

## Termoquímica 6. Ley de Hess. Aplicaciones (II)

101. Los hidrocarburos con doble enlace se denominan alquenos, a propuesta de Hoffman, pero antes se nombraban olefinas, porque "hacían aceite". Esto es debido a que el eteno gas, adicionaba cloro, formando un líquido oleaginoso denominado "aceite de los holandeses", conocido ya desde el siglo XIX desprendiendo 219,2 kJ. Si el calor de combustión del 1,2 dicloroetano es  $-1072$  kJ/mol y los de formación de dióxido de carbono y agua líquida son respectivamente  $-393,5$  y  $-285,8$  kJ/mol, el calor de formación del eteno(gas) será aproximadamente en kJ/mol de:

- a)  $-52$                       b) 320                      c)  $-320$                       d) 52

SOLUCIÓN

Se deberá obtener el calor de formación del eteno a partir de su cloración para producir 1,2-dicloroetano, según la reacción:  $C_2H_4 + Cl_2 = CH_2Cl-CH_2Cl + \Delta H_R^0$ , pero  $\Delta H_f^0$  del  $C_2H_4Cl_2$ , se puede calcular, a partir de los de formación

del  $CO_2$  y  $H_2O$ , y el de combustión del compuesto, valores que se dan en el enunciado, según la expresión:

$$\Delta H_f^0(C_2H_4Cl_2) = x\Delta H_f^0(CO_2)_g + \frac{y}{2}\Delta H_f^0(H_2O)_l - \Delta H_c^0(C_2H_4Cl_2) = 2(-393,5) + 2(-285,8) - (-1072) = -166,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

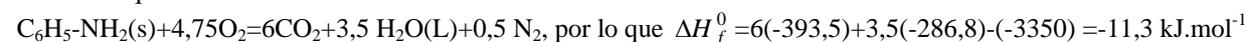
$\Delta H_R^0 = -219,2 = -166,8 - \Delta H_f^0(C_2H_4)$ ;  $\Delta H_f^0(C_2H_4) = -166,8 + 219,2 = 52,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Es correcta la propuesta d.

102. Como sabes el añil es un color del arco iris del espectro de la luz solar entre el azul y el violeta, derivando su nombre de an-nil, en árabe azul oscuro. Por eso a la amina del benceno (fenilamina), se la denominó anilina, sólido en condiciones normales, que por combustión forma nitrógeno, dióxido de carbono y agua. Si se desprende en ella 3350 kJ/mol, y las entalpías de formación del  $CO_2(g)$  y del  $H_2O(l)$ , son respectivamente  $-393,5$  y  $-285,8$  kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ , dirás que su calor de formación en kJ $\cdot$ mol $^{-1}$  es aproximadamente:

- a)  $-190$                       b) 11                      c) 190                      d)  $-11$

SOLUCIÓN

Aplicando la fórmula desarrollada en el test 91,  $\Delta H_f^0(C_6H_5NH_2) = x\Delta H_f^0(CO_2)_g + \frac{y}{2}\Delta H_f^0(H_2O)_l - \Delta H_c^0(C_6H_5NH_2)$ , tendremos que en la reacción de combustión se formulará:



Es correcta la propuesta d.

103 La generación de los 1960 a 1980, es la de los barbitúricos. El ser humano necesita estimulantes para todo. Hasta los alumnos que preparan un examen la víspera, necesitan estar despiertos aunque después durante el ejercicio se queden dormidos. Lo que posiblemente no sepas es que el ácido barbitúrico fue obtenido por Bayer, a partir de la urea, y nombrado así en honor de su amiga Bárbara que "le quitaba el sueño". La urea (amida del ácido carbónico)  $(NH_2)_2-C=O$ , sólido se puede obtener a partir de dos moles de amoníaco gas y dióxido de carbono gas, produciéndose también agua (l). Si  $\Delta H_f^0$  de la urea, agua líquida, amoníaco y dióxido de carbono, gases son respectivamente en kJ/mol:  $-149,2/-285,8/-46,1/-393,5$  la variación de energía interna en el proceso será aproximadamente en kJ/mol de:

- a) 45                      b)  $-45$                       c) 58                      d)  $-58$

$R=8,31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

SOLUCIÓN

Primero se formula la reacción:  $2NH_3(g) + CO_2(g) = (NH_2)_2-C=O(s) + H_2O(l)$

Después se determina la entalpía de reacción  $\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{productos}) - \Delta H_f^0(\text{reaccionantes}) =$

$(-149,2 - 393,5) - (2(-46,1) + (-285,8)) = 50,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Se aplica el primer principio de Termodinámica para calcular la

variación de energía interna.  $\Delta U = \Delta H + W = \Delta H - RT\Delta n$ , teniendo en cuenta que  $\Delta n = 0 - 3 = -3$ , y  $T = 298K$  y  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $\Delta U = 50,7 - 8,31 \cdot 298 (-3)/1000 = 58,129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La solución correcta es la c

104. El fósforo existe bajo dos formas sólidas, el rojo y el blanco, que al reaccionar con cloro gas, producen tricloruro de fósforo. Si el  $\Delta H_f^0$  para el  $\text{PCl}_3$  es  $-306 \text{ kJ/mol}$ , si se parte de P blanco, y  $\Delta H_f^0 = -288 \text{ kJ/mol}$ , si se hace desde P rojo la variación de entalpía en la transformación de P(rojo) a P(blanco), es aproximadamente en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- a) 288                      b) -18                      c) 18                      d) -288

SOLUCIÓN

La reacción termoquímica de transformación sería  $\text{P(rojo)} = \text{P(blanco)} + \Delta H_R^0$

Pero dan las reacciones de formación del  $\text{PCl}_3$  a partir de ambas formas alotrópicas:

$\text{P(r)} + 1,5\text{Cl}_2 = \text{PCl}_3 + 288$  y  $\text{P(b)} + 1,5\text{Cl}_2 = \text{PCl}_3 + 306$ , si restamos ambas  $\text{P(r)} - \text{P(b)} = 288 - 306 = -18 \text{ kJ/mol}$

De lo que  $\text{P(rojo)} = \text{P(blanco)} - 18 \text{ kJ/mol}$ , de lo que  $\Delta H_R^0 = 18 \text{ kJ/mol}$

105. El acetaldehído o etanal es un producto barato pues se puede obtener del acetileno o etino por hidratación catalizada con sales mercúricas, reacción que se conoce desde 1898, siendo estudiada por Erdmann y Kothner. Si se conocen los calores de formación del etino, dióxido de carbono y agua líquida ( $226,6 / -393,5 / -286 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente), y el de combustión del etanal líquido,  $-1167 \text{ kJ/mol}$ , se podrá asegurar que la variación de entalpía en dicha reacción es aproximadamente en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

- a) -1382                      b) -754                      c) -1323                      d) -1900

SOLUCIÓN

Se formula la reacción  $\text{HC} \equiv \text{HC(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{CH}_3 - \text{CHO} + \Delta H_R^0$ . Como no se conoce el  $\Delta H_f^0$  del etanal, se calcula  $\Delta H_f^0(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w) = x\Delta H_f^0(\text{CO}_2)_g + \frac{y}{2}\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_l - \Delta H_f^0(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w)$ ,

$\Delta H_f^0(\text{etanal}) = 2(-395,5) + 2(-286) - (-1167) = -1382 \text{ kJ/mol}$ . Como  $\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{productos}) - \Delta H_f^0(\text{reaccionantes})$ ,

$\Delta H_R^0 = -1382 - (226,6 + (-286)) = -1323 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La propuesta correcta es la c.

106. En 1929, y en el Rationalis Annual, un bioquímico inglés, Haldana, explicaba que la primera biomolécula en la Tierra se había originado a partir de la radiación UV. sobre una atmósfera reductora de agua, amoníaco dióxido de carbono e hidrógeno. Estas ideas habían sido apuntadas 5 años antes por el ruso Oparin. Sin embargo el experimento que confirmó dicha tesis, fue realizado en 1953 en la universidad de Chicago por Miller y Urey, obteniendo glicina (2-aminoetanoico) e hidrógeno, a partir de metano, amoníaco y agua. Si  $\Delta H_f^0$  en  $\text{kJ/mol}$ :  $\text{CH}_4(\text{g}) = -74,8$ ;  $\text{NH}_3(\text{g}) = -46,1$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8$ ; glicina =  $-526,3$ . Dirás que el calor de reacción en  $\text{kJ/mol}$  será en:

- a) -153                      b) 253                      c) -253                      d) 153

SOLUCIÓN

Primero se desarrolla la reacción ajustada por coeficientes matemáticos:

$2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}(\text{s}) + 5\text{H}_2(\text{g})$ . Como  $\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{productos}) - \Delta H_f^0(\text{reaccionantes})$ ,

$\Delta H_R^0 = -526 - (2 \cdot (-74,8) + (-46,1) + 2(-241,8)) = 153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La propuesta correcta es la d.

107. En 1847, un semidesconocido profesor de Turín, Ascanio Sobrero, descubrió que al añadir lentamente glicerina sobre una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico obtenía una sustancia que explosionaba por simple choque. Este hecho fue aprovechado por Alfred Nobel para a su vuelta de San Petersburgo, donde había estudiado, montar una fábrica de nitroglicerina que enseguida voló por los aires con un hermano suyo por delante, en 1864. La nitroglicerina  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ , líquido pegajoso de densidad  $1,59 \text{ g/cm}^3$ , se descompone violentamente produciendo  $12 \text{ CO}_2$ ,  $6\text{N}_2$ ,  $10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , todos ellos gases. Si  $\Delta H_f^0$  de la nitroglicerina, dióxido de carbono, y agua, son respectivamente  $-242,1 / -393,5 / -241,8 \text{ kJ/mol}$ , El calor desprendido en la descomposición de 1 litro de nitroglicerina. Será en  $\text{kJ}$  aproximadamente:

- a) -43200                      b) -46200                      c) -50000                      d) -5000

MASAS ATÓMICAS RELATIVAS: C=12, H=1, N=14, O=16

SOLUCIÓN:

$4 \text{ C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\text{L}) = 12 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6\text{N}_2(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Como  $\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{productos}) - \Delta H_f^0(\text{reaccionantes})$ ,

$\Delta H_R^0 = 12(-393,5) + 10(-241,8) - (-242,1) = -6172 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Como  $1\text{L} = 1590\text{g} = 1590\text{g}/227\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7 \text{ moles}$ .

$\Delta H_R^0 = 7(-6172) = -43231 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Es correcta la propuesta a.

108. Se dispone de un compuesto orgánico de composición C=44,6% - H=8,1% - O=43,3%, líquido en condiciones estándar. Si 14,8g. del mismo a 227°C y 1 atm. ocupan 8,2 litros, teniendo en cuenta que los calores de formación del CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y el compuesto son respectivamente: -393,5 / -283,8 / -543,4 kJ/mol. La cantidad de agua que sería capaz de calentar de 20 a 100°C, la combustión de 100g. del mismo, suponiendo que no existan pérdidas sería en kg aproximadamente:

- a) 2                      b) 4                      c) 3                      d) 5

DATOS: MASAS ATOMICAS: C=12/H=1/O=16. R=0,082 atm.lit./K.mol. Calor específico del agua=4,18 kJ /kg.K.

SOLUCIÓN

Se determina la fórmula empírica, tal como se hizo en la sección correspondiente (Determinación de fórmulas). C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, y se calcula la masa molar, a través de PV=(g/MM) RT; MM=74g.mol<sup>-1</sup>, con lo que la fórmula molecular es C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

Se formula su reacción de combustión: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(L) + 3,5O<sub>2</sub>(g) = 3CO<sub>2</sub>(g)+3H<sub>2</sub>O(L), y se determina su calor de combustión a partir de la expresión:  $\Delta H_{C(CxHyOzNw)}^0 = x\Delta H_{f(CO_2)g}^0 + \frac{y}{2}\Delta H_{f(H_2O)l}^0 - \Delta H_{f(CxHyOzNw)}^0$ .

$\Delta H_{C(C_3H_6O_2)}^0 = 3(-393,5) + 3(-283,8) - (-543,4) = -1489$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Como el número de moles en 100g=100/74=1,35 moles, el calor desprendido será 1,35(1489)=2011,8 kJ, que al transferirlo a una masa m de agua deberá elevar su temperatura. Por ello: 2011,8 = m. 4,18 (100-20); m=5,02 kg. La solución correcta es la d.

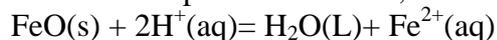
109.\*El cerebro humano medio pesa aproximadamente kilo y medio, y contiene 6000 millones de neuronas, aunque de vez en cuando se le atribuya un contenido específico de serrín. Sin embargo para que no sean "serrín", necesitan consumir oxígeno, siendo el tejido más necesitado (por ello los egipcios para discurrir mejor hacía agujeros en el cráneo a sus sabios). Pues bien, el 25% del oxígeno consumido, lo emplea el estudiante para "discurrir la forma de hacer un examen", dando energía a esas neuronas. Para ello necesita 5,5g.de glucosa por hora. Si cada mol de glucosa libera por combustión 2826 kJ, la energía que consumiría hacer un examen de química de 70 minutos, sería aproximadamente en kJ, de:

- a) 100                      b) 50                      c) 150                      d) 200

SOLUCIÓN

Como el examen dura mas de una hora (70m=1,167 h), se hallan los gramos de glucosa a consumir para aguantar dicho tiempo. 5,5g/h (1,167h)= 6,417g. Se calcula la masa molar de la glucosa C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (180g.mol<sup>-1</sup>) y el número de moles en 6,417g; n=0,0356, y la energía aportada al consumir dichos moles: 0,0356 moles (2826 kJ/mol) = 100,7 kJ. Es correcta la propuesta a.

110. Aunque no se crea el óxido de hierro(II), un sólido rojizo, es uno de los óxidos de hierro menos conocidos, mucho menos que sus hermanos el de hierro(III) (azafrán de marte, de los antiguos), o el óxido doble de hierro(II) y (III) (etíope marcial), eso es debido a que fácilmente se oxida, o es atacado por los ácidos. Así en este tipo de reacciones, como la que se presenta:



Sabiendo que:

1. 2Fe(s)+3/2O<sub>2</sub>(g) = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>                       $\Delta H_R^0 = -822,2$  kJ/mol
2. 2FeO(s) + 1/2O<sub>2</sub>(g)= Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>                       $\Delta H_R^0 = -284,1$  kJ /mol
3. H<sub>2</sub>(g)+ 1/2O<sub>2</sub>(g) = H<sub>2</sub>O(L)                       $\Delta H_R^0 = -286$  kJ/mol
4. 1/2H<sub>2</sub>(g) = H<sup>+</sup>(aq)                       $\Delta H_R^0 = 0$
5. Fe(s)+2H<sup>+</sup>(aq)= Fe<sup>2+</sup>(aq)+ H<sub>2</sub>(g)                       $\Delta H_R^0 = -86,2$  kJ/mol

Podrás asegurar su entalpía de reacción es en kJ.mol<sup>-1</sup> aproximadamente:

- a) -100                      b) 100                      c) -200                      d) 200

SOLUCIÓN

La ecuación directa se puede obtener con la (2)/2 -(1)/2+(5)+(3), pues se tiene que partir de los reaccionantes en las ecuaciones que estén, eliminando a través de restas, los reaccionantes y productos que no aparezcan en la directa. De esta forma:

$$\Delta H_R^0 = -284,1/2 - (-822,2/2) + (-86,2) + (-286) = -103,1$$
 kJ/mol

Es correcta la propuesta a.

111. Si la constante total de un calorímetro es  $0,6\text{kJ/K}$  y al introducir  $1,8\text{g}$  de potasio(s) en exceso de bromo(L), provocando la ignición, se detecta un aumento de temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , cuando se forma bromuro potásico, aplicando la ley de Hess, a través del ciclo de Born-Haber y con los datos dados, se podrá asegurar que su energía de red en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  es aproximadamente:

- a) 660                      b) 760                      c) -760                      d) -660

DATOS ENERGÉTICOS EN  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del potasio= 89;                      Energía de enlace del bromo= 194;

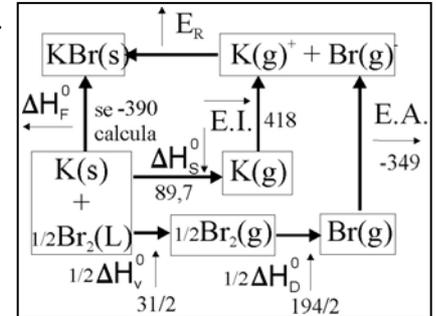
Electroafinidad de bromo= -349; Calor de vaporización del bromo=31.

Energía de ionización del potasio=418.

SOLUCIÓN

Primero se determina el calor producido en la formación de una cantidad de KBr  
 $Q_d = Kt \Delta t = (0,6\text{kJ/K}) \cdot 30\text{K} = 18\text{kJ}$ ;

Después se calcula dicha cantidad referida al mol  $n = 1,8\text{g}/39\text{g/mol} = 0,046\text{mol}$   
 $\Delta H_f = 18\text{kJ}/0,046\text{moles} = -390\text{kJ/mol}$ . Después se aplica el ciclo de Born-Haber, del cuadro, para calcular la energía de red, tal como se hizo en el enlace iónico  
 $\Delta H_f = E_D/2 + E_s + EI + Q_v + EA + U_R$ ;  $-390 = 97 + 89 + 418 + 15,5 - 349 + U_R$ .  
 $U_R = -664,5\text{kJ/mol}$ . Es correcta la propuesta d.



112. Si la constante total de un calorímetro es  $0,5\text{kJ/K}$  y al introducir  $1\text{g}$  de sodio en exceso de yodo provocando la ignición, se detecta un aumento de temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , cuando se forma yoduro sólido sólido, se podrá asegurar con los datos que se dan, que su energía de red en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vale:

- a) 690                      b) -590                      c) -690                      d) 590

DATOS en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

entalpía de sublimación(Na)= 107,5;                      energía de enlace I-I= 148;  
 electroafinidad de yodo= -308;                      energía de sublimación del yodo=62;  
 energía de ionización de sodio=496. Masa molar del sodio= 23g/mol.

SOLUCIÓN

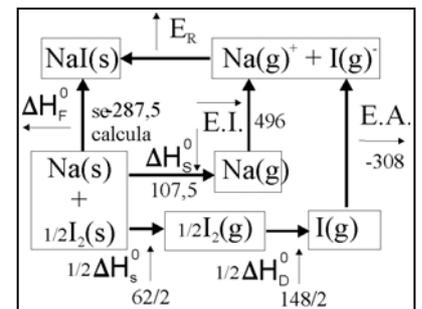
Primero se determina el calor producido en la formación de una cantidad de NaI  
 $Q_d = Kt \Delta t = (0,5\text{kJ/K}) \cdot 25\text{K} = 12,5\text{kJ}$ ;

Después se calcula dicha cantidad referida al mol;  $n = 1\text{g}/23\text{g/mol} = 0,043\text{mol}$

)  $H_f = 12,5\text{kJ}/0,043\text{moles} = -287,5\text{kJ/mol}$

Aplicando el ciclo de Born-Haber

)  $H_f = E_D/2 + E_s + EI + EA + U_R$ ;  $-287,5 = 31 + 74 + 107,5 + 496 - 308 + U_R$ .  $U_R = -688,5\text{kJ/mol}$

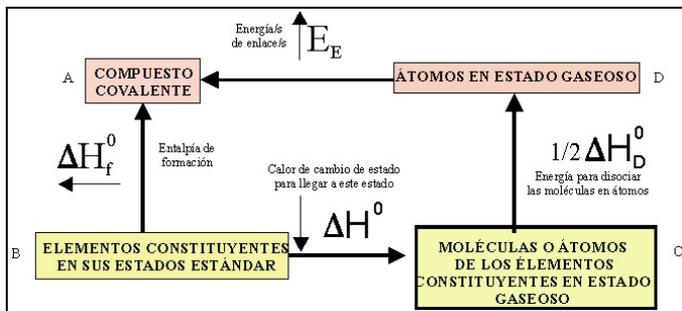


113\*. Se ha explicado que para que se estableciera una unión química entre dos átomos, iones, y moléculas el sistema debería alcanzar un mínimo energético evaluado experimentalmente a través de la energía de enlace. Aunque se pueden usar métodos experimentales espectroscópicos, lo más normal es emplear los calorimétricos, teniendo siempre en cuenta que la energía necesaria para romper un enlace (energía de disociación) es numéricamente igual a la energía que se libera en su formación; solo difieren en el signo, según el convenio energético. La energía de disociación de enlace estándar habitualmente se define como la variación de entalpía que ocurre cuando se rompe un mol de un enlace específico, estando reaccionantes y productos en un estado hipotético de gas ideal a 1 atm. de presión y 298K, ello da lugar a que se pueda confundir la variación de energía potencial  $\Delta U$  dada a través de las curvas energéticas de enlace con la variación de entalpía, lo cual sólo ocurre a 0K, pero permite su cálculo por los métodos indirectos calorimétricos, la conversión entre ambas implicaría la aplicación del primer principio de termodinámica;  $\Delta U = \Delta H + RT\Delta n$ , por eso la energía de enlace coincidirá con la entalpía de enlace sólo cuando:

- a) La variación del número de moles sea 0  
 b) La temperatura sea  $0^\circ\text{C}$   
 c) No se produzca trabajo en el proceso químico  
 d) Se alcance un mínimo energético

SOLUCIÓN:

Dado que  $\Delta U = \Delta H + RT\Delta n$ , para que  $\Delta U = \Delta H$ , tendrá que ocurrir que  $\Delta n = 0$ ,  $T = 0$ , o  $W = 0$ . Por lo tanto son correctas las propuestas a y c



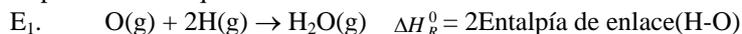
114. Las energías de enlace, se pueden calcular aplicando la ley de Hess a través de un ciclo de Born-Haber como el de la figura, conociendo el calor de formación del compuesto y las energías de enlace de los elementos constituyentes en su estado estándar. De esa forma si se quisiera conocer la entalpía de enlace covalente O-H, en la molécula de agua, y se sabe que el calor de formación del agua gas ( $-241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), habría que conocer las variaciones entálpicas de las reacciones:

$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_R^0 = 249,2 \text{ kJ}$       y       $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) \quad \Delta H_R^0 = 435,2 \text{ kJ}$ . De esta forma podrás asegurar que la entalpía del enlace O-H en el agua es aproximadamente en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

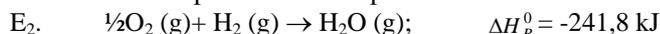
- a) 363      b) 463      c) -363      d) -463

SOLUCIÓN:

El proceso termoquímico de formación de los dos enlaces característicos de la molécula de agua en fase gaseosa sería:



Esta ecuación se puede obtener a partir de los de formación o de reacción dados

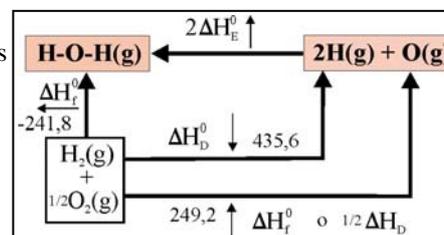


Por lo tanto la E<sub>1</sub> se puede obtener con E<sub>2</sub>-E<sub>3</sub>-E<sub>4</sub>, como indica el ciclo

y así la energía de enlace H-O, será:

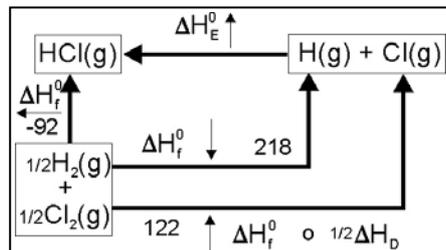
$[-241,8 - (249,2 + 435,2)]/2 = -463,1 \text{ kJ/mol}$ , (El valor experimental es  $-460,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

La propuesta correcta es la d.



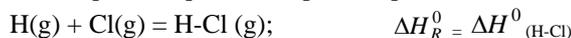
115. El cloruro de hidrógeno es un compuesto conocido desde épocas remotas, porque ya Basilio Valentino (siglo XV), habla de que haciendo reaccionar sal marina con vitriolo marcial (sulfato de hierro), se producía un espíritu que llamó espíritu salis acidus (gas ácido de la sal). Sin embargo su estructura no se elucidó hasta el siglo XIX, al creerse equivocadamente que contenía oxígeno. La entalpía de enlace Cl-H, se puede calcular tal como en el caso anterior, conociendo la entalpía de formación del cloruro de hidrógeno  $-92,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y las de disociación de los enlaces H-H y Cl-Cl, respectivamente 436 y  $243,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Por eso podrás asegurar que dicha entalpía en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  es aproximadamente:

- a) -248      b) 430      c) -430      d) 248

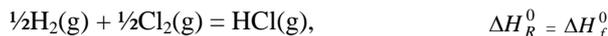


SOLUCIÓN:

Cuando se forma un mol del compuesto gaseoso, se establecen un mol de enlaces H-Cl, y la ecuación termoquímica que contempla este proceso se formulará:



la energía desprendida en dicho proceso sería la entalpía de enlace H-Cl. Pero por otra parte el calor de formación del HCl(g), se produciría a partir de la reacción:



con lo cual para cerrar el ciclo basta considerar las energías de disociación como con lo que se convertirán las formas moleculares del primer miembro de la segunda ecuación, en las atómicas de la primera. Todo ello se puede expresar mediante el ciclo dado con valores energéticos expresados en  $\text{kJ/mol}$ . Como se puede formar el compuesto directamente o a través de pasos intermedios,  $\Delta H_f^0 = \frac{1}{2}\Delta H^0_{\text{D}(\text{H-H})} + \frac{1}{2}\Delta H^0_{\text{D}(\text{Cl-Cl})} + \Delta H^0_{(\text{H-Cl})}$ , aplicándole los signos según el convenio habitual. Todo ello en condiciones estándar. De esta forma la entalpía de formación de enlace o energía de enlace sería:

$\Delta H^0_{(\text{H-Cl})} = -92,31 - 218,0 - 121,7 = -432 \text{ kJ/mol}$ . La respuesta correcta es la c.

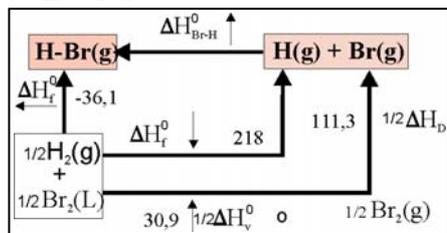
Valor muy parecido al que dan las tablas para la energía media de enlace H-Cl:  $429,2 \text{ kJ/mol}$ .

116. Aunque se desprende en pequeñas proporciones en los gases volcánicos, el caso del bromuro de hidrógeno fue muy diferente al del cloruro, porque este compuesto gaseoso no se conoció hasta mediados del siglo XIX, debido a que al ser un ácido extremadamente fuerte se combinaría fácilmente desplazando a las sales de su entorno. Su entalpía de enlace se puede calcular de la misma forma que en el caso del cloruro, teniendo en cuenta que el bromo está en estado líquido en su estado estándar. Por ese motivo, con los datos que te dan podrás asegurar que la entalpía de enlace Br-H es aproximadamente en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

- a) -309      b) 381      c) 309      d) -381

DATOS en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : Entalpía de formación del  $\text{HBr}(\text{g}) = -36,1$ . Entalpía de disociación  $\text{H-H} = 436$   
Entalpía de disociación  $\text{Br-Br} = 222,6$ . Calor de vaporización del  $\text{Br}_2 = 30,9$

SOLUCIÓN:



Si se tratara de un compuesto, en el que alguno de sus componentes en condiciones normales, estuviera en estado líquido, como en el caso del H-Br, el proceso se complicaría pues las entalpías de enlace parten de átomos y compuestos en estado gaseoso, por lo cual en los pasos intermedios del ciclo habría que considerar las entalpías de vaporización. De esta forma el ciclo energético de relaciones en el caso del HBr sería el dado con cuyos datos y teniendo en cuenta el criterio de signos, y la aplicación de la ley de Hess, nos produciría que:  $\Delta H_f^0 = \frac{1}{2} \Delta H_{D(\text{H-H})}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{v(\text{Br-Br})}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{D(\text{Br-Br})}^0 + \Delta H_{(\text{H-Br})}^0$ ,

$$-36,1 = 218 + 15,5 + 111,3 + \Delta H^0(\text{H-Br}); \quad \Delta H^0(\text{H-Br}) = -36,1 - 218,0 - 15,5 - 111,3 = -380,9 \text{ kJ/mol}$$

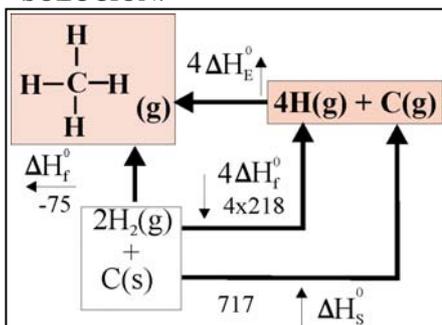
Es correcta la propuesta d.

117. El hidrocarburo más sencillo, que se conoce actualmente como metano, desde 1785, antes, ya en 1600 aparece descrito por Van Helmont, como gas de los pantanos y gas silvestre, nombre también atribuido a otros gases, y todavía 70 años antes, Agrícola lo describía como el espíritu inflamable de las minas. En él, el carbono forma 4 enlaces sigma con el hidrógeno, dispuestos tetraédricamente. Su formación, en este caso, a partir de cuatro átomos de hidrógeno y de un carbono, todos gases en el infinito, daría lugar al desprendimiento de 4 veces la energía de enlace C-H, por este motivo con los datos que te dan dirás que dicha energía en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  es aproximadamente:

- a) 430      b) -430      c) 390      d) -390

DATOS en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : Entalpía de formación del  $\text{CH}_4(\text{g}) = -75$ . Entalpía de disociación  $\text{H-H} = 436$   
Calor de sublimación del  $\text{C}(\text{s}) = 717$

SOLUCIÓN:



Como el compuesto tiene varios enlaces iguales, la formación de un mol de dicho compuesto gaseoso, implicaría por un lado la ecuación termoquímica:



pero si se parte de sus elementos constituyentes es sus estados normales, en el proceso:



Bastaría unir los elementos del primer término de las respectivas ecuaciones para cerrar el ciclo, pasando de  $\text{C}(\text{s})$  a  $\text{C}(\text{g})$ , a través de una sublimación y de  $2\text{H}_2$  a  $4\text{H}$ , a partir de la energía de disociación, como se indica en el ciclo dado, y aplicando los signos correspondientes, según el convenio.

$$\Delta H_f^0 = 2 \Delta H_{D(\text{H-H})}^0 + \Delta H_{s(\text{C})}^0 + 4 \Delta H_{(\text{H-C})}^0,$$

La aplicación de la ley de Hess en este caso, nos daría que:  $\Delta H_{EE \text{ C-H}}^0 = (-75 - (2(436) + 717)) / 4 = -431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

O sea la energía desprendida cuando se forma un enlace C-H, sería de  $431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , por lo que es correcta la propuesta b  
El valor experimental medio es  $413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

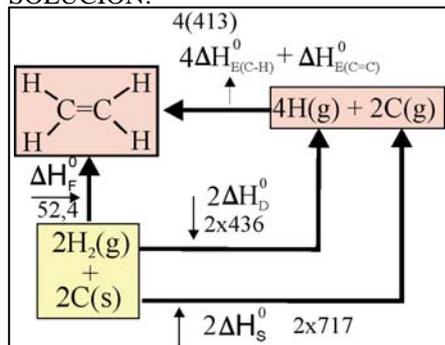
118. El eteno, antes etileno, y gas carburado pesado; todavía antes eterina, y gas oleificante, fue descubierto por Becher en 1669. Naturalmente cuando se descubrió no se conocía su aplicación actual para madurar artificialmente diversas frutas. En él los carbonos están unidos por un doble enlace (sigma y pi), y su energía se tiene que calcular indirectamente, pues cuando se forma a partir de sus átomos en el infinito, también se establecen 4 enlaces sigma C-H, que hay que descontarlos. Por eso, con los datos que te dan, dirás que la energía de enlace C=C, en el eteno es en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , aproximadamente:

- a) -800      b) -600      c) -700      d) -500

DATOS en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : Entalpía de formación del  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = 52,4$ . Entalpía de disociación H-H=436

Calor de sublimación del C(s) =717, Entalpía de disociación C-H=413

SOLUCIÓN:



aplicando como en casos anteriores el ciclo correspondiente a la formación del eteno por los dos caminos, el de su formación estándar, y el de formación a partir de sus átomos en el infinito, y aplicando el criterio de signos, se tendrá que:

$\Delta H_f^0 = 2\Delta H_{D(H-H)}^0 + 2\Delta H_{s(C)}^0 - 4\Delta H_{E(C-H)}^0 + \Delta H_{E(C=C)}^0$  Se pone signo positivo a la magnitud desconocida, porque en principio no se sabe si la energía es desprendida o absorbida.

$$52,4 = 2(436) + 2(717) - 4(413) + \Delta H_{E(C=C)}^0$$

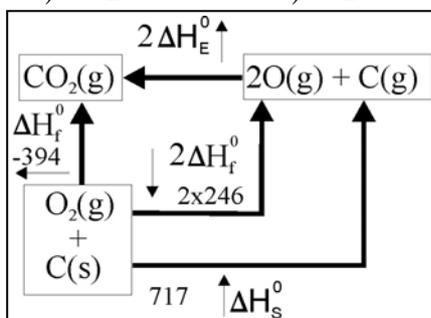
$$\Delta H_{E(C=C)}^0 = 52,4 - 872 - 1434 + 1652 = -601,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

El valor experimental para la energía de enlace C=C es 608,3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La respuesta correcta es la b.

119. Si los enlaces fueran diferentes, o enlaces múltiples como en el caso del  $\text{CO}_2$ , que se podría considerar como  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . En este caso la formación de un mol de compuesto implicaría la de dos moles de dobles enlaces C=O, teniendo en cuenta la ecuación termoquímica  $\text{C}(\text{g}) + 2 \text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ , desprendiéndose la energía debida a formación de dichos enlaces. Como también se puede formar el compuesto a partir de sus constituyentes naturales, al cerrar el ciclo, se podría despejar la energía de enlace. Por eso con los datos que te dan podrás asegurar que dicha energía de enlace en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , es aproximadamente:

- a) -802      b) 802      c) 408      d) -408



DATOS en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : Entalpía de formación del  $\text{CO}_2(\text{g}) = -394$ . Calor de sublimación del C(s) =717 Entalpía de disociación O=O ;492

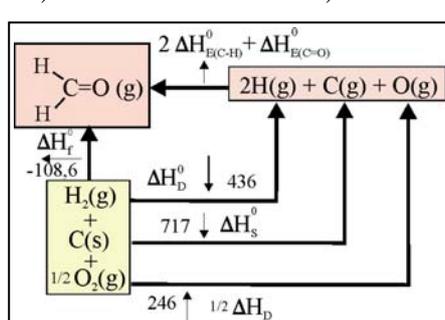
Se formula el ciclo correspondiente, y  $\Delta H_f^0 = \Delta H_{D(O=O)}^0 + \Delta H_{s(C)}^0 + 2\Delta H_{E(C=O)}^0$

$$-394 = 492 + 717 + 2\Delta H_{E(C=O)}^0 ; \Delta H_{E(C=O)}^0 = (-394 - 492 - 717) / 2 = -801,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

El valor experimental es 800,4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , por lo que es correcta la propuesta a.

120. El metanal o formaldehído, aunque se conoce desde hace mucho tiempo, su obtención catalítica por oxidación del metanol, no se hizo hasta 1886, año en el que Tollens y Loew, con cobre incandescente. Se caracteriza por tener el grupo carbonilo,  $\text{C}=\text{O}$ , cuya energía de enlace se puede obtener empleando el sistema de test anteriores. Por eso con los datos que te dan, podrás asegurar que aproximadamente en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vale:

- a) -682      b) -970      c) 682      d) 970



DATOS en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : Entalpía de formación del  $\text{H}_2\text{CO}(\text{g}) = -108,6$  Calor de sublimación del C(s) =717; Entalpía de disociación C-H =413; Entalpía de disociación O=O ;492,

Se formula el ciclo correspondiente, y se igualan las entalpías por los 2 caminos:

$$\Delta H_f^0 = \frac{1}{2}\Delta H_{D(O=O)}^0 + \Delta H_{s(C)}^0 + \Delta H_{D(H-H)}^0 - 2\Delta H_{E(C-H)}^0 + \Delta H_{E(C=O)}^0$$

$$-108,6 = 246 + 436 + 717 - 2(413) + \Delta H_{E(C=O)}^0 ;$$

$$\Delta H_{E(C=O)}^0 = -108,6 - 246 - 436 - 717 + 826 = -682 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

El valor experimental es 738  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , por lo que es correcta la propuesta a.