

Nivel 1 - Serie 3: Geometrías e interacciones intermoleculares. Calorimetría y termoquímica.

TEMARIO

Geometría molecular e interacciones intermoleculares.

Teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia (TREPEV): predicción de geometrías y de ángulos de enlace. Geometría electrónica y geometría molecular. Geometría local en compuestos con más de un átomo central. Concepto de momento dipolar molecular: moléculas polares y no polares. Comparación cualitativa de polaridad de moléculas relacionadas. Interacciones intermoleculares; dipolos permanentes y dipolos transitorios, posibles interacciones que se establecen entre ellos; interacciones de puente hidrógeno e interacciones iónicas. Propiedades determinadas por la fuerza relativa de los distintos tipos de interacciones; punto de fusión, punto de ebullición, presión de vapor.

Termoquímica y calorimetría.

Conceptos de calor y de energía. Intercambio de calor asociado a las reacciones químicas y a otros procesos; reacciones exotérmicas y endotérmicas; cálculos de cantidades de calor asociadas a estos procesos. Concepto y definición de entalpía molar estándar de: reacción, formación, transición de fase, y combustión. Determinación experimental de calores de reacción y otros procesos que ocurren a presión atmosférica (calorimetría a presión constante). Concepto de capacidad calorífica; cálculos de cantidad de calor asociada a procesos de cambio de temperatura y cambios de fase. Cálculos de entalpías de reacción de reacciones químicas y otros procesos a partir de combinación de ecuaciones y datos tabulados (Ley de Hess).

GEOMETRÍAS ELECTRÓNICAS, MOLECULARES, Y MOMENTO DIPOLAR**Ejercicio 1.**

(a) Predecir utilizando TREPEV las geometrías electrónicas y moleculares de las siguientes especies cuyo enlace fue analizado según el modelo de Lewis en la Unidad 2: BH_4^- , ClO , CO_2 , CO_3^{2-} , F_2 , F_2O , H_2O , NF_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , O_3 , PH_3 . Observar en qué casos las geometrías electrónica y molecular coinciden, y en qué casos no.

(b) ¿Cuáles de estas especies son isoelectrónicas entre sí desde el punto de vista de sus electrones totales de valencia? ¿Qué se puede observar respecto de sus geometrías?

(c) ¿Cuánto valen los ángulos de enlace predichos por TREPEV en cada caso?

(d) En base a la descripción de la geometría molecular y al análisis de la polaridad de los enlaces individuales, indicar cuáles de estas especies presentarán momento dipolar permanente.

Ejercicio 2.

(a) Predecir utilizando TREPEV las geometrías electrónicas y moleculares de las siguientes especies (en algunos casos su enlace fue analizado según el modelo de Lewis en la Unidad 2: ClF_3 , ICl_2^- , IF_4^- , IF_5 , I_3^- , PCl_5 , PF_2Cl_3 , PF_6^- , SF_4 , SF_6 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 . Observar en qué casos las geometrías electrónica y molecular coinciden, y en qué casos no.

(b) ¿Cuáles de estas especies son isoelectrónicas entre sí desde el punto de vista de sus electrones totales de valencia? ¿Qué se puede observar respecto de sus geometrías?

(c) ¿Cuánto valen los ángulos de enlace predichos por TREPEV en cada caso?

(d) En base a la descripción de la geometría molecular y al análisis de la polaridad de los enlaces individuales, indicar cuáles de estas especies presentarán momento dipolar permanente.

Ejercicio 3.

(a) ¿Cuál de las siguientes especies es plana?: (i) NH_3 , (ii) H_3O^+ , (iv) PF_3 , (v) NO_3^- .

(b) ¿Cuál de las siguientes especies es tetraédrica?: (i) N_2O , (ii) O_3 , (iii) SiH_4 , (iv) BCl_3 , (v) SiCl_4 , (vi) SeF_4 .

Ejercicio 4. En especies con más de un átomo central, el análisis de la geometría molecular por TREPEV se vuelve complicado. Sin embargo, es posible establecer la geometría **local** alrededor de cada átomo aplicando el mismo método. Para los siguientes compuestos, indicar cuál es la geometría molecular local alrededor de cada uno de los átomos centrales indicados en negrita: CH_3OH , CH_3CHO , CH_2CCH_3 .

Ejercicio 5. Completar la siguiente oración: "La molécula de PCl_5 tiene..."

- ...uniones no polares y es una molécula no polar"
- ...uniones no polares pero es una molécula polar"
- ...uniones polares y es una molécula polar"
- ...uniones polares pero es una molécula no polar"

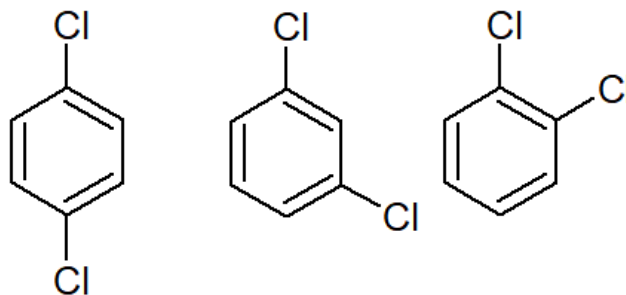
Ejercicio 6. Ordenar las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: i) NH_3 , AsH_3 , PH_3 ; ii) HF , HCl , HBr , HI .

Ejercicio 7. Existen tres diclorobencenos, compuestos de fórmula $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (ver figura debajo), que difieren entre sí por la posición relativa de los átomos de cloro sobre el anillo de benceno (es decir, son compuestos **isómeros**, tal como vimos en el ejercicio 31 de la Unidad 2). En cada extremo del hexágono se ubica un átomo de carbono, las líneas dobles representan dobles enlaces mientras que las líneas simples representan simples enlaces. Los átomos de hidrógeno no se representan por simplicidad.

(a) Indicar qué átomos de carbono tienen átomos de hidrógeno unidos.

(b) ¿Cuál/es de las tres estructuras son polares?

(c) ¿Cuál presenta el momento dipolar más intenso?



INTERACCIONES INTERMOLECULARES Y PROPIEDADES ASOCIADAS

Ejercicio 8. Para los siguientes sistemas, indicar de las opciones presentadas a continuación, qué tipo de interacciones intermoleculares estarán presentes: (i) CCl_4 (l), (ii) CH_2Cl_2 (l), (iii) H_2O (l), (iv) KI, (v) I_2 (s), (vi) I_2 (l), (vii) I_2 (g).

- Interacciones de dispersión (dipolo inducido – dipolo inducido, Van der Waals, London).
- Interacciones dipolo permanente – dipolo permanente.
- Interacciones dipolo permanente – dipolo inducido.
- Interacciones de puente hidrógeno.
- Interacciones ion – ion.

R: (i) a; (ii) a, b, c; (iii) a, b, c, d; (iv) a, e; (v) a; (vi) a; (vii) si puede plantearse que el gas se comporta idealmente, no hay ninguna interacción.

Ejercicio 9.

(a) ¿Para cuáles de los siguientes compuestos serán importantes las interacciones de tipo dipolo permanente – dipolo permanente? (i) CH_4 (l), (ii) CH_3CH_3 (l), (iii) N_2O_4 (l), (iv) SbCl_3 (l), (v) BrF_5 (l).

(b) ¿Para cuáles de los siguientes compuestos serán importantes las interacciones de tipo puente hidrógeno? (i) CH_4 (l), (ii) NH_3 (l), (iii) PH_3 (l), (iv) H_2O (l), (v) H_2S (l) (vi) HF (l); (vii) CH_3OH (l); (viii) CH_3F (l).

Ejercicio 10.

(a) Indicar para los siguientes pares de compuestos sólidos cuál se espera que tenga mayor punto de fusión normal: (i) CH_4 o SiH_4 ; (ii) C (diamante) o I_2 ; (iii) KI o CH_3I ; (iv) NaCl o MgO.

(b) Indicar para los compuestos del ítem anterior si se trata de sólidos iónicos, moleculares o covalentes.

(c) Ordenar los siguientes compuestos según temperatura de ebullición normal creciente: He, Ne, Ar, Kr, Xe.

R: (a) (i) SiH_4 (fuerzas de dispersión más intensas); (ii) C (diamante) (enlaces covalentes frente a interacciones de dispersión del I_2); (iii) KI (interacciones iónicas frente a interacciones dipolares del CH_3I); (iv) MgO (interacciones entre iones de carga 2+ son mucho más intensas que entre iones de carga 1+). (b) CH_4 , SiH_4 , I_2 , CH_3I sólidos moleculares; C (diamante) sólido covalente; KI, NaCl, MgO sólidos iónicos. (c) $\text{Teb}(\text{He}) < \text{Teb}(\text{Ne}) < \text{Teb}(\text{Ar}) < \text{Teb}(\text{Kr}) < \text{Teb}(\text{Xe})$.

Ejercicio 11 (para pensar). En el ejercicio 2 de la Unidad 1 trabajamos con mezclas de soluciones acuosas considerando que, al mezclar, el volumen de la mezcla resultante (V_{mezcla}) era igual a la suma de los volúmenes individuales de las soluciones que se mezclaron ($V_1 + V_2$). Podemos definir la variación de volumen debido al proceso de mezcla como $\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}} = V_{\text{mezcla}} - (V_1 + V_2)$. Cuando esta cantidad vale cero, decimos que estas dos soluciones forman mezclas ideales, y que sus volúmenes son aditivos. Sin embargo, esta situación ideal

muy a menudo no se cumple. Por ejemplo, cuando se prepara una mezcla que contiene 0,5 mol de etanol ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y 0,5 mol de agua a 25 °C, se observa que $V_{\text{final}} = 37,1 \text{ mL}$.

(a) Calcular ΔV buscando en tablas los datos que consideres necesarios. ¿Te parece que este valor es un número apreciable, o no significativo?

(b) Discutir con tus compañeros/as y tu profe a qué puede deberse que ΔV sea distinto de cero. Una pista: estamos trabajando con interacciones intermoleculares...

R: (a) $-1,1 \text{ cm}^3$; es un número apreciable dado que representa alrededor del 3 % del volumen total, y es una cantidad medible con instrumentos de laboratorio comunes.

Ejercicio 12 (para pensar bis). Los plásticos poseen propiedades elásticas en un intervalo de temperaturas, fluyen como líquidos cuando se los calienta por encima de su temperatura de reblandecimiento y adquieren rigidez cuando se los enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea.

A continuación se muestra una tabla con la temperatura de transición vítrea para distintos polímeros, todos ellos de masa molar promedio $300.000 \text{ g mol}^{-1}$. (Para obtener información sobre la estructura de los mismos, ver el enunciado del ejercicio 13 de la Unidad 1).

| Polímero | Masa molar promedio | T. de transición vítrea |
|------------------------|---------------------|-------------------------|
| Poliétileno | 300.000 | -100 °C |
| Policloruro de vinilo | 300.000 | 50 °C |
| Poliacrilato de metilo | 300.000 | 105 °C |

(a) Justificar las temperaturas de transición vítrea de cada polímero en función de las interacciones intermoleculares presentes en cada caso.

(b) ¿Qué polímero utilizarías para fabricar una bolsa plástica? ¿Cuál seleccionarías para fabricar una botella?

R: (a) El polietileno tiene una temperatura de transición vítrea mucho menor, debido a que solamente presenta interacciones de dispersión, ya que el enlace C - H es, a los fines prácticos, no polar. Los otros dos polímeros, dadas las diferencias de electronegatividad entre el C-Cl (en el PVC) o entre C-O (en el acrílico), presentan interacciones más fuertes de tipo dipolo-dipolo.

(b) Para fabricar una bolsa plástica se puede utilizar polietileno (ya que presenta una transición vítrea a temperatura sensiblemente menor a la temperatura ambiente). Para fabricar una botella se requiere un material con mayor rigidez, por lo cual serían apropiados tanto el PVC como el acrílico, cuyas temperaturas de transición vítrea se encuentran por encima de la temperatura ambiente.

TERMOQUÍMICA: ENERGÍA ASOCIADA A LAS REACCIONES QUÍMICAS

Ejercicio 13. Las energías de sublimación de los bihalógenos (F_2 , Cl_2 , Br_2 , y I_2) son 3,3, 10,2, 14,8, y 20,9 kJ mol^{-1} , respectivamente. Las energías de disociación del enlace de estos compuestos son 158,8, 242,6, 192,8 y 151,1 kJ mol^{-1} , en el mismo orden.

(a) ¿A qué procesos corresponden estos números? Escribir ecuaciones químicas que los representen.

(b) ¿Por qué todos los valores son positivos?

(c) ¿Por qué las energías de enlace son mucho mayores que las energías de sublimación?

Ejercicio 14. La nafta, si bien es una mezcla de hidrocarburos, es termoquímicamente similar al octano puro. Calcular la cantidad de calor liberado cuando 1,0 L de octano ($\delta = 0,70 \text{ kg L}^{-1}$) se quema completamente a presión atmosférica a 25 °C.

Dato: $\Delta H^\circ (\text{comb}, \text{C}_8\text{H}_{18}, 25 \text{ °C}) = -5471 \text{ kJ mol}^{-1}$.

R: 34 mJ.

Ejercicio 15. El metanol, el etanol y el 1-propanol son tres alcoholes comunes. Cuando se quema al aire a 25 °C y 1 atm de presión 1,00 g de cada uno de ellos se libera la siguiente cantidad de calor: (i) metanol (CH₃OH) -22,6 kJ; (ii) etanol (C₂H₅OH) -29,7 kJ; (iii) 1-propanol (C₃H₇OH) -33,4 kJ. Calcular la entalpía de combustión estándar a 25 °C, ΔH° (comb, 25 °C), de estos tres compuestos, expresada en kJ mol⁻¹.

R: (i) 723,2 kJ mol⁻¹; (ii) 1366,2 kJ mol⁻¹; (iii) 2004 kJ mol⁻¹.

Ejercicio 16. Para mantener una temperatura de 25 °C en zonas frías, una vivienda promedio requiere 20 GJ de calor por mes.

(a) ¿Qué masa de gas natural deberá quemarse a temperatura ambiente y presión atmosférica para producir esa energía? Considerar que el gas natural consiste en propano (C₃H₈) puro.

(b) ¿Qué masa de B₂O₃ (s) se obtendrá luego de quemar pentaborano (B₅H₉, s) suficiente para obtener esa cantidad de energía en las mismas condiciones? Escribir una ecuación química balanceada que represente la combustión de este compuesto.

Datos: ΔH° (comb, C₃H₈, 25 °C) = -2044 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, B₅H₉, 25 °C) = -4,54 MJ mol⁻¹.

R: **(a)** 430,5 kg; **(b)** 766 kg.

Ejercicio 17. Un gas natural tiene una composición de 83,0 % de metano (CH₄), 11,2 % de propano (C₃H₈), y 5,8 % de butano (C₄H₁₀) en moles. Se quema al aire, a presión atmosférica y 25 °C una muestra de 385 L de este gas, medida a 22,6 °C y 739 Torr. ¿Cuánta energía, medida en kJ, se libera como calor en la reacción de combustión?

Datos: ΔH° (comb, CH₄, 25 °C) = -890,3 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, C₃H₈, 25 °C) = -2219,1 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, C₄H₁₀, 25 °C) = -2877 kJ mol⁻¹.

R: 17812 kJ.

Ejercicio 18. Un gas natural, mezcla de metano y propano, se quema al aire, a presión atmosférica y temperatura ambiente. A partir de la combustión de 5,00 litros de ese gas medidos a 22,5 °C y 745 Torr, se liberan 193,4 kJ. Calcular la composición de la mezcla gaseosa, expresándola en % en masa de cada componente.

Datos: ΔH° (comb, CH₄, 25 °C) = -890,3 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, C₃H₈, 25 °C) = -2219,1 kJ mol⁻¹

R: 87,5 % metano - 12,5 % propano.

Ejercicio 19. La energía liberada por unidad de masa es una propiedad útil para comparar la capacidad energética de distintos combustibles. Teniendo en cuenta las composiciones químicas aproximadas de los siguientes combustibles, calcular cuánta energía se libera por la combustión al aire, a temperatura y presión ambiente, de un gramo de cada uno de ellos: (i) Gas Natural Comprimido (95% metano, 5% etano; porcentajes en moles); (ii) Alconafta (15% etanol, 85% octano, porcentajes en volumen).

Datos: ΔH° (comb, metano, 25 °C) = -890 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, etano, 25 °C) = -1560 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, octano, 25 °C) = -5471 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, etanol, 25 °C) = -1382 kJ mol⁻¹; $\delta_{\text{octano}} = 0,702 \text{ g mL}^{-1}$; $\delta_{\text{etanol}} = 0,791 \text{ g mL}^{-1}$.

R: (i) GNC: 55,16 kJ g⁻¹; (ii) alconafta: 44,92 kJ g⁻¹.

Ejercicio 20. Un problema importante que preocupa a la humanidad es la generación de energía. La diferencia fundamental entre las centrales térmicas nucleares y las clásicas reside en la fuente de energía utilizada. En las primeras, la energía térmica se obtiene mediante reacciones nucleares, mientras que en las segundas se origina a partir de reacciones de combustión de hidrocarburos.

(a) La fisión de un átomo de ²³⁵U genera 3,2·10⁻¹¹ J de energía. Calcular la energía máxima que puede producirse por gramo de ²³⁵U.

(b) Calcular el volumen de un gas natural de composición en moles 74,0 % de metano (CH_4), 16,2 % de propano (C_3H_8) y 9,8 % de butano (C_4H_{10}), medido a 40,0 atm de presión y a 25,0 °C que se necesitan para generar la misma cantidad de energía.

Datos: ΔH° (comb, CH_4 , 25 °C) = -890,3 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, C_3H_8 , 25 °C) = -2044 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, C_4H_{10} , 25 °C) = -2877 kJ mol⁻¹.

CALORIMETRÍA Y PROCESOS CON CAMBIO DE TEMPERATURA

Ejercicio 21. El calor necesario para calentar agua líquida a presión atmosférica está dado por su capacidad calorífica ($C_p = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$), la cual consideraremos constante entre 0 °C y 100 °C. Por otro lado, la energía necesaria transformar agua líquida en gas a 100 °C y 1 atm de presión está dada por su entalpía de vaporización estándar ΔH° (vap, H_2O , 100 °C) = 40,65 kJ mol⁻¹. Cuando se alcanza la temperatura de ebullición, la energía adicional aportada no se traduce en un aumento de la temperatura del agua, sino que se emplea en vencer las fuerzas de interacción intermoleculares presentes en el líquido.

(a) Calcular el calor necesario para calentar 50 g de agua líquida desde 15,5 °C hasta 100 °C.

(b) Calcular el calor necesario para llevar 50 g agua líquida a 100 °C al estado gaseoso a 100 °C.

(c) Calcular el calor necesario para llevar 50 g agua líquida desde 15,5 °C hasta el estado gaseoso a 100 °C.

(d) Cuando un objeto húmedo (por ejemplo la ropa recién lavada) se seca a temperatura ambiente, las moléculas de agua en estado líquido pasan al estado gaseoso. Esto ocurre a una presión de 1 atm y a temperatura mucho menor que la temperatura de ebullición normal. ¿Qué es la presión de vapor? ¿En qué se diferencian los procesos de evaporación (que ocurre a cualquier temperatura y ebullición (que ocurre solamente a la temperatura de ebullición?

R: (a) 17,7 kJ; (b) 112,8 kJ; (c) 130,5 kJ.

Ejercicio 22. La combustión completa del propano (C_3H_8) a 25 °C y 1 atm produce CO_2 (g), H_2O (l) y libera 2220 kJ de calor por mol de propano.

(a) ¿Qué masa de propano deberá quemarse para calentar 2 L de agua desde 20 °C hasta su temperatura de ebullición?

(b) En condiciones de escasez de oxígeno es posible que las reacciones de combustión sean incompletas, es decir, que se obtenga como producto de combustión CO (g) en vez de, o además de, CO_2 (g). Escribir una ecuación química balanceada que represente la combustión de propano para dar como único producto carbonado CO.

(c) 0,100 L de gas metano (CH_4) se quemaron completamente a presión atmosférica y 25,0 °C. El calor liberado se utilizó para fundir 9,53 g de hielo. La experiencia se llevó a cabo en un "calorímetro de hielo", el cual es un dispositivo que se usa para medir calores de reacciones exotérmicas, estableciendo la cantidad de hielo que se funde. Mostrar mediante cálculos que la combustión resultó incompleta.

Datos: C_p (H_2O , l) = 4,184 J g⁻¹, ΔH° (fus, H_2O , 0 °C) = 6,01 kJ mol⁻¹.

R: (a) 13,3 g.

Ejercicio 23.

(a) Calcular la cantidad de calor que se debe entregar a una pava de cobre de 500,0 g de masa que contiene 400,0 g de agua para aumentar su temperatura desde 22,0 °C hasta el punto de ebullición normal del agua, 100 °C.

(b) ¿Qué porcentaje del calor es utilizado para aumentar la temperatura del agua?

Datos: C_p (H_2O , l) = 75 J K⁻¹ mol⁻¹, C_p (Cu, s) = 33 J K⁻¹ mol⁻¹.

Ejercicio 24.

(a) Para determinar la capacidad calorífica de un termo, se colocaron en su interior 20 g de agua caliente y se dejó termostatar el sistema. Una vez alcanzada una temperatura de

50,0 °C, se agregaron 20 g de agua a 20 °C. Al cabo de unos minutos, se verificó que la temperatura del sistema (termo + agua) se estabilizó en 37,9 °C. ¿Cuál es la capacidad calorífica del recipiente?

(b) Para determinar la entalpía de fusión molar estándar del hielo, se agregaron en el mismo recipiente del ítem anterior 30 g de agua caliente y se dejó termostatar el sistema. Una vez alcanzada una temperatura de 50,0 °C, se agregaron 15 g de hielo a 0 °C. Al cabo de unos minutos se observó que todo el hielo se ha fundido y que la temperatura final del sistema es de 14,3 °C. ¿Cuánto vale ΔH° (fus, H₂O, 0 °C)?

(c) ¿Puede existir hielo a una temperatura menor a 0 °C?

Datos: C_p (H₂O, l) = 75 J K⁻¹ mol⁻¹.

Ejercicio 25.

(a) Calcular el calor asociado al proceso de quemar 0,450 g de Litio en presencia de cantidad suficiente de oxígeno, a 25 °C y presión atmosférica. ¿La reacción libera calor o absorbe calor?

(b) Se lleva a cabo esta reacción en un recipiente que es un buen conductor térmico, colocado en un baño de agua, inicialmente a 25 °C. Una vez completada la reacción de combustión, la temperatura final tanto del agua como del recipiente es 28,5 °C. Calcular el volumen de agua del baño, sabiendo que el recipiente pesa 40,55 g y tiene una capacidad calorífica de 0,133 J g⁻¹ K⁻¹.

Datos: La entalpía de formación estándar del Li₂O a 298 K es ΔH° (f, Li₂O, 298 K) = -142,9 Kcal mol⁻¹. C_p (H₂O, l) = 75 J K⁻¹ mol⁻¹.

R: **(a)** Se liberan 4,63 kcal **(b)** El baño contiene 1322 g de agua.

LEY DE HESS

Ejercicio 26. La entalpía estándar de formación (ΔH° (f)) corresponde al calor intercambiado en el proceso de formar un mol de un dado compuesto a partir sus sustancias elementales en sus formas más estables en condiciones de referencia estándar (1 atm de presión). Esta entalpía es negativa cuando se trata de una reacción exotérmica, que desprende calor, mientras que es positiva cuando la reacción es endotérmica, absorbe calor.

(a) Escribir la reacción de formación de los siguientes compuestos: agua, dióxido de carbono y metano (CH₄).

(b) A partir de las entalpías de formación de esos compuestos, calcular la entalpía de combustión del metano.

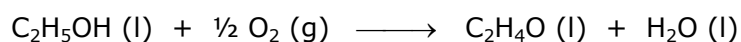
(c) Calcular la energía liberada cuando 100 kg de metano arden con suficiente cantidad de oxígeno a 25 °C y presión atmosférica.

Datos: ΔH° (f, H₂O, 298 K) = -285,8 kJ mol⁻¹; ΔH° (f, CO₂, 298 K) = -393,0 kJ mol⁻¹; ΔH° (f, CH₄, 298 K) = -74,9 kJ mol⁻¹.

R: **(a)** H₂ (g) + ½ O₂ (g) → H₂O (g); C (s) + O₂ (g) → CO₂ (g); C (s) + 2 H₂ (g) → CH₄ (g); **(b)** ΔH° (comb, CH₄, 298 K) = -890 kJ mol⁻¹; **(c)** 5,55 × 10⁶ kJ.

Ejercicio 27. La entalpía estándar de combustión del azufre a dióxido de azufre es de -2374,4 kJ mol⁻¹ S₈. ¿Cuánto vale la entalpía de formación del SO₂(g)?

Ejercicio 28. En los líquidos C₂H₅OH (etanol) y C₂H₄O (etanal), las entalpías de combustión estándar a 298,15 K son, respectivamente, -1370,7 y -1167,3 kJ mol⁻¹. Calcular la entalpía de reacción molar estándar ΔH° (r, 298,15 K) para la reacción de oxidación parcial del alcohol:



R: ΔH° (r, 298,15 K) = -203,4 kJ mol⁻¹.

Ejercicio 29. Las entalpías estándar de combustión del carbono en sus variedades grafito y diamante valen $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-395,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. Calcular la entalpía estándar para la reacción de transición de grafito a diamante.

R: $1,90 \text{ kJ}$.

Ejercicio 30.

(a) Determinar la entalpía estándar para la reacción de hidrogenación del etino a etano, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, a partir de los siguientes datos a 298 K : $\Delta H^\circ(\text{comb}, \text{C}_2\text{H}_2) = -1300 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ(\text{comb}, \text{C}_2\text{H}_6) = -1560 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ(\text{f}, \text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(b) ¿Cuánto vale la entalpía estándar de combustión del H_2 ?

R: (a) -312 kJ mol^{-1} (b) -286 kJ mol^{-1} .

Ejercicio 31. A continuación se presentan las energías de ionización sucesivas para el manganeso:

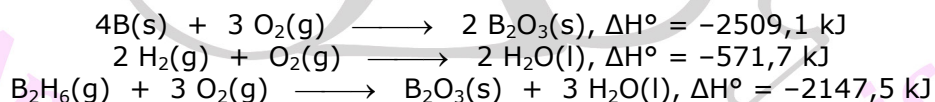
| E.I. | kJ mol^{-1} |
|------|----------------------|
| 1a | 717,28 |
| 2da | 1509,03 |
| 3ra | 3248,50 |
| 4ta | 4941,00 |

Calcular la energía involucrada en el siguiente proceso: $\text{Mn}(\text{g}) \rightarrow \text{Mn}^{4+}(\text{g}) + 4\text{e}^-$

Nota: la 2da energía de ionización corresponde al proceso de sustracción de un electrón a la especie Mn^+ para generar Mn^{2+} , y así sucesivamente para las siguientes.

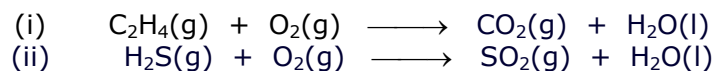
R: $10415,81 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ejercicio 32. Calcular la entalpía de formación estándar molar a 298 K del diborano gaseoso, $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$, utilizando la información a 298 K de las combustiones siguientes:



R: $35,4 \text{ kJ mol}^{-1}$,

Ejercicio 33. Calcular la entalpía estándar de combustión a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada una de las reacciones siguientes, representadas por ecuaciones químicas NO balanceadas, a partir de los datos que se indican al final del ejercicio:



Entalpías estándar de formación a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ expresadas en kJ mol^{-1} : $\text{CO}_2(\text{g})$, $-393,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $-285,8$; $\text{SO}_2(\text{g})$, $-296,1$; $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, $-20,15$; $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, $+52,3$.

R: (i) con coeficientes esteq. 1,3,2,2: -1411 kJ ; (ii) con coeficientes esteq. 2,3,2,2: -1124 kJ .

Ejercicio 34. Calcular la entalpía molar estándar de combustión del aminoácido glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$) a $298,15 \text{ K}$, sabiendo que en dicha reacción se generan CO_2 , H_2O y N_2 .

Datos: $\Delta H^\circ(\text{f}, \text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298,15 \text{ K}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ(\text{f}, \text{CO}_2, \text{g}, 298,15 \text{ K}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ(\text{f}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}, \text{s}, 298,15 \text{ K}) = -537,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

R: $\Delta H^\circ(\text{comb}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}, \text{s}, 298,15 \text{ K}) = -964,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

EJERCICIOS INTEGRADORES

Ejercicio 35. Existen varios fluoruros de azufre, todos ellos gaseosos. La reacción del tetrafluoruro de azufre con flúor produce hexafluoruro de azufre como producto principal y, en menores cantidades, decafluoruro de diazufre.

(a) Escribir la ecuación química correspondiente a la obtención de cada uno de estos productos.

(b) En un recipiente de volumen constante (5,00 L), se colocan 100 torr de tetrafluoruro de azufre y 60 torr de flúor (medidos a 25°C). Cuando la reacción se completa, se observa que todo el flúor fue consumido y que se formaron 0,0135 moles hexafluoruro de azufre. Calcular la presión final total del sistema (a 25°C).

(c) Predecir la geometría molecular en torno al átomo central del tetrafluoruro de azufre y del hexafluoruro de azufre en base al modelo TREPEV.

R: (a) $\text{SF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$; $2 \text{SF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{F}_{10}$ (b) 90 Torr.

Ejercicio 36. El fluoruro de nitrilo es un reactivo gaseoso utilizado como propulsor de cohetes. Su composición es 21,55% de N, 49,23% de O y 29,23% de F, en masa. La densidad del gas a 20°C y 1 atm es 2,7 g L⁻¹. Describir la molécula de fluoruro de nitrilo tan completamente como sea posible, es decir: determinar su fórmula, su estructura de Lewis y su forma molecular basada en la TREPEV.

R: Fórmula empírica = fórmula molecular = NO₂F; pueden escribirse dos estructuras que contribuyen al híbrido de resonancia; trigonal-plana con ángulos de enlace de 120°.

Ejercicio 37. A continuación se listan tres hidrocarburos comunes que tienen cuatro átomos de carbono, junto con sus entalpías de formación molares estándar a 298,15 K:

| Hidrocarburo | Fórmula | ΔH° (f, 298,15 K) (kJ mol ⁻¹) |
|---------------|------------------------------------|--|
| 1,3-butadieno | C ₄ H ₆ (g) | 111,9 |
| 1-buteno | C ₄ H ₈ (g) | 1,2 |
| n-butano | C ₄ H ₁₀ (g) | -124,7 |

(a) Para cada uno de ellos, calcular la entalpía de combustión estándar a 298,15 K por mol de hidrocarburo.

(b) Calcular el valor energético en kJ g⁻¹ para cada uno de estos compuestos.

(c) Para cada hidrocarburo, determinar el porcentaje en masa de hidrógeno.

(d) Proponer una relación entre el contenido de hidrógeno y el valor energético de los hidrocarburos.

Datos: ΔH° (f, H₂O, l, 298,15 K) = -285,8 kJ mol⁻¹, ΔH° (f, CO₂, g, 298,15 K) = -393,5 kJ.

R: (a) -2543,3 kJ mol⁻¹ C₄H₆; -2718,4 kJ mol⁻¹ C₄H₈; -2878,3 kJ mol⁻¹ C₄H₁₀; (b) 47,1 kJ g⁻¹ C₄H₆; 48,5 kJ g⁻¹ C₄H₈; 49,6 kJ g⁻¹ C₄H₁₀; (c) 11,1% de H en C₄H₆; 14,3% de H en C₄H₈; 17,2% de H en C₄H₁₀.

Ejercicio 38.

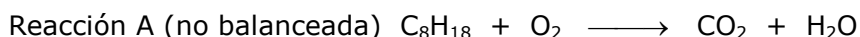
(a) Escribir una ecuación química que represente la reacción de combustión del octano líquido (C₈H₁₈), el principal componente de la nafta.

(b) ¿Cuánta energía se libera por la combustión de 3,785 litros de nafta? Considerar que la nafta es exclusivamente octano, y que la densidad del octano es 0,70 g mL⁻¹.

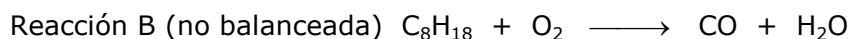
(c) Considerando que la entalpía de combustión estándar del octano es -5471 kJ mol⁻¹, calcular la masa de octano que se necesitaría quemar para producir suficiente calor para aumentar la temperatura del aire contenido en una habitación de 3,658 m x 3,658 m x 2,438 m de 4,44 °C a 25,56 °C en un día de invierno. Considerar que la composición del aire es 79% en N₂ y 21% en O₂, que la presión es 1 atm, que la capacidad calorífica del aire es 1,01 J K⁻¹ g⁻¹, y que la cantidad de calor liberada por la combustión del octano no depende de la temperatura.

R: (b) 1,3 · 10⁵ kJ (c) 22 g.

Ejercicio 39. Como ya señaláramos oportunamente en otros ejercicios, la nafta puede suponerse compuesta exclusivamente por octano, C_8H_{18} . Cuando se queman combustibles de hidrocarburos en presencia de suficiente oxígeno, se forma CO_2 :



Pero cuando el suministro de oxígeno es limitado, se forma el gas venenoso monóxido de carbono, CO.



Cualquier motor de automóvil, no importa el grado de puesta a punto, quema su combustible mediante alguna combinación de estas dos reacciones. Un motor de un automóvil está funcionando en punto muerto en un garaje cerrado con un volumen de aire de $97,5 \text{ m}^3$. Este motor quema el 95% de su combustible mediante la reacción A y el restante mediante la reacción B.

- (a) Balancear las ecuaciones que representan a las reacciones A y B.
 (b) ¿Qué volumen (expresado en L) de octano, $\delta = 0,702 \text{ g mL}^{-1}$, se debe quemar para que el CO alcance una concentración de $2,00 \text{ g m}^{-3}$?
 (c) Si cuando funciona en punto muerto el motor quema combustible a una velocidad de $0,0631 \text{ L min}^{-1}$, ¿cuánto tardará en alcanzar la concentración de CO indicada en (b)?
 (d) ¿Cuánta energía se habrá liberado en forma de calor por efecto de la combustión del octano que reaccionó en (b)? ¿Y cuánta se libera por i) kilogramo de combustible, ii) litro de combustible? Dato: $\Delta H^\circ (\text{comb}, C_8H_{18}) = -5471 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 (e) Suponiendo válida la equivalencia $1,272 \text{ L de nafta } (C_8H_{18}) = 1 \text{ m}^3 \text{ de GNC}$ (suponer que es un gas ideal a $1,2 \text{ atm}$ y $323,15 \text{ K}$), que el GNC es 100% metano, CH_4 , y que éste se consume por combustión completa, calcular la cantidad de CO_2 que producen ambos combustibles.

R: (b) 2,83 L; (c) 44,8 min.

Ejercicio 40. El gas natural es una fuente de energía no renovable formada por una mezcla de gases que se encuentra frecuentemente en yacimientos de petróleo o en depósitos de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento del que se saca, está compuesto principalmente por metano.

Se enciende una estufa vieja para calefaccionar una habitación con gas natural (93,0% metano, 5,5% etano y 1,5% propano). Cuando la combustión es completa, se genera CO_2 (g), pero cuando la combustión ocurre con un suministro de O_2 limitado, se genera el gas venenoso monóxido de carbono.

- (a) Escribir las ecuaciones (balanceadas) que representan las reacciones de combustión completa e incompleta de cada uno de los gases.
 (b) Calcular el mínimo volumen de gas natural (medido a 1 atm y $20 \text{ }^\circ\text{C}$) necesario para elevar la temperatura de una habitación de 25 m^3 en un día de invierno, desde $5 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La capacidad calorífica del aire en la habitación es $29,19 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.
 $\Delta H^\circ (\text{comb}, \text{metano}) = -890,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H^\circ (\text{comb}, \text{etano}) = -1560,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H^\circ (\text{comb}, \text{propano}) = -2219,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
 (c) Decidir si la concentración de monóxido de carbono alcanzará valores tóxicos ($0,87 \text{ g m}^{-3}$) dentro de la habitación si durante la combustión de 1 m^3 de gas natural el 2,0% del combustible se quema con deficiencia de oxígeno (considerar que esto ocurre a 1 atm de presión y a 20°C).

R: (a) $CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O$; $CH_4 + 3/2 O_2 \longrightarrow CO + 2 H_2O$
 $C_2H_6 + 7/2 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$; $C_2H_6 + 5/2 O_2 \longrightarrow 2 CO + 3 H_2O$
 $C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$; $C_3H_8 + 7/2 O_2 \longrightarrow 3 CO + 4 H_2O$
 (b) 12,1 L. (c) Sí, la concentración de CO alcanza $1,0 \text{ g m}^{-3}$.

Ejercicio 41. Parte del butano, $C_4H_{10}(g)$ contenido en un recipiente para gases de 200,0 L a $26,0^\circ C$ se extrae y se quema a presión atmosférica en un exceso de aire. La presión inicial del recipiente era de 2,35 atm y luego de la extracción del butano, aquella se redujo a 1,10 atm. El calor liberado por la combustión se utilizó para elevar la temperatura de 132,5 L de agua desde $26,0$ hasta $62,2^\circ C$. Considerar que para aumentar la temperatura del agua líquida en $1^\circ C$ en el intervalo de temperaturas considerado en este ejercicio es necesario entregar 4,184 J de energía por gramo de agua (esto equivale a suponer que la capacidad calorífica del agua es $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ C^{-1}$ entre $26,0$ y $62,2^\circ C$) y que los productos de la combustión del butano fueron exclusivamente $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. Determinar cuál fue el porcentaje del calor producido que fue absorbido por el agua (es decir, determinar el rendimiento o eficiencia de este calentador de agua).

Datos: ΔH° (comb, C_4H_{10} , g, 298,15 K) = $-2877,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH° (f, CO_2 , g, 298,15 K) = $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH° (f, C_4H_{10} , g, 298,15 K) = $-125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH° (f, H_2O , l, 298,15 K) = $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

R: 69,1% de eficiencia.

Ejercicio 42. Una estudiante está interesada en entender las reacciones que ocurren al encender un fósforo y busca información en un libro de química, donde figura que el producto formado es P_4O_{10} .

(a) Escribir la ecuación química que representa a la reacción de formación de P_4O_{10} , suponiendo que se forma a partir de la oxidación de fósforo blanco: P_4 (s) con el oxígeno del aire.

(b) La entalpía de esta reacción de combustión es -2940 kJ por mol de P_4O_{10} formado. Si se enciende un fósforo y con la energía de la llama generada se calienta una chapita de cobre de 2,55 g, se verifica que la temperatura alcanzada por el cobre es $195^\circ C$. Suponiendo que toda la energía proviene de la reacción representada en el ítem **a**, estimar la masa de fósforo que debería haberse quemado.

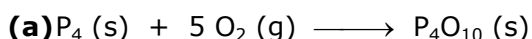
Dato: La capacidad calorífica del cobre es $0,20 \text{ J/g }^\circ C$.

(c) Si bien la energía necesaria para activar el proceso proviene de la oxidación del P_4 , es importante hacer notar que en los fósforos "de seguridad" el elemento fósforo no está en la cabeza del fósforo, sino en las bandas generalmente ubicadas en la parte externa de la caja. La energía liberada proviene fundamentalmente de la combustión de azufre con oxígeno generado por descomposición de clorato de potasio, ambos compuestos presentes en la "cabeza" del fósforo. Escribir las ecuaciones químicas que simbolizan este proceso (considera que el único óxido de azufre formado es SO_3).

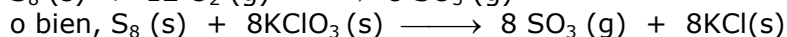
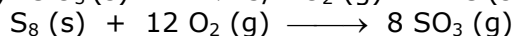
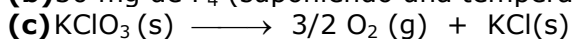
(d) Pequeñas partículas de SiO_2 presentes tanto en estas bandas laterales como en el fósforo, generan un aumento de temperatura por fricción. A partir de este aumento de temperatura, parte del fósforo pasa al estado vapor y se produce su ignición. Utilizando los datos provistos en el ítem **b** y considerando que toda la energía proviene de la reacción de oxidación del azufre, calcular la masa de una "cabeza" de fósforo suponiendo que está compuesta por un 5 % en peso de partículas de SiO_2 , un 5 % en peso de impurezas inertes, azufre y clorato de potasio (estos últimos, en proporción estequiométrica para generar el producto de la combustión: SO_3).

Dato: la entalpía de esta reacción de combustión es -396 kJ por mol de SO_3 formado.

R:



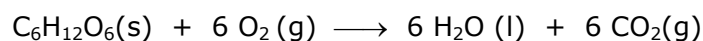
(b) 30 mg de P_4 (suponiendo una temperatura ambiente inicial de $20^\circ C$).



(d) Masa total: 51,6 mg (9,6 mg de azufre, 36,8 mg de clorato de potasio, 2,6 mg de SiO_2 y 2,6 mg de impurezas).

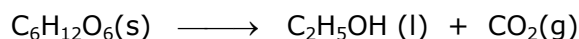
Ejercicio 43. La respiración celular es un conjunto de reacciones metabólicas que convierte la energía almacenada en las moléculas de alimento en energía útil para los procesos biológicos que mantienen la vida. Aunque la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) no sea la única molécula orgánica oxidada

por las células, la reacción global del proceso respiratorio puede ser simplificada mediante la siguiente ecuación:



- (a) Calcular la entalpía del proceso respiratorio a 298,15K.
 (b) ¿Cuánta energía se obtendrá a partir de 10 g de glucosa?
 (c) ¿Se obtiene más energía al metabolizar 1 g de glucosa o 1 g de azúcar de mesa, conformada por sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

Muchos microorganismos obtienen su energía a partir de hidratos de carbono como la glucosa, pero a partir de un proceso llamado "fermentación" que ocurre en ausencia de oxígeno. La reacción global del proceso de fermentación (**iSin balancear!**) es:



- (d) Balancear la ecuación que representa la reacción de fermentación de la glucosa.
 (e) Calcular la cantidad de etanol que se generará a partir de 1 kg de glucosa.
 (f) Calcular cuánta energía se obtiene por fermentación de 1 kg de glucosa.
 (g) ¿Cuál de los dos procesos (respiración - fermentación) es más eficiente en cuanto a la obtención de energía?

Datos:

ΔH° (f, CO_2 , g, 298,15 K) = -393,5 kJ mol⁻¹; ΔH° (f, H_2O , l, 298,15 K) = -285,8 kJ mol⁻¹; ΔH° ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, s, 298,15 K) = -1261,0 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, g, 298,15 K) = -5643 kJ mol⁻¹; ΔH° (comb $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, l, 298,15 K) = -1367 kJ mol⁻¹.

R: (a) -2814,8 kJ mol⁻¹ de glucosa; (b) 156,4 kJ; (c) Se obtiene más energía por gramo de sacarosa; (d) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$; (e) 511,1 g de etanol; (f) 449 kJ; (g) La respiración aeróbica es más eficiente.