación termoquímica que representa la combustión de la nitroglicerina:



Calcular la entalpía estándar de formación de la nitroglicerina

C) Calcular la energía desprendida en la explosión de 12,0 g de nitroglicerina según la ecuación:



Masas atómicas (u): C = 12,0; H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0

a) La entalpía molar estándar de formación, ΔH_f° , de una sustancia, es la variación de entalpía cuando un mol de dicha sustancia o compuesto se forma, a partir de los elementos que la componen en su forma más estable, a 25 ° C y 1 atm de presión.

$$b) \Delta H_R = (\sum \Delta H_f^\circ)_P - (\sum \Delta H_f^\circ)_R =$$

$$-1540 \text{ kJ} = \left[3 \cdot (-394 \text{ kJ/mol}) + \frac{5}{2} \text{ mol} (-242 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} (34 \text{ kJ/mol}) \right]$$

$$- \left[\Delta H_f^\circ_{C_3H_5N_3O_9(l)} + \frac{1}{4} \text{ mol} \cdot 0 \right]$$

$$-1540 \text{ kJ} = (-1685 \text{ kJ} - \Delta H_f^\circ_{C_3H_5N_3O_9(l)})$$

$$\Delta H_f^\circ_{C_3H_5N_3O_9(l)} = -145 \text{ kJ/mol}$$

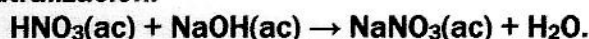
$$c) \Delta H_R = \left(3 \Delta H_f^\circ_{CO_2} + \frac{5}{2} \Delta H_f^\circ_{H_2O(g)} + \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ_{N_2(g)} + \frac{1}{4} \Delta H_f^\circ_{O_2(g)} \right) - \Delta H_f^\circ_{C_3H_5N_3O_9(l)} =$$

$$= 3(-394) + \frac{5}{2}(-242) - (-145) \text{ kJ} = -1642 \text{ kJ}$$

$$12 \text{ g } C_3H_5N_3O_9 \times \frac{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9}{227 \text{ g } C_3H_5N_3O_9} \times \frac{-1642 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9} = -86,80 \text{ kJ}$$

se desprenden

Se desea determinar en el laboratorio la variación de entalpía correspondiente a la reacción de neutralización:



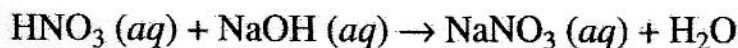
A) Dibujar el montaje experimental necesario indicando los nombres de los materiales que se deben utilizar.

B) Al mezclar 50 mL de $\text{HNO}_3(\text{ac})$ 2M con otros 50 mL de $\text{NaOH}(\text{ac})$ 2M, la temperatura varía de 21°C a 32°C . ¿Cuál será el calor desprendido en el experimento?

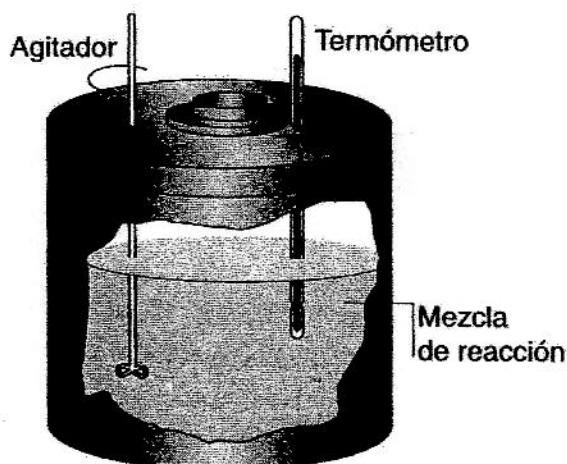
C) Calcular el valor (en kJ/mol) de la variación de entalpía en la reacción de neutralización e indicar al menos una razón que justifique el error del cálculo achacable al montaje experimental realizado.

Datos: calor específico del agua = $4,20 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$; densidad de las disoluciones = $1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

a) La variación de entalpía correspondiente a la reacción:



se puede determinar de manera relativamente sencilla en el laboratorio mediante el esquema de la figura. En él vemos un *calorímetro*, que es el recipiente donde se lleva a cabo la reacción; un termómetro, que nos va a permitir conocer la variación de temperatura que tiene lugar en la reacción, y, por último, un agitador para homogeneizar la mezcla de reacción.



Como material complementario se necesitaría un embudo, para verter las disoluciones de los dos reactivos, y material de vidrio para contenerlas y determinar el volumen añadido (vasos de precipitados, matraces aforados, pipetas, etc.).

b) En el proceso se desprende calor, ya que todas las reacciones entre un ácido fuerte y una base fuerte, o reacciones de neutralización, son exotérmicas, pues se resumen en $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Para determinar el calor desprendido usaremos la ecuación básica de la calorimetría:

$$q = m \cdot C_e \cdot \Delta t$$

que nos permite calcular el calor desarrollado a partir del cambio de temperatura que tiene lugar. En esta expresión tenemos que:

- m es la masa del sistema (en este caso, la mezcla de reacción).
- C_e es el calor específico del agua, ya que suponemos que el calor específico de la disolución es aproximadamente el del agua.
- Δt es la variación de temperatura en la escala centígrada (vamos a utilizar la temperatura en $^\circ\text{C}$, ya que el dato de C_e recoge esta unidad y, además, numéricamente Δt es igual a ΔT , siendo T la temperatura absoluta).

La masa de la disolución la calcularemos sustituyendo datos en la expresión $m = V \cdot d$, y suponiendo que los volúmenes son aditivos:

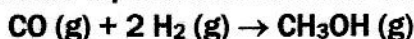
$$m = (100 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ mL}}) \times 1,0 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,1 \text{ kg}$$

$$\text{Luego: } q = 0,1 \text{ kg} \times 4,20 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \times (32 \text{ } ^\circ\text{C} - 21 \text{ } ^\circ\text{C}) = 4,62 \text{ kJ}$$

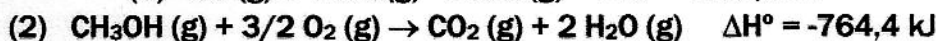
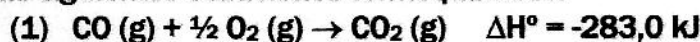
c) El calor calculado anteriormente está referido a la cantidad de reactivo que ha reaccionado: $50 \text{ mL} \times (2 \text{ mol}/1000 \text{ mL}) = 0,1 \text{ mol}$, tanto de HNO_3 como de NaOH . Puesto que la entalpía de neutralización debe referirse a 1 mol de cada una de ellas (y, por tanto, de agua formada), es decir, a 10 veces más cantidad de sustancia, resultará que $\Delta H_r = 46,2 \text{ kJ/mol}$.

El principal error causado por el método de medida es no haber tenido en cuenta que parte del calor desprendido en la reacción de neutralización se invierte en calentar el propio recipiente del calorímetro e instrumental auxiliar (termómetro, agitador, etc.). Este error se suele minimizar utilizando en los cálculos el denominado «equivalente en agua del calorímetro» o *constante del calorímetro*, que es una estimación de la capacidad calorífica del conjunto del calorímetro. La constante del calorímetro se mide previamente a partir de un proceso del que se conoce bien el calor intercambiado (lo más fácil es mezclar agua caliente y fría y comparar la temperatura real alcanzada en el equilibrio térmico con la teórica, suponiendo influencia nula del calorímetro).

El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción:



Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcular:

A) El cambio de entalpía para la reacción de síntesis industrial de metanol indicando si la reacción es exotérmica o endotérmica.

B) Calcular la energía calorífica implicada en la síntesis de un kg de metanol, indicando si es calor absorbido o desprendido en la reacción.

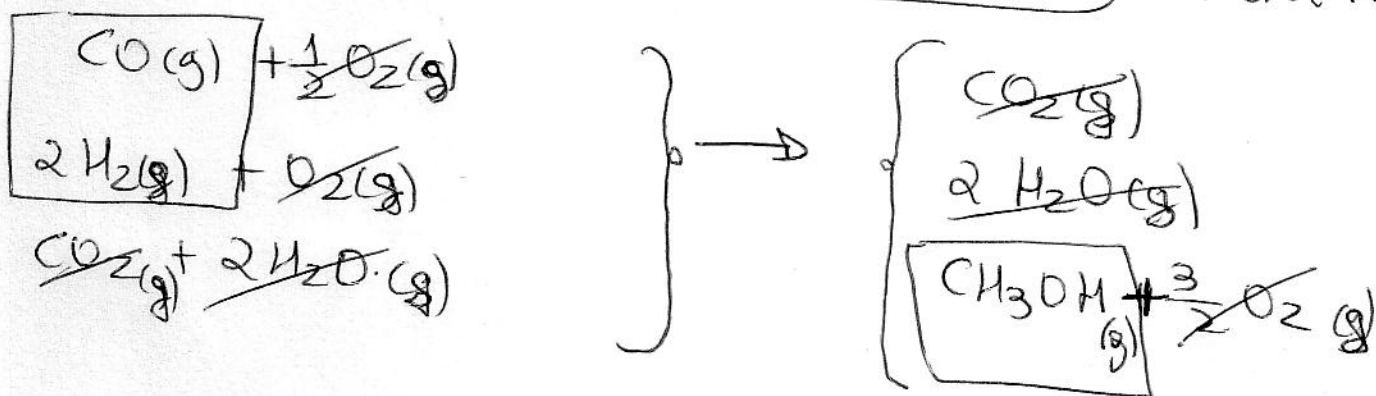
Masas atómicas (u): C = 12,0; H = 1,0; O = 16,0

a) Aplicando la ley de Hess:

(1) + 2 · (3) - (2) nos da la reacción principal

$$\Delta H_R = (-283 \text{ kJ}) + 2(-285,8 \text{ kJ}) - (-764,4 \text{ kJ}) =$$

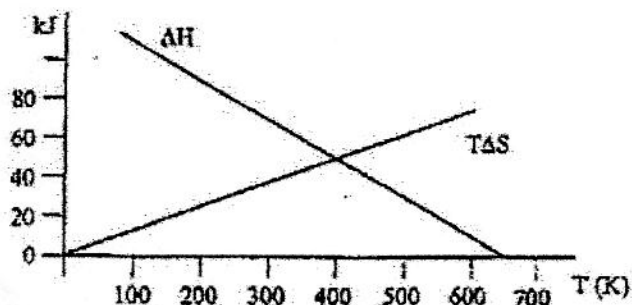
$$\Delta H_R = -90,2 \text{ kJ} \quad \text{La reacción es exotérmica}$$



$$b). \quad 1 \text{ kg metanol} \times \frac{1000 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kg CH}_3\text{OH}} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} \times \frac{-90,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}$$

$$= -2818,75 \text{ kJ} \quad \text{se desprenden en la síntesis de un kg de CH}_3\text{OH}$$

La observación experimental de la variación de ΔH con respecto al producto $T\Delta S$, para una reacción simple $A \rightarrow B$, permite la representación gráfica de la figura:



Observando, la misma, razonar la certeza o falsedad de las siguientes aseveraciones:

- A 500 K, la reacción es espontánea.
- A 200 K, la reacción también es espontánea.
- El compuesto A es más estable que el B a temperaturas inferiores a 400 K.
- Aproximadamente a 400 K, el sistema se encuentra en equilibrio.
- La reacción es exotérmica a 600 K.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

a) A 500 K, $T\Delta S = 60$ kJ $\Delta H = 30$ kJ (aprox)
 luego $\Delta G < 0$ SI Es espontánea
 o bien decir que $T\Delta S > \Delta H$ y ambos son positivos
 luego $\Delta G < 0$.

b). A 200 K, $T\Delta S = 20$ kJ $\Delta H = 90$ kJ.
 $\Delta G > 0$ No la frase es incorrecta.
 No es espontánea

c) Por debajo de 400 K $\Delta G > 0$ NO espontánea
 Por encima de 400 K $\Delta G < 0$ Espontánea
 Luego, por debajo de 400 K, la reacción tiene
 tendencia a desplazarse hacia la izquierda, con lo
 que el compuesto "A" es más estable que el "B"

d) A 400 K $T\Delta S = \Delta H \Rightarrow \Delta G = 0$.

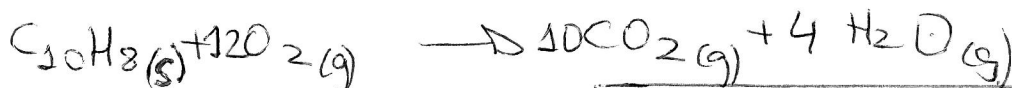
luego el sistema está en equilibrio.

e) A 600 K, $\Delta H = 70$ kJ aproximadamente
y es endotérmica, luego la frase es falsa.

Si se dispone de naftaleno ($C_{10}H_8$) como combustible, se pregunta:

- Calcular su entalpía estándar de combustión.
- Calcular la energía que se desprenderá al quemar 100 gr. de naftaleno.
- Razonar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
 - Toda reacción química es espontánea.
 - Todas las reacciones endotérmicas transcurren espontáneamente a altas temperaturas,
 - La constante de equilibrio disminuye con la presencia de un catalizador,
 - La constante de equilibrio es independiente de la temperatura.

Datos: $\Delta H_f^\circ(C_{10}H_8) = -58,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O) = -284,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16



$$\Delta H_c = (10 \Delta H_f^\circ(CO_2) + 4 \Delta H_f^\circ(H_2O)) - (\Delta H_f^\circ(C_{10}H_8) + 12 \Delta H_f^\circ(O_2))$$

Nota: No se sabe el estado del naftaleno y del H_2O formada. Los supongo sólido y gas, respectivamente.

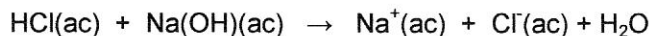
$$\Delta H_c = 10 \text{ mol} \cdot (-393,6) \text{ kJ/mol} + 4 \text{ mol} \cdot (-284,7) \text{ kJ/mol} - 1 \text{ mol} \cdot (-58,6) \text{ kJ/mol} = -5016,2 \text{ kJ/mol naftaleno}$$

$$100 \text{ g } C_{10}H_8 \times \frac{1 \text{ mol } C_{10}H_8}{128 \text{ g } C_{10}H_8} \times \frac{-5016,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_{10}H_8} = -3918,9 \text{ kJ}$$

- Falso. Son espontáneas las que tienen un $\Delta G < 0$
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Falso, ya que depende del signo de ΔS y del valor de ΔH .
- Falso. El catalizador influye en la velocidad de reacción pero no influye en el equilibrio
- Falso. La constante de equilibrio depende de la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

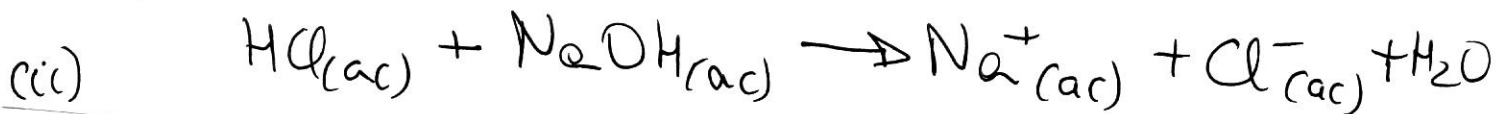
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

En el laboratorio se desea determinar la variación de entalpía correspondiente a la reacción:



- i. Dibuje el montaje experimental necesario indicando los nombres de los instrumentos que se deben utilizar.
- ii. Al mezclar 50 mL de HCl(ac) 2M, a 20°C, con otros 50 mL de Na(OH)(ac) 2M, a 20°C, la temperatura del sistema varía de 20°C a 39,5°C. Calcule el valor de ΔH para la reacción, en kJ/mol, e indique si la reacción será endotérmica o exotérmica.

(i) Véase teoría, por ejemplo en el libro de Anaya, pag. 157, donde se ve montado el dispositivo experimental.



Datos:

- $C_e(\text{disolución}) \approx C_e(\text{agua}) = 4,18 \text{ kJ/kg K}$.
- Equivalente calorífico del calorímetro ($C_{\text{calorímetro}}$) = $3,8 \times 10^{-2} \text{ kJ/K}$.
- Considere las disoluciones de HCl(ac) y Na(OH)(ac) como diluidas y su densidad igual a la del agua ($1,0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$).

$$Q_{\text{ABS}} = m \cdot c \cdot \Delta T = \left(100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ kg agua}}{1000 \text{ mL}} + m_{\text{cal}} \right) \cdot c \cdot \Delta T =$$

$m_{\text{sistema}} + m_{\text{calorímetro}}$

$$= \left[\frac{100}{1000} \text{ kg agua} \cdot c + m_{\text{cal}} \cdot c \right] \Delta T =$$

$\text{DATO} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ kJ/K}$

$$= 0,1 \text{ kg agua} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{\text{kg K}} + 3,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \cdot \boxed{0,5 \text{ K}}$$

\downarrow
incremento de temperatura

$$Q_{\text{ABSORCION}} = - Q_{\text{REACCION}}$$

$$Q_{\text{R}} = -8,89 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \frac{Q_{\text{reacción}}}{n_{\text{formados}}} = \frac{-8,89 \text{ kJ}}{0,050 \text{ L} \times 2 \text{ M}} = -88,9 \text{ kJ/mol}$$

EXOTÉRMICA