

Fundamentos de Química. Hoja 5
Área de Química-Física. Universidad Pablo de Olavide

53. Ordena por puntos de ebullición crecientes las siguientes sustancias: dimetil éter, propano, etanol, ácido acético.

54. Ordena por puntos de ebullición crecientes las siguientes sustancias: butano, n-pentano, 2-metil butano, 2,2-dimetil propano.

55. Un compuesto está formado por dos elementos A y B que se distribuyen en una red cúbica en la que la celda unidad está constituida por átomos de A situados en los vértices del cubo y átomos de B en los centros de las caras. Predice la fórmula estequiométrica del compuesto.

56. El molibdeno es un metal de densidad 10.3 g/cm^3 que cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. ¿Cuál sería la longitud de la arista de la celda unidad? El peso atómico del molibdeno es 95.9 g/mol .

R: 3.138 Å

Problemas de termodinámica

Tabla 1: Algunos datos de la siguiente tabla pueden ser necesarios para la resolución de los problemas 57-69.

Compuesto (estado)	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	S° Jmol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol
H ₂ (g)	(C)	130.7	(C)
C grafito (crist)	(C)	5.7	(C)
CO ₂ (g)	-393.5	213.8	-394.4
H ₂ O (liq.)	-285.8	70.0	-237.1
O ₂ (g)	(C)	205.2	(C)
H ₂ S (g)	-20.6	(C)	-33.4
S (crist)	0.	32.1	0.
H ₂ O ₄ S (liq)	-814.0	156.9	-690.0
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.27	20.1	-744.6
H ₃ O ⁺ (aq)	-285.8	--	-237.1
C ₆ H ₆ (liq)	49.0	178.0	123.0
C ₆ H ₁₂ (liq)	-156.4	204.4	(C)
C ₂ H ₄ (g)	52.5	219.6	68.4
C ₂ H ₆ (g)	-83.8	229.6	-31.9

57. Completar los datos de la tabla 1, en las casillas marcadas con una "(C)", a partir de los datos de la propia tabla.

58. En un recipiente de 5 litros de volumen con paredes adiabáticas se introduce un cubito de hielo de 8 ml a 0°C ($\rho=0.9 \text{ g/cm}^3$), y se llena con 0.5 moles de N₂ a 300°C . Suponer que en estas condiciones el N₂ se comporta como un gas ideal.

- ¿Cuál es la presión inicial (es decir, antes del equilibrio térmico) del gas?
- ¿Cuál será la temperatura final del sistema tras alcanzarse el equilibrio térmico?
- ¿Cuál será la presión final del gas?
- Calcular para el gas: el trabajo realizado, la variación de energía interna y de entropía.

Para responder a las preguntas b), c) y d) considerar que el gas no ha variado su volumen en todo el proceso.

Datos:

Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/gramo ; $R=8.31 \text{ J/(mol K)}=0.082 \text{ atm l/(mol K)}$; $1\text{cal}=4.18 \text{ J}$.

Notas:

Considerar que el N₂ es una molécula lineal poliatómica, y que, por tanto, $C_v=5/2R$ y $C_p=7/2R$

Despreciar la capacidad calorífica del recipiente y la solubilidad del N₂ en el agua.

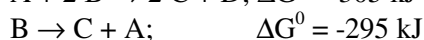
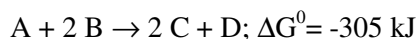
R: a) 4.70 atm b) 17.50°C c) 2.38 atm d) $W=0$; $\Delta U=-2934 \text{ J}$; $\Delta S=-7.056 \text{ J/K}$

Fundamentos de Química. Hoja 5
Área de Química-Física. Universidad Pablo de Olavide

59. La entalpía de reacción estándar de la hidrogenación del propeno para dar propano es -124 kJ/mol. Por otro lado, la entalpía estándar de combustión del propano es -2220 kJ/mol. Calcula la entalpía de combustión estándar del propeno. Dato: Entalpía de formación estándar del agua: -286 kJ/mol.

R: -2058 kJ/mol

60. Sean las siguientes reacciones y sus correspondientes entalpías normales (a 25°C):



a) Calcular a partir de ellas la energía libre de Gibbs estándar de la reacción: $2 A + B \rightarrow C + D$

b) Calcular ΔH^0 a 25°C para esa reacción total utilizando los siguientes datos adicionales:

$S^0(A) = 10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $S^0(B) = 20 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $S^0(C) = 25 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $S^0(D) = 5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

c) Decir si la reacción es espontánea o no a 25°C, justificando la respuesta.

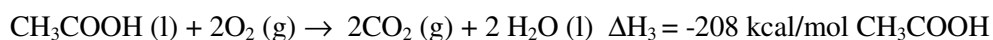
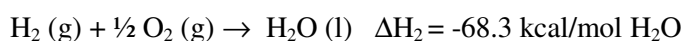
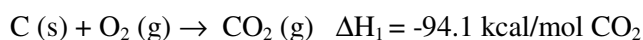
d) ¿Y a otra temperatura?

R: a) -10kJ/mol b) -12.98 kJ/mol c) A partir de 1298K, la reacción deja de ser espontánea

61. Hallar el calor de formación del n-butano (C_4H_{10}) sabiendo que su calor de combustión es de -687.98 kcal/mol, que el calor de formación del CO_2 es de -94.05 kcal/mol y que el calor de formación del agua es de -68.32 kcal/mol.

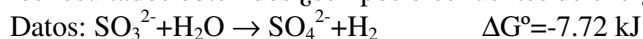
R: -29.82 kcal/mol

62. Determina la entalpía de formación del ácido acético a partir de las ecuaciones termoquímicas siguientes:



R: -116.8 kcal/mol de CH_3COOH

63. Algunos extremófilos viven en aguas cercanas a fuentes calientes de sulfuro de hidrógeno. Para simplificar, se harán los cálculos a 25°C. (a) Analizar cuánta energía pueden obtener del sulfuro de hidrógeno en condiciones aeróbicas, asumiendo que las demás condiciones son las estándar. El sulfuro de hidrógeno se oxida a anión sulfato, acidificando el medio. (b) Basándose en la termodinámica, repetir el cálculo para el azufre elemental y el SO_3^{2-} . En el caso del ión sulfito no se desprende hidrógeno. En base a los resultados obtenidos ¿son posibles fuentes de energía el azufre elemental y el SO_3^{2-} ?



R: (a) -711.2 kJ/mol (b) Para el azufre elemental: -507.5 kJ/mol; para el ión sulfito: -244.8 kJ/mol

64. El calor de fusión del hielo a presión constante de 1 atm se mide por calorimetría y equivale a 80 cal/gramo. Por otro lado, el cambio de entropía asociado a la fusión del hielo es de $22.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. ¿Fundiría espontáneamente el hielo a 25°C y a presión atmosférica? En base a los datos proporcionados, ¿a partir de qué temperatura fundiría espontáneamente?

R: -537 J/mol → si, 273.6 K

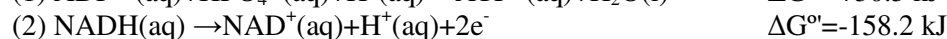
65. La entalpía de red del cloruro cálcico es +2260 kJ/mol. Por otro lado, la suma de las entalpías de hidratación (a partir de las especies gaseosas) de un mol de iones calcio y dos moles de iones cloro es de -2337 kJ. Escribe el correspondiente ciclo termodinámico y determina el calor absorbido o desprendido cuando el cloruro cálcico se disuelve en agua. Si la entropía de disolución estándar es $+12 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, ¿por encima de qué temperatura el cloruro cálcico es soluble en agua?

R: $\Delta H_{dis} = -77 \text{ kJ/mol}$; $T_0 = -6415 \text{ K}$, a cualquier temperatura

66. Una técnica utilizada para vencer la termodinámica desfavorable de una reacción es "acoplar" esa reacción con otro proceso que sea termodinámicamente favorable. Por ejemplo, la deshidrogenación de ciclohexano para formar benceno y gas hidrógeno no es espontánea. Compruebe que ante la presencia de otra molécula como el eteno, que pueda actuar como un aceptor de hidrógeno (es decir, el eteno reacciona con el hidrógeno producido para formar etano), el proceso puede convertirse en espontáneo. (*Fuente: Atkins, Jones*)

R: Sin eteno: $\Delta G_r^\circ = +96.4 \text{ kJ/mol}$; Con eteno: $\Delta G_r^\circ = -204.5 \text{ kJ/mol}$

67. Las reacciones acopladas son utilizadas por los organismos para impulsar los procesos bioquímicos importantes. Las reacciones químicas individuales pueden sumarse para formar una reacción neta y la energía libre de la reacción global es la suma de las energías libres de las reacciones individuales. Por ejemplo, el ATP es la molécula principal que almacena y libera energía para impulsar las reacciones químicas no espontáneas vitales en nuestros cuerpos. Sin embargo, la generación del ATP a partir de ADP no es espontánea y se debe acoplar a una reacción espontánea. Este proceso se denomina fosforilación oxidativa y las reacciones son:



(Las energías libres son para pH=7 pero, por lo demás, condiciones estándar.) ¿Cuántas moléculas de ATP podrían formarse si se utilizara toda la energía libre liberada en la oxidación de tres moléculas de NADH para generar ATP?

(*Fuente: Atkins, Jones*)

R: 21 moléculas

68. En algunas aplicaciones, interesa más utilizar el criterio de la entalpía que el de la energía de Gibbs para estimar la energía útil que se saca de un sistema, por ejemplo, en motores de combustión interna o si es para generar calor metabólico (porque lo que interesa en estos casos es el *calor* obtenido, y no la *energía de no expansión*). ¿Cuales son los valores de entalpía/energía de Gibbs de reacción para la oxidación completa del ácido hexadecanoico (ácido palmítico)?

Datos del ácido palmítico: $\Delta_f H^\circ = -891.5 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ = 452.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

R: $\Delta_R H^\circ = -9977.3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_R G^\circ(\text{ac. palmitico}) = -9789.2 \text{ kJ/mol}$

Se puede notar que los valores de $\Delta_R H^\circ$ y $\Delta_R G^\circ$ quedan bastante próximos.

69. Durante el ejercicio, las grasas reaccionan con el agua para producir ácidos grasos. Éstos se convierten luego en agua y dióxido de carbono, una reacción que libera energía. El cuerpo usa esta energía para sus actividades. Un ácido graso típico denominado ácido láurico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, tiene el mismo número de átomos de carbono que el azúcar sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. La $\Delta_f H(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}) = -774.6 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta_f H(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -2222 \text{ kJ/mol}$. (a) ¿Qué masa de sacarosa se necesita para producir la misma energía que la producida por 15 g de ácido láurico? (b) ¿Por qué es más eficaz almacenar la energía en forma de grasa en lugar de hidratos de carbono? (c) ¿Cuál es el nombre IUPAC del ácido láurico?

(*Fuente: Atkins, Jones*)

Nota: basar las consideraciones energéticas en la entalpía, no en la energía libre.

R: (a) serían necesarios 33.53 g de sacarosa. (b) porque se necesitaría mayor masa de sacarosa.

El cuerpo humano tiene del orden de 10 kg de ácidos grasos almacenados.