

## TEMA Nº 4. CUESTIONES Y EJERCICIOS RESUELTOS DE TERMOQUÍMICA

**1.- ¿Podrías explicar el porqué de la Termodinámica?**

**Contestación:**

Las reacciones químicas siempre van *asociadas* a una *emisión* o a una *absorción* de **ENERGÍA**.

La Termodinámica tiene como *objetivo* el estudio del *balance energético* asociado a *toda reacción química* así como el estudio del *destino* de la energía implicada en la reacción química.

La Termodinámica considera que una reacción química constituye un **“Sistema”** y el resto del Universo constituye los **“alrededores”** del **Sistema**. La forma de *interactuar* el **Sistema** con sus **Alrededores** también es objeto de la Termodinámica.

El **Sistema**:

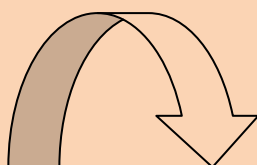
La reacción de combustión del Butano:

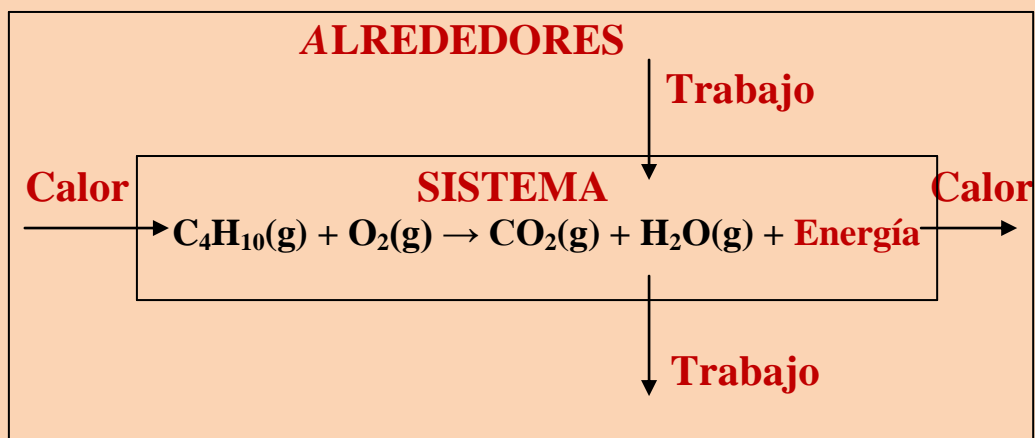


Los **Alrededores**:

Todo lo que rodea a la reacción química (el resto del Universo).

El Sistema puede liberar energía y transmitirla a los Alrededores o bien quedarse con ella. Se produce un *intercambio de energía* entre el Sistema y los Alrededores que se manifiesta como *trabajo* o *calor*.





**2.-** La Termodinámica en su desarrollo utiliza magnitudes conocidas como Función de Estado. De entre las magnitudes: Energía Interna (U), La Entalpía (H), La Entropía (s), Temperatura (T), Trabajo (W) establece aquellas que se consideran Funciones de Estado.

**Solución:**

*Sabiendo que Función de Estado es toda magnitud macroscópica que caracteriza el estado de un Sistema en equilibrio en donde solo depende del estado inicial y del final y no depende de la forma en que el Sistema llega a dicho estado o de cómo ocurrió el suceso.*

Serán magnitudes Función de Estado todas las mencionadas *excepto el Trabajo.*

El trabajo no es funciones de estado, ya que su valor depende del tipo de transformación que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final.

**3.-** Cuando sobre un sistema se ejerce una presión exterior se produce una variación de volumen. El valor de este trabajo lo podemos conocer por la ecuación:  $W = P \cdot \Delta V$ . Según esta ecuación las unidades del trabajo se expresan en  $\text{Atm} \cdot \text{L}$ . Antes de introducirnos en la Termodinámica la unidad de trabajo en el Sistema Internacional se conocía como Julio. ¿Quiere esto decir que en mecánica la unidad del trabajo es el Julio y en Termodinámica es  $\text{Atm} \cdot \text{L}$ ? Explica el porqué de estos dos tipos de unidades.

**Resolución:**

Entre Atm . L y el Julio existe una equivalencia. Recurriremos a la ecuación de dimensiones del Trabajo:

$$[W] = [P] \cdot [V] \quad (1)$$

$$[V] = L^3 = m^3$$

$$[P] = \frac{[F]}{[S]} \quad (2)$$

$$[S] = m^2$$

$$[F] = [M] [a] \quad (3)$$

$$[M] = Kg$$

$$[a] = \frac{[Vel.]}{[T]} \quad (4)$$

$$[Vel.] = \frac{[L]}{[T]} = \frac{m}{s} \text{ llevamos [Vel.] a la ecuación (4)}$$

$$[a] = \frac{M/s}{s} = m \cdot s^{-2} \text{ nos vamos a la ecuación (3)}$$

$$[F] = Kg \cdot m \cdot s^{-2} \text{ nos vamos a la ecuación (2)}$$

$$[P] = \frac{Kg \cdot m \cdot s^{-2}}{m^2} \text{ nos vamos a la ecuación (1)}$$

$$[W] = \frac{\text{Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 = \text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

Reorganizamos la última unidad:

$$[W] = \text{Kg} \cdot \text{m/s}^2 \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ Kg} \cdot \text{m/s}^2 = 1 \text{ N}$$

$$[W] = \text{N} \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ Julio}$$

La conclusión: el producto de  $P \cdot \Delta V$  se trata de una unidad de Trabajo y con sus equivalencias con las unidades del Trabajo.

Volvemos a la ecuación (1):

$$W = P \cdot L = P \cdot \text{m}^3$$

$$1 \text{ Atm} = 101300 \text{ N/m}^2$$

$$1\text{L} = 1000 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = 101300 \text{ N/m}^2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 101,325 \text{ J}$$

4.- Halla la variación de energía interna de un gas que:

- Absorbe 300 J de calor y hace un trabajo de 200 J
- Desprende 300 J de calor y hace un trabajo de 0,15 Kj

**Resolución:**

$$0,15 \text{ Kj} = 150 \text{ J}$$

a) Hagamos un esquema del proceso:



El *Sistema recibe calor* que consideraremos **POSITIVO** según criterio de signos de la I.U.A.C.  
El *Sistema Realiza* un trabajo que consideraremos **NEGATIVO**.

Por tanto: 
$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 300 \text{ J} + (- 200 \text{ J}) = 100 \text{ J}$$

El Sistema incrementa su Energía Interna en 100 J

b) Gráficamente:



El Sistema libera 300 J de calor y realiza un trabajo de 0,15 Kj:

$$\Delta U = Q + W$$

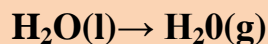
$$\Delta U = -300 \text{ J} + (-150 \text{ J}) = -450 \text{ J}$$

El Sistema pierde (disminuye) 450 J de su Energía Interna

**5.-** Al vaporizarse 1 mol de agua líquida a temperatura de ebullición y a presión constante de 1 atm el sistema realiza trabajo sobre la atmósfera que le rodea, a causa de una variación de volumen que tiene lugar cuando el agua pasa de líquido a vapor. Calcular el trabajo realizado.

**Resolución:**

La transformación química que tiene lugar es:



En Termodinámica el trabajo realizado viene dado por la ecuación:

$$W = P \cdot \Delta V \quad (1)$$

Si estamos en un medio en donde existen sustancias en estado gas, la ecuación anterior la podemos transformar puesto que sabemos que en estado gas se cumple la Ecuación General de los Gases Perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

La ecuación (1) pasaría a ser:

$$W = P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T \rightarrow W = \Delta n \cdot R \cdot T$$

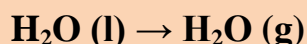
En donde:

$$\Delta n = \sum \text{moles productos (g)} - \sum \text{moles reactivos (g)}$$

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

T = temperatura del proceso

Volvemos a la reacción de transformación del agua líquida a agua gas (cambio de estado):



Cuando 1 mol de agua líquida se transforma en agua gas también obtenemos 1 mol de dicho gas.

La temperatura de ebullición del agua líquida es de 100°C.

Podemos aplicar la ecuación:

$$W = \Delta n \cdot R \cdot T$$

$\Delta n = \text{moles productos en estado gas} - \text{moles reactivos en estado gas} =$

$$= 1 - 0 = 1 \text{ mol}$$

$$T = 273 + ^\circ\text{C} = 273 + 100 = 373 \text{ K}$$

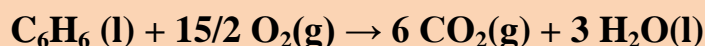
Luego:

El trabajo realizado para que se produzca el cambio de estado lo hizo el Sistema lo cual implica que termodinámicamente dicho trabajo es negativo:

$$W = - 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol.K} \cdot 373 \text{ K} = \\ = - 3099,63 \text{ J} = - 3,09 \text{ KJ}$$

**6.-** Calcular el trabajo que se realiza cuando el benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) entra en combustión a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Reacción de combustión:

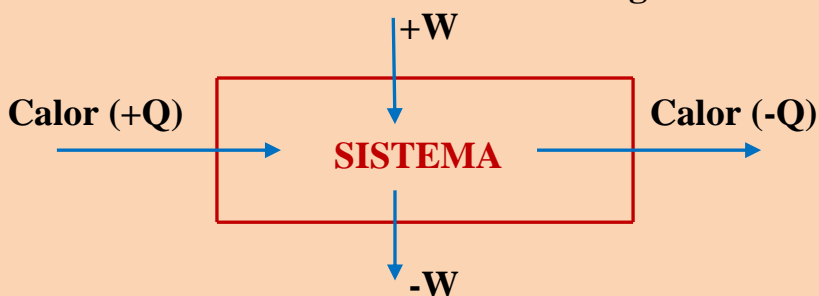


DATOS:  $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$

**Resolución:**

Para que el benceno entre en combustión hay que proporcionar al Sistema calor para alcanzar la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Con el calor aportado al Sistema puede realizar el trabajo que será negativo.

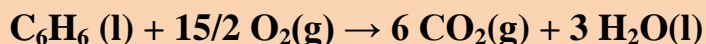
En Termodinámica existe un criterio de signos:



Si el *Sistema recibe* calor, este se considera **POSITIVO**. Si el *Sistema cede* calor se considera **NEGATIVO**.

Si se *realiza trabajo sobre el Sistema* éste es **POSITIVO**. Si el *trabajo lo realiza el Sistema* se considera **NEGATIVO**.

Volvemos a la reacción inicial:



$$\Delta n = 6 - 15/2 = -1,5 \text{ moles}$$

El trabajo lo realiza el Sistema  $\rightarrow W < 0$

$$W = - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$W = - [(- 1,25 \text{ moles} \cdot 8,31 \text{ J/mol.K} \cdot (273 + 25) \text{ K}]$$

$$W = 3714,57 \text{ J} = 3,71 \text{ Kj}$$

**7.-** Responde si es cierto o falso: Un sistema con paredes adiabáticas (es decir, que no permiten la transferencia de calor con los alrededores) no puede realizar trabajo.

**Resolución:**

**Falso.**

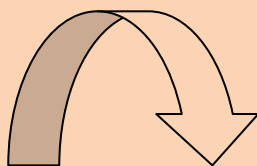
Un sistema cerrado con paredes adiabáticas (no existe transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores) puede realizar trabajo a expensas de su energía interna llevando consigo una disminución de ésta.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q + W$$

Si no existe aporte de calor desde el exterior,  $Q = 0$ , entonces  $W = \Delta U$ .

El **trabajo realizado** es igual a la **variación de la energía interna** (U) del Sistema.





**8.- ¿De qué tipo de energías se constituye la Energía Interna del Sistema?**

**Resolución:**

Nuestro Sistema está constituido por una reacción química. La reacción química está constituida por *materia* aportada por los reactivos y productos de reacción. Los reactivos y productos de reacción son sustancias químicas.

Según lo dicho la Energía Interna del Sistema se constituye por:

- a) El estado de agregación de la materia (Sólidos, líquidos y gases)
- b) De las energías de enlace existente en los componentes químicos de la reacción. Las energías de enlace son elevadas en estado sólido, algo menos en el estado líquido y en estado gas las energías de enlace son muy débiles.
- c) De la Energía cinética que tienen las moléculas gaseosas (se mueven a muchísima velocidad en el recipiente que las contiene.
- d) De las energías de vibración de los iones dentro de un entramado cristalino.
- e) De las energías de vibración de las moléculas que constituyen un cristal covalente.
- f) Dentro de los átomos, que constituyen reactivos y productos, las energías nucleares

**9.- Responde si es cierto o falso: El trabajo de expansión de un gas, a presión constante, es siempre negativo.**

**Resolución:**

**Verdadero**

Cuando un gas se expande su volumen aumenta,  $V_2 > V_1$ , y por tanto se cumple:

$$W = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

El trabajo es realizado por el Sistema y por ello debe ser negativo según criterios de signos.

**10.-** Calcular el trabajo desarrollado por un gas encerrado en un cilindro cuando experimenta una expansión de  $50 \text{ cm}^3$  sometido a la presión constante de 5 atm.

**Resolución:**

Todo trabajo de *expansión es negativo*.

Como se produce una expansión (aumento de volumen) se cumple que:

$$\Delta V = V_f - V_o > 0$$

Aplicando la fórmula:

$$W = - P \cdot \Delta V$$

$$\Delta V = 50 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} = 0,050 \text{ L}$$

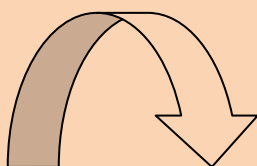
$$W = - 5 \text{ atm} \cdot 0,050 \text{ L} = - 0,25 \text{ atm} \cdot \text{L} =$$

$$= - 0,25 \text{ atm} / \text{L} \cdot \frac{1,013 \cdot 10^2 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = - 25,32 \text{ J}$$

**11.-** Para un sistema cerrado, relaciona cada tipo de proceso con la condición que cumple:

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| 1. P constante | a. $\Delta U=0$ |
| 2. V constante | b. $Q=\Delta H$ |
| 3. $W=0$       | c. $Q=\Delta U$ |
| 4. $Q=0$       | d. $W=\Delta U$ |

**Resolución:**



Antes de responder a la cuestión es interesante que hagamos unas consideraciones:

- a) En un proceso a presión constante o isobárico, se define una nueva magnitud de estado, la entalpía (H) que cumple la ecuación:

$$H = U + P \cdot V$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1)$$

Por tanto, teniendo en cuenta el primer principio de la termodinámica y la definición de trabajo:

$$\Delta U = Q + W \quad (2)$$

Llevamos la ecuación (2) a la (1):

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \rightarrow \Delta H = Q + W + P\Delta V \quad (3)$$

$$W = -P\Delta V \quad (4)$$

Llevamos la ecuación (4) a la (3):

$$\Delta H = Q + (-P \Delta V) + P\Delta V = Q + (-\cancel{P\Delta V}) + \cancel{P\Delta V} = Q$$

$$\Delta H = Q$$

A **presión constante** el **calor de reacción** es equivalente a la **Entalpía**.

En un proceso a **volumen constante** o isocórico:

$$W = -P\Delta V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 ; V_2 = V_1 \rightarrow \Delta V = 0 \rightarrow W = P \cdot 0 = 0$$

$$W = 0$$

Si nos vamos al 1º principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q + W ; W = 0 \rightarrow \Delta U = Q$$

A volumen constante el calor de reacción equivale a la variación de la Energía Interna.

Si no existe intercambio de calor  $\rightarrow Q = 0$ .

Luego:

$$\Delta U = Q + W \rightarrow \Delta U = 0 + W \rightarrow \Delta U = W$$

La variación de energía interna equivale al trabajo desarrollado.

Ya podemos contestar a la cuestión:

$$P = \text{const.} \rightarrow \Delta H = Q$$

$$V = \text{const.} \rightarrow \Delta U = Q$$

$$W = 0 \rightarrow \Delta U = Q$$

$$Q = 0 \rightarrow \Delta U = W$$

**12.-** Cuando un sistema formado por un gas ideal sufre un proceso isotérmico, ¿cuál de las siguientes condiciones se cumple?

- a.  $\Delta H > 0$
- b.  $\Delta U > 0$
- c.  $\Delta U = 0$
- d.  $\Delta H < 0$

**Resolución:**

Podemos establecer que:

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T \quad (1)$$

En donde  $C_V$  = Capacidad calorífica a  $V = \text{Const.}$

Si trabajamos a  $T = \text{Const} \rightarrow \Delta T = T_2 - T_1$  ;  $T_2 = T_1 \rightarrow \Delta T = 0$

Si con estas condiciones nos vamos a la ecuación (1):

$$\Delta U = n C_v \cdot 0 = 0$$

A  $T = \text{const.} \rightarrow \Delta U = 0$

El apartado correcto es el *c*).

**13.-** Calcula el calor intercambiado por 10 moles de oxígeno a presión constante de 1 atm, cuando su temperatura varía de 0 °C a 100 °C.  
Dato: Capacidad calorífica molar del oxígeno,  $c_p = 8,60$  cal/mol grado.

**Resolución:**

A presión constante se cumple que el calor puesto en juego es igual a la entalpía de reacción ( $Q_p = \Delta H$ ). La variación de entalpía para un sistema gas ideal puede calcularse en función de la capacidad calorífica del sistema a presión constante.

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = 10 \text{ mol} \cdot 8,60 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C} (373 - 273)^\circ\text{C} \\ &= 8600 \text{ cal} \end{aligned}$$

**14.-** Calcular el trabajo de expansión realizado por un gas a presión constante de 1 atm cuando su volumen varía de 10 a 20 L.

**Resolución:**

Al ser un trabajo de expansión de un gas se considera negativo y se puede calcular por la ecuación:

$$W = -P\Delta V$$

$$W = -1 \text{ atm} \cdot (20 - 10)\text{L} = -10 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

$$1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 101,3 \text{ J}$$

$$W = -10 \cdot 101,3 \text{ J} = -1013 \text{ J}$$

**15.-** Para un proceso cíclico, ¿cuál de las siguientes condiciones es correcta?

- a.  $Q=0$
- b.  $Q=W$
- c.  $W=0$
- d.  $\Delta U=0$

**Resolución:**

En un proceso cíclico el Sistema vuelve a su estado inicial. La vuelta al estado inicial implica que:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Al ser cíclico  $U_2 = U_1 \rightarrow \Delta U = 0$

El Primer Principio de Termodinámica nos dice:

$$\Delta U = Q + (-W) \quad \text{Si el trabajo lo realiza el}$$

Sistema

Como  $\Delta U = 0 \rightarrow 0 = Q + (-W) \rightarrow Q = W$

Respuesta:

Los apartados **b) y c)**

**16.-** ¿Cuál de las siguientes condiciones debe cumplirse para que una reacción química sea exotérmica?

- a.  $\Delta H=0$
- b.  $\Delta H>0$
- c.  $\Delta U<0$

**Resolución:**

Las condiciones establecidas no llevan consigo que una reacción química sea exotérmica.

Una reacción exotérmica es aquella que implica liberación de energía.  
Si la reacción se produce a presión contante:

$$\Delta H = Q \text{ (calor de reacción) (1)}$$

Según el criterio de signos de la si el Sistema desprende calor  $\rightarrow Q < 0$

La ecuación (1) pasa a ser:

$$\Delta H < 0$$

**17.-** Al vaporizarse 1 mol de agua líquida, a la temperatura de ebullición (100°C) y a la presión constante de 1 atm, se absorben 9,7 Kcal. El Sistema realiza trabajo sobre la atmósfera que le rodea, a causa de la variación de volumen que tiene lugar cuando el agua pasa de estado líquido a vapor. Calcula:

- El trabajo realizado por i mol de agua líquida, sabiendo que su volumen a 373 K es 0,019 litros.
  - El valor de  $\Delta H$
  - El valor de  $\Delta U$
- DATO: 1 atm = 1,013 . 10<sup>5</sup> Pa

**Resolución:**

- El volumen que ocupa 1 mol de gas en condiciones normales es de 22,4 L.

*1 mol vapor de agua / 22,4 L*

Ecuación General de los Gases Perfectos:

$$\frac{P_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} \quad (1)$$

CONDICIONES INICIALES

$$\begin{aligned} P_o &= 1 \text{ atm} \\ V_o &= 22,4 \text{ L (C.N.)} \\ T_o &= 0^\circ\text{C} = 273 + 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K} \end{aligned}$$

CONDICIONES FINALES

$$\begin{aligned} P_1 &= 1 \text{ atm} \\ V_1 &= ? \\ T_1 &= 273 + 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K} \end{aligned}$$

Nos vamos a la ecuación (1):

$$\frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ L}}{273 \text{ K}} = \frac{1 \text{ atm} \cdot V_1}{373 \text{ K}}$$
$$V_1 = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ L} \cdot 373 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 273 \text{ K}} = 30,62 \text{ L}$$

El trabajo lo realiza el Sistema  $\rightarrow W < 0$

Sabemos que:

$$W = - P \cdot \Delta V \quad (2)$$

$$\Delta V = V_1 - V_0 = 30,624 \text{ L} - 0,019 \text{ L} = 30,605 \text{ L}$$

Nos vamos a (2):

$$W = - 1 \text{ atm} \cdot 30,605 \text{ L} = - 30,605 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

$$-30,605 \text{ atm} \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} = - 31 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$W = - 31 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot \text{L} = - 31 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot \text{L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = - 3100 \text{ J}$$
$$= - 3,1 \text{ Kj}$$

b) A presión constante  $\rightarrow \Delta H = Q_{\text{reacción}}$

$$\Delta H = 9,7 \text{ Kcal} = 9,7 \text{ Kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ Kj}}{1 \text{ Kcal}} = 40,6 \text{ Kj}$$



c) Recordemos que:

$$\Delta U = \Delta H + P \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H + (- W) = 40,6 \text{ Kj} + (-3,1 \text{ Kj}) = 37,5 \text{ Kj}$$

**18.-** Dada la reacción,  $2 \text{HCl (aq)} + \text{Sn (s)} = \text{SnCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{calor}$ , que se produce a presión y temperatura constantes, indica:

- El signo de la variación de entalpía,
- El signo de la variación de entropía y
- El signo de la variación de energía libre

**Resolución:**

**Aclaraciones:**

- Cuando una reacción desprende energía  $\Delta H < 0$
- Cuando aumenta el desorden de un Sistema (de líquido a gas, por ejemplo) aumenta el desorden
- La Energía Libre cumple la ecuación :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

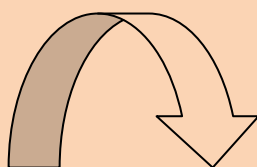
Dependiendo de los valores  $\Delta H$ , T e  $\Delta S$  así será el signo de  $\Delta G$

**Respuestas:**

- $\Delta H < 0$
- Pasamos de estado sólido (ordenado) a un componente gaseoso (desordenado):

$$\Delta S > 0$$

c)  $\Delta G = (-) - T (+) = (-) - (+) = (-) \rightarrow \Delta G < 0$



**19.-** Para la reacción,  $C$  (grafito) +  $H_2O$  (g) =  $H_2$  (g) +  $CO_2$  (g), la variación de entalpía es de 31,39 Kcal a 300 K. ¿Cuál será el valor de  $\Delta U$ ? Nota: tomar como 2cal(mol K)-1 el valor de la constante R de los gases.

- a. 30.79 Kcal
- b. 31.39 Kcal
- c. 31.99 Kcal
- d. 31.365 Kcal

**Resolución:**

Sabemos que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$\Delta n = n^\circ$  moles de compuestos en estado gas –  $n^\circ$  moles de reactivos en estado gas =  $2 - 1 = 1 \text{ mol}$

$$\Delta H = 31,39 \text{ Kcal}$$

$$R = 2 \text{ cal / mol} \cdot \text{K} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = 31,39 \text{ Kcal} - 1 \text{ mol} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal/(mol.K)} \cdot 300 \text{ K}$$

$$\Delta U = 31,39 \text{ Kcal} - 600 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal} = 30,79 \text{ Kcal}$$

Respuesta apartado **a)**

**20.-** Relaciona cada ecuación química con el tipo de proceso que representa:

- 1.  $H_2O$  (l) =  $H_2O$  (g) a. Formación de agua.
- 2.  $C$  (graf) +  $O_2$  =  $CO_2$  (g) b. Combustión del carbono diamante.
- 3.  $H_2$  (g) +  $1/2 O_2$  (g) =  $H_2O$  (l) c. Formación de dióxido de carbono.
- 4.  $C$  (dia) +  $1/2 O_2$  (g) =  $CO$  (g) d. Vaporización del agua líquida.

**Resolución:**

- a) Vaporización del agua
- b) Formación del Dióxido de Carbono
- c) Formación de agua
- d) Formación del Monóxido de Carbono

**21.-** Responde si es verdadero o falso: Todo proceso exotérmico es espontáneo.

**Resolución:**

**Falso**

La única función de estado que nos permite afirmar o negar la existencia de un proceso espontáneo es la llamada **Energía de Gibbs**, o **Energía Libre**, que a su vez depende de tres funciones de estado:

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T$$

Para que un proceso sea espontáneo se debe cumplir que  $\Delta G < 0$

**22.-** ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a. La entropía del universo no varía.
- b. La energía interna de un sistema siempre aumenta.
- c. La entropía de un sistema siempre aumenta.
- d. Un cambio de estado físico comporta una variación de entropía.

**Resolución:**

Realicemos las siguientes puntualizaciones:

1.- Como el universo es un sistema aislado, cuando en el universo se produce una transformación cualquiera AB irreversible el calor intercambiado es cero, por lo que: Es decir, la entropía del universo siempre crece para cualquier transformación irreversible que se produzca.

2.- La Energía Interna de un Sistema cumple la ecuación:

$$\Delta U = Q + W$$

Luego la Energía Interna puede variar en función de la relación existente entre el Calor (aportado o cedido por el Sistema) y del trabajo (realizado por el Sistema o contra el sistema)

En un proceso irreversible  $\Delta S$  es siempre positiva para el sistema y sus alrededores. En un sistema aislado que experimenta un cambio la Entropía siempre se incrementa.

En un proceso reversible la entropía del sistema aislado permanece constante.

Las afirmaciones correctas son la *c)* y *d)*.

**23.-** ¿Cuánto calor hace falta para elevar la temperatura de 10,5 g de agua desde 21°C hasta 37°C? Supón que en ese intervalo de temperatura el calor específico del agua es constante y que vale 4,18 J . g<sup>-1</sup> . °C<sup>-1</sup>

**Resolución:**

El calor que debemos suministrar viene dado por la ecuación:

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta t = m \cdot C_e \cdot (t_f - t_o)$$

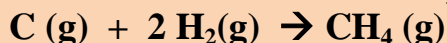
Aplicando los datos dados tenemos:

$$Q = 10,5 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1} / (37 - 21) \text{°C} = 702,24 \text{ J}$$

**24.-** Utilizando los datos de la siguiente tabla:

Entalpía estándar de sublimación del C(s) .....	717 KJ/mol
Entalpía estándar de formación del CH <sub>4</sub> (g).....	-75 KJ/mol
Energía media de enlace H-H.....	436 KJ/mol

a) Obtener el valor de la variación de entalpía de la reacción:



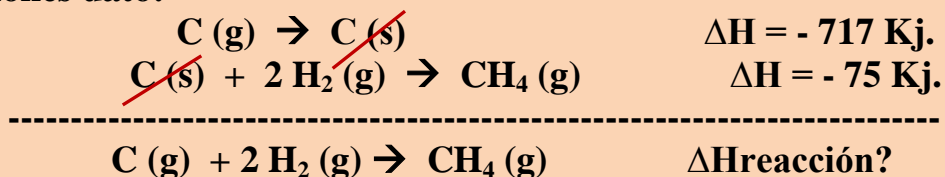
y justificar si es exotérmica o endotérmica.

b) Estimar el valor de la energía de enlace media de enlace C-H.

**Resolución:**

a) Reacción problema:  $\text{C (g)} + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) \quad \Delta H_r = ?$

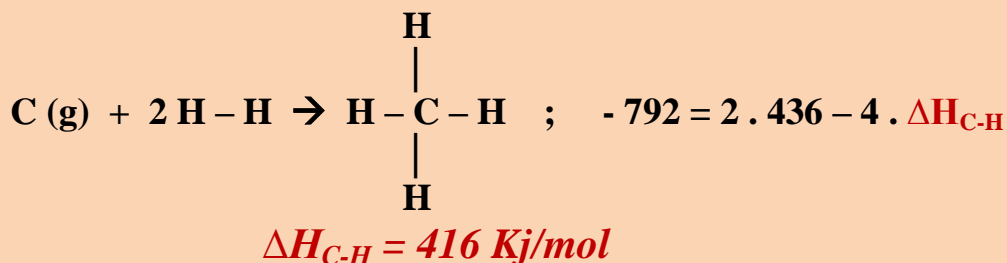
Reacciones dato:



$$\Delta H_r = - 717 + ( - 75 ) = - 792 \text{ Kj.}$$

al ser  $\Delta H < 0$  la reacción será *exotérmica*.

$$b) \Delta H_{\text{reacción}} = \sum (\text{energía enlaces rotos}) - \sum (\text{energía enlaces formados})$$



**25.-** Uno de los alimentos más consumidos es la sacarosa  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Cuando reacciona con el oxígeno se transforma en dióxido de carbono y agua desprendiendo 348,9 Kj/mol, a la presión de una atmósfera. El torrente sanguíneo absorbe, por término medio, 26 moles de  $\text{O}_2$  en 24 horas. Con esta cantidad de oxígeno: a) ¿ Cuántos gramos de sacarosa se pueden quemar al día? B) ¿ Cuántos Kj se producirán en la combustión?.

**Resolución:**

a) Reacción de combustión de la sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ):



$$\text{Mm } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 342 \text{ u} \rightarrow 342 \text{ g /mol.}$$

*1 mol sacarosa / 12 moles  $\text{O}_2$*

$$26 \text{ moles } \text{O}_2 \cdot \frac{342 \text{ g } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{12 \text{ moles } \text{O}_2} = 741 \text{ g } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

b) *1 mol sacarosa / - 348,9 Kj ; 342 g sacarosa / - 348,9 Kj.*

*- 348,9 Kj*

*741 g sacarosa ..... = - 755,95 Kj ( se liberan)*

*342 g sacarosa*

**26.-** La entalpía estándar de formación del tolueno [ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> ] es 11,95 Kcal/mol y las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono (g) y del agua (l) son respectivamente -94,05 Kcal/mol y -68,32 Kcal/mol. Calcule:

a) La entalpía de combustión del tolueno.

b) ¿ Cuántas calorías se desprenden en la combustión completa de 23,00 gramos de tolueno?.

**Resolución:**

a)  $\Delta H^{\circ}f$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CH<sub>3</sub> = 11,95 Kcal /mol.

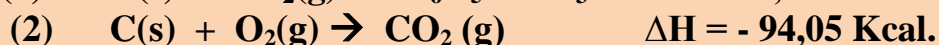
$\Delta H^{\circ}f$  CO<sub>2</sub> (g) = - 94,05 Kcal/mol.

$\Delta H^{\circ}f$  H<sub>2</sub>O (l) = - 68,32 Kcal/mol.

Reacción problema:



Reacciones dato:



Le damos la vuelta a (1) y multiplicamos por 4 la (3) y por 7 la (2):



$$\Delta H_{comb.} = - 11,95 + 7 \cdot (- 94,05) + 4 \cdot (- 68,32) = - 943,58 \text{ Kcal}$$

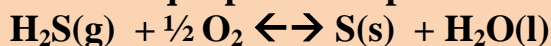
b) Mm C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – CH<sub>3</sub> = 92 u → **92 g/mol**

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3 &/ - 943,58 \text{ Kcal.} \\ 92 \text{ g C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3 &/ - 943,58 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$- 943,58 \text{ Kcal}$$

$$23,00 \text{ g C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3 \cdot \frac{\dots\dots\dots}{92 \text{ g C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3} = - 235,9 \text{ Kcal. (se liberan)}$$

**27.-** El sulfuro de hidrógeno, presente en ciertos casos en el gas natural, puede transformarse en azufre según una serie de transformaciones que pueden expresarse en la siguiente reacción:



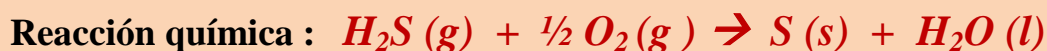
Las entalpías de formación del sulfuro de hidrógeno (gas) y del agua (l) son  $\Delta H^{\circ}f = -5,3$  y  $\Delta H = -68,4$  Kcal/mol, respectivamente. Calcula:

- a) La entalpía de la reacción anterior.
- b) El calor desprendido por tonelada de azufre producido.

Datos: Masa atómica del azufre = 32 u.

**Resolución:**

- a)  $\Delta H^{\circ}f \text{ H}_2\text{S} = - 5,3$  Kcal/mol  
 $\Delta H^{\circ}f \text{ H}_2\text{O} = - 68,4$  Kcal / mol.



$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} \text{reacción} &= \sum \Delta H^{\circ}f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ}f \text{ reactivos} = \\ &= [1 \text{ mol} \cdot (-68,4 \text{ Kcal/mol})] - [1 \text{ mol} \cdot (-5,3 \text{ Kcal/mol})] = - 63,1 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

b)Según reacción:

$$1 \text{ mol S} / - 63,1 \text{ Kcal} \quad ; \quad 32 \text{ g S} / - 63,1 \text{ Kcal}$$

$$- 63,1 \text{ Kcal}$$

$$10^6 \text{ g S} \cdot \frac{\dots\dots\dots}{32 \text{ g S}} = - 1,97 \cdot 10^6 \text{ Kcal. (se desprenden)}$$

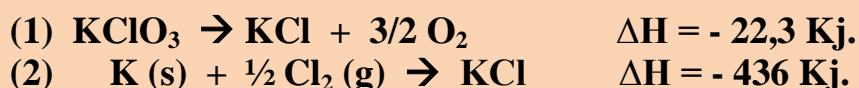
**28.-** La reacción de descomposición del clorato potásico ( también llamado trioxoclorato (v) de potasio) para dar cloruro de potasio y oxígeno tiene una entalpía estándar de  $-22,3 \text{ KJ}$  por mol de clorato potásico. Conociendo también la entalpía estándar de formación del cloruro de potasio, que es  $\Delta H^{\circ}f = -436 \text{ KJ/mol}$ , calcule la entalpía de formación del clorato de potasio. Interprete el signo de la entalpía calculada. (Nota: Escriba todas las reacciones implicadas).

**Resolución:**

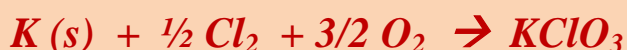
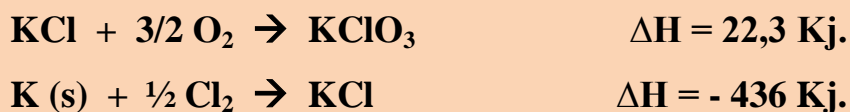
$$\Delta H^{\circ}f \text{ KCl} = - 436 \text{ KJ/mol.}$$

Reacción problema:  $\text{K(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KClO}_3 \quad \Delta H = ?$

Reacciones dato:



Le damos la vuelta a (1):



$$\Delta H = 22,3 + (-436) = - 413,7 \text{ KJ.}$$

El signo menos nos dice que el proceso de formación del  $\text{KClO}_3$  se trata de una reacción *exotérmica*.

**29.-** La gasolina puede ser considerada como una mezcla de octanos ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ). Sabiendo los calores de formación de :  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = - 242 \text{ KJ/mol}$ ;  $\text{CO}_2(\text{g}) = -394 \text{ KJ/mol}$  y  $\text{C}_8\text{H}_{18} (\text{l}) = -250 \text{ KJ/mol}$ . a) Escriba la ecuación (ajustada) de combustión de la gasolina ( los productos son  $\text{CO}_2 (\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$  y calcule el calor de reacción  $\Delta H$  ( en  $\text{KJ}$  ).b) Calcule la energía ( en  $\text{KJ}$  ) liberada en la combustión de 5 litros de gasolina (densidad =  $800 \text{ Kg/m}^3$ ).c) ¿ Qué volumen de gas carbónico medido a  $30^\circ\text{C}$  y presión atmosférica se generará en tal combustión?.

Dato:  $R = 0,82 \text{ atm. L . K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$ .



**Resolución:**

a) Reacción problema:

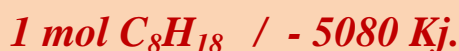


$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \sum \Delta H^{\circ}f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ}f \text{ reactivos} = \\ &= [ 8 \text{ mol} \cdot (- 394 \text{ Kj/mol}) + 9 \text{ mol} \cdot (- 242 \text{ Kj/mol}) ] - [ 1 \cdot (- 250) ] \\ &= - 5080 \text{ Kj (se desprenden)} \end{aligned}$$

b) Masa de gasolina puesta en juego:

$$\begin{aligned} V &= 5 \text{ L} \cdot 1000 \text{ cm}^3 / 1 \text{ L} = 5000 \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ m}^3 / 10^6 \text{ cm}^3 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ m &= d \cdot V = 800 \text{ Kg/m}^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4000 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} = 4000 \text{ g}. \end{aligned}$$

Según reacción:



$$\text{Mm } C_8H_{18} = 114 \text{ u} \rightarrow 114 \text{ g / mol}.$$

$$4000 \text{ g } C_8H_{18} \cdot \frac{- 5080 \text{ Kj}}{114 \text{ g } C_8H_{18}} = - 178245,6 \text{ Kj}.$$

c) Según reacción:

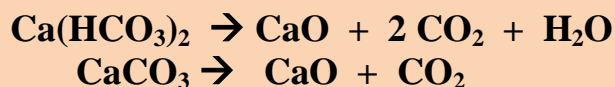


$$4000 \text{ g } C_8H_{18} \cdot \frac{8 \text{ moles } CO_2}{114 \text{ g } C_8H_{18}} = 280,70 \text{ moles } CO_2$$

$$P \cdot V = n R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 280,70 \cdot 0,082 \cdot (273 + 30) ; V = 6974,27 \text{ L}.$$

**30.-** 5,0 gramos de una mezcla de carbonato de calcio e hidrogenocarbonato de calcio se calientan fuertemente hasta la descomposición total de ambos compuestos, según las siguientes reacciones:



- Indica cuál es la composición en % en masa de la mezcla.
- Calcula el calor que se ha de suministrar para descomponer 10 gramos de carbonato de calcio.

Datos:  $\Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_3) = -1206 \text{ KJ/mol}$  ;  $\Delta H^\circ_f(\text{CaO}) = -635 \text{ KJ/mol}$  ;  
 $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393 \text{ KJ/mol}$ .

**Resolución:**

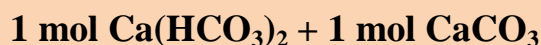
a) Según la reacción:

La descomposición total de la mezcla  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$  implica 1 mol de cada uno de estos dos compuestos químicos

$$\begin{array}{l} \text{MmCa}(\text{HCO}_3)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Ca: } 1 \cdot 40 \text{ u} = 40 \text{ u} \\ \text{H: } 2 \cdot 1 \text{ u} = 2\text{u} \\ \text{C: } 2 \cdot 12 \text{ u} = 24 \text{ u} \\ \text{O: } 6 \cdot 16 \text{ u} = 96 \text{ u} \\ \hline \end{array} \right. \\ \text{Mm} = 162 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol} = 162 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Mm CaCO}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Ca: } 1 \cdot 40 \text{ u} = 40 \text{ u} \\ \text{C: } 1 \cdot 12 \text{ u} = 12 \text{ u} \\ \text{O: } 3 \cdot 16 \text{ u} = 48\text{u} \\ \hline \end{array} \right. \\ \text{Mm} = 100 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol} = 100 \text{ g} \end{array}$$

Obtengamos la masa de la mezcla constituida por:



$$\text{Mmezcla} = 162 \text{ g} + 100 \text{ g} = 262 \text{ g}$$

Podemos establecer las siguientes proporciones:

$$262 \text{ g mezcla} / 162 \text{ g de } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

$$262 \text{ g mezcla} / 100 \text{ g } \text{CaCO}_3$$

En la mezcla real de 5 g:

$$5 \text{ g mezcla} \cdot \frac{162 \text{ g } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}{262 \text{ g mezcla}} = 3,09 \text{ g } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

$$5 \text{ g mezcla} \cdot \frac{100 \text{ g } \text{CaCO}_3}{262 \text{ g mezcla}} = 1,90 \text{ g } \text{CaCO}_3$$

Como nos piden la composición de la mezcla en %:

$$100 \text{ g mezcla} \cdot \frac{3,09 \text{ g } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}{5 \text{ g mezcla}} = 61,8 \% \text{ en } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

$$100 \text{ g mezcla} \cdot \frac{1,90 \text{ g } \text{CaCO}_3}{5 \text{ g mezcla}} = 38 \% \text{ en } \text{CaCO}_3$$

b) Reacción química :  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$        $\Delta H = ?$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H^{\circ} f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ} f_{\text{reactivos}} =$$

$$= [ 1 \text{ mol} \cdot (- 635 \text{ Kj/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (- 393 \text{ Kj/mol}) ] -$$

$$- (- 1 \text{ mol} \cdot 1206 \text{ Kj/mol}) = 178 \text{ Kj.}$$

Según reacción:

$$1 \text{ mol } \text{CaCO}_3 / 178 \text{ Kj} (1)$$

$$\text{Mm CaCO}_3 = 100 \text{ u} \rightarrow 100 \text{ g / mol}$$

La proporción (1) quedaría de la forma:

$$100 \text{ g CaCO}_3 / 178 \text{ Kj.}$$

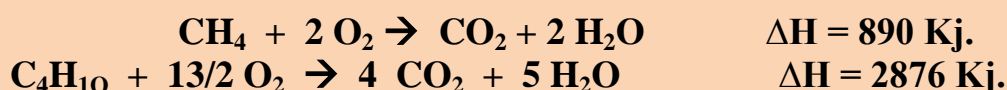
$$10 \text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{178 \text{ Kj}}{100 \text{ g CaCO}_3} = 17,8 \text{ Kj (se deben suministrar)}$$

**31.-** Los calores de combustión del metano y butano son 890 KJ/mol y 2876 KJ/mol respectivamente. a) Cuando se utilizan como combustible, ¿cuál generaría más calor para la misma masa de gas, el metano o el butano? ¿Cuál generaría más calor para el mismo volumen de gas? b) Calcule la diferencia de calor desprendido al quemar 10 gramos de cada uno de estos gases, así como la diferencia al quemar 10 litros de cada uno (medidos a 0°C y 1 atm).

**Resolución:**

$$\begin{array}{ll} \Delta H_{\text{combustión metano}} = 890 \text{ Kj/mol.} & \text{Metano} \rightarrow \text{CH}_4 \\ \Delta H_{\text{combustión butano}} = 2876 \text{ Kj/mol.} & \text{Butano} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} \end{array}$$

Reacciones de combustión:



$$\text{Mm CH}_4 = 16 \text{ u} \rightarrow 16 \text{ g / mol}$$

$$\text{Mm C}_4\text{H}_{10} = 58 \text{ u} \rightarrow 58 \text{ g/mol}$$

Podemos establecer las siguientes proporciones:

$$1 \text{ mol CH}_4 / 890 \text{ Kj}$$

$$1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} / 2876 \text{ Kj}$$

Para una misma masa (g) de gas:

$$n^{\circ} \text{ moles de } CH_4 = m/Mm = m / 16$$

$$n^{\circ} \text{ moles } C_4H_{10} = m / Mm = m / 58$$

Se utiliza la regla de “tres” para mejor entendimiento del planteamiento:

$$m_{CH_4} = m_{C_4H_{10}} = m$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol } CH_4 \text{ ----- } 890 \text{ Kj} \\ m_{CH_4}/16 \text{ ----- } X \end{array}$$

$$X = 890 \text{ Kj} \cdot (m_{CH_4} / 16) = 55,62 \text{ Kj}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol } C_4H_{10} \text{ ----- } 2876 \text{ Kj} \\ m_{C_4H_{10}} / 58 \text{ ----- } Y \end{array}$$

$$Y = 2876 \text{ Kj} \cdot (m / 58) = 49,59 \text{ Kj}$$

Luego *desprende más calor el metano.*

Para el mismo volumen de gas:

Suponiendo Condiciones Normales (0°C y 1 atm de presión).

El n° de moles de cada gas es:

$$P \cdot V_{CH_4} = n_{CH_4} \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot V_{C_4H_{10}} = n_{C_4H_{10}} \cdot R \cdot T$$

$$V_{CH_4} = V_{C_4H_{10}} = V$$

$$1 \cdot V = n_{CH_4} \cdot R \cdot T$$

$$1. V = n_{C_4H_{10}} \cdot R \cdot T$$

$$n_{CH_4} = V / R.T ; n_{C_4H_{10}} = V / R.T$$

$$(V_{CH_4} / R \cdot T = V_{C_4H_{10}} / R \cdot T) = (V / R \cdot T)$$

$$1 \text{ mol } CH_4 \text{ ----- } 890 \text{ Kj.}$$
$$V / R.T \text{ ----- } X$$

$$X = 890 \text{ Kj} \cdot (V / R \cdot T)$$

$$1 \text{ mol } C_4H_{10} \text{ ----- } 2876 \text{ Kj.}$$
$$V / R.T \text{ ----- } Y$$

$$Y = 2876 \text{ Kj} \cdot (V / R.T)$$

Luego *generará más calor el Butano.*

$$b) X = 55,62 \text{ Kj} \cdot (m/16) ; X = 55,62 \text{ Kj} \cdot (10/16) = 34,76 \text{ Kj}$$

$$Y = 49,59 \cdot (m/58) \text{ Kj} ; Y = 49,59 \text{ Kj} \cdot (10/58) = 8,55 \text{ Kj}$$

$$\Delta Q = 34,76 \text{ Kj} - 8,55 \text{ Kj} = 8,55 \text{ Kj}$$

$$X = 890 \cdot (V / R.T) = 890 \cdot (10 / 0,082 \cdot 273) = 397,57 \text{ Kj}$$

$$Y = 2876 \cdot (V / R \cdot T) = 2876 \cdot (10 / 0,082 \cdot 273) = 1284,73 \text{ Kj}$$

$$\Delta Q = 1284,73 - 397,57 = 887,16 \text{ Kj}$$

**32.-** Utilizando los datos de la siguiente tabla:

Entalpía estándar de sublimación del C(s) .....717 KJ/mol

Entalpía estándar de formación del CH<sub>4</sub>(g)..... - 75 KJ/mol

Energía media de enlace H – H ..... 436 KJ/mol

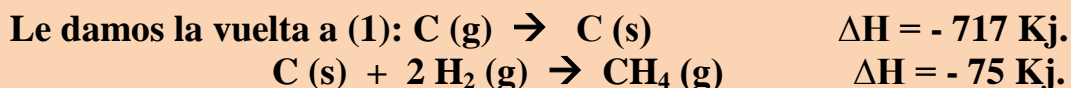
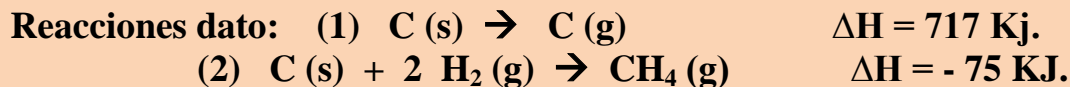
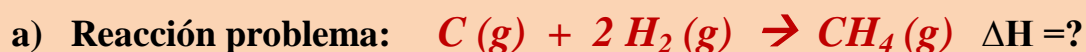
a) Obtener el valor de la variación de entalpía de la reacción:



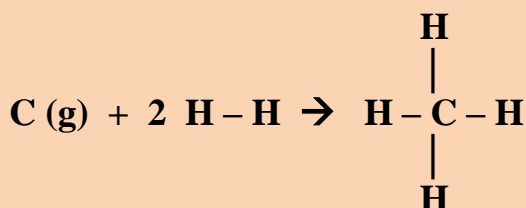
y justificar si es exotérmica o endotérmica.

b) Estimar el valor de la energía media de enlace C – H.

**Resolución:**



$$\Delta H_{\text{reacción}} = - 717 \text{ KJ} + (- 75 \text{ KJ}) = - 792 \text{ KJ.}$$



$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \text{energía enlaces rotos} - \sum \text{energía enlaces formados}$$

$$-792 \text{ KJ} = 2 \text{ mol} \cdot 436 \text{ KJ/mol} - 4 \Delta H_{C-H} ; - 1664 \text{ KJ} = - 4 \text{ mol} \cdot \Delta H_{C-H}$$

$$\Delta H_{C-H} = 416 \text{ KJ/mol.}$$

**34.-** De manera aproximada se puede considerar la gasolina como una mezcla equimolecular de octano y nonano.

- Escribe las reacciones de combustión de los hidrocarburos mencionados, debidamente ajustadas.
- Calcula el volumen de aire, en condiciones normales, que se necesitaría para quemar 484 gramos de gasolina.
- Calcula el calor liberado en esta combustión si se realiza a presión constante.

Datos: Masas atómicas: C = 12 ; O = 16 ; H = 1.

Composición del aire: 20 % en volumen de oxígeno.

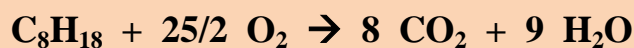
**Entalpías de combustión:**

Octano = - 5471 KJ . mol<sup>-1</sup> ; Nonano = - 6120 KJ.mol<sup>-1</sup>.

R = 0,082 atm . L . mol<sup>-1</sup> . K<sup>-1</sup>.

**Resolución:**

a) Reacciones de combustión:



c) Mm C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> = 114 u → **114 g / mol**

Mm C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> = 128 u → **128 g / mol**

*m<sub>o</sub>* = masa octano ; *m<sub>n</sub>* = masa nonano

$$m_o + m_n = 484 ; m_n = 484 - m_o$$

$$m_o / 114 = m_n / 128 \rightarrow m_o / 114 = 484 - m_o / 128 ; m_o = 228 \text{ g.}$$

$$m_n = 484 - 228 = 256 \text{ g.}$$

*1 mol C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> / (25/2 moles O<sub>2</sub>)*

*1 mol C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> / 14 moles O<sub>2</sub>.*

*114 g C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> / 25/2 moles O<sub>2</sub>*

*128 g C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> / 14 moles O<sub>2</sub>.*

*114 g C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> / (25/2 . 22,4 L. O<sub>2</sub>)*

*128 g C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> / 14 . 22,4 L O<sub>2</sub>.*

**Volumen de O<sub>2</sub> procedente del octano:**

$$228 \text{ g C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{25/2 \cdot 22,4 \text{ L. O}_2}{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} = 560 \text{ L. O}_2.$$



Volumen de O<sub>2</sub> procedente del nonato:

$$256 \text{ g C}_9\text{H}_{20} \cdot \frac{14 \cdot 22,4 \text{ L. O}_2}{128 \text{ g C}_9\text{H}_{20}} = 627,2 \text{ L. O}_2.$$

Volumen de aire necesario para el octano:

$$560 \text{ L. O}_2 \cdot \frac{100 \text{ L. aire}}{20 \text{ L. O}_2} = 2800 \text{ L. aire.}$$

Volumen de aire necesario para el nonano:

$$627,2 \text{ L. aire} \cdot \frac{100 \text{ L. aire}}{20 \text{ L. O}_2} = 3136 \text{ L. aire.}$$

Volumen de aire total = 288 L + 3136 L = **5936 L. aire.**

- c) **1 mol octano / - 5471 Kj ; 1 mol nonano / - 6120 Kj.**  
**114 g octano / - 5471 Kj ; 128 g nonano / - 6120 Kj.**

Energía liberada por el octano:

$$228 \text{ g C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{- 5471 \text{ Kj}}{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} = - 10942 \text{ Kj.}$$

Energía liberada por el nonano:

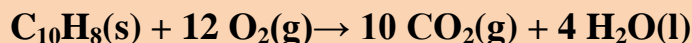
$$256 \text{ g C}_9\text{H}_{20} \cdot \frac{- 6120 \text{ Kj}}{128 \text{ g C}_9\text{H}_{20}} = - 12240 \text{ Kj.}$$

Calor total liberado = (- 10942 ) + ( - 12240 ) = **- 23182 Kj.**

**35.-** Cuando se quema un mol de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) sólido con Oxígeno gaseoso a volumen constante y  $25^\circ C$ , se obtiene que el calor desprendido es  $-4715$  KJ. Calcula  $\Delta H_R$  para esta combustión.

**Resolución:**

Reacción química:

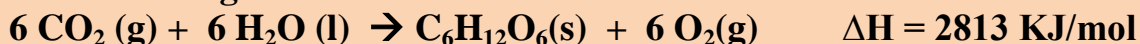


$\Delta n = \text{productos en estado gas} - \text{reactivos en estado gas}$

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -4715000 \text{ J} + (10-12)\text{mol} \cdot 8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot 298 \text{ K}$$

$$Q_p = \Delta H_R = -4720 \text{ KJ}$$

**36.-** Las plantas verdes sintetizan glucosa mediante la reacción de fotosíntesis siguiente:



a) Calcule la entalpía de formación de la glucosa, justificando si la reacción es exotérmica o endotérmica.

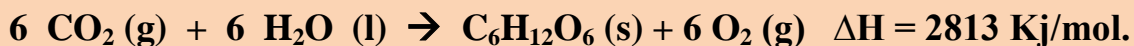
b) Halle la energía necesaria para obtener 5 gramos de glucosa.

Datos:  $\Delta H^{\circ}f(CO_2) = -393,5$  KJ/mol;  $\Delta H^{\circ}f(H_2O) = -285,5$  KJ/mol.

Masas atómicas: C = 12 ; H = 1.

**Resolución:**

Reacción química:



$$a) \quad \Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{reactivos}}$$

$$2813 \text{ KJ} = - [ 6 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 6 \text{ mol} \cdot (-285) ] =$$

$$= 2813 \text{ KJ} + 6 \text{ mol} (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 6 \text{ mol} (-285 \text{ KJ/mol})$$

$$\Delta H^{\circ}f_{C_6H_{12}O_6} = 2813 \text{ KJ} - 2361 \text{ KJ} - 1710 \text{ KJ} =$$

$$\Delta H^{\circ}f_{C_6H_{12}O_6} = -1258 \text{ KJ.}$$

b)  $1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 / 2813 \text{ Kj}$  ; Mm  $C_6H_{12}O_6 = 180 \text{ u} \rightarrow 180 \text{ g/mol}$ .

$$180 \text{ g } C_6H_{12}O_6 / 2813 \text{ Kj}$$

$$5 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{2813 \text{ Kj}}{180 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 78,14 \text{ Kj}$$

37.- Justifica si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas:

a) En un proceso cíclico se cumple que  $W = - Q$

**Verdadera**

La energía es una Función de estado y en un proceso cíclico coincide el estado inicial con el final:

$$\Delta U = W + Q ; \Delta U = U_2 - U_1 ; U_2 = U_1 \rightarrow \Delta U = 0$$

$$0 = W + Q \rightarrow W = - Q$$

b) El calor a presión constante es siempre mayor que el calor de reacción a volumen constante.

**FALSA**

Solo si en los productos hay mayor número de moles gaseosos que en los reactivos ( $\Delta n > 0$ ) se cumplirá que  $Q_p > Q_v$  ya que:

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

38.- Cuando se quema un mol de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) sólido en oxígeno gaseoso a volumen constante y  $25^\circ\text{C}$  se obtiene que el calor desprendido es  $-4715 \text{ KJ}$ . Calcular  $\Delta H$  para esta reacción ( $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$ ).

**Resolución:**

Reacción química:



$$\Delta H_r = Q_p$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n = 10 - 12 = -2 \text{ ( sólo intervienen los compuestos gaseosos)}$$

$$Q_p = -4715000 \text{ j} + (10 - 12) \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol.K} \cdot 298\text{K} = -4720000 \text{ J}$$

$$\Delta H_r = -4720 \text{ KJ}$$

**39.-** Dada la reacción,  $2 \text{HCl} (\text{aq}) + \text{Sn} (\text{s}) = \text{SnCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g}) + \text{calor}$ , que se produce a presión y temperatura constantes, indica:

- El signo de la variación de entalpía,
- El signo de la variación de entropía y
- El signo de la variación de energía interna

**Resolución:**

En esta reacción se libera calor, por tanto se trata de una reacción **exotérmica** ( $\Delta H < 0$ ).

Pasamos de **estado ordenado** a otro **menos ordenado**  $\rightarrow \Delta S > 0$

Para un proceso a temperatura y presión constantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

y teniendo en cuenta los signos de la variación de entalpía y de entropía  $\Delta G < 0$ .

Son correctos los apartados:

**a)  $\Delta H < 0$ ; b)  $\Delta S > 0$ ; c)  $\Delta G < 0$**

**40.-** El proceso de vaporización comporta un cambio de entropía:

- a. positivo
- b. negativo
- c. nulo
- d. el signo depende de cada sustancia

**Resolución:**

Un *aumento del desorden molecular* implica un *aumento de entropía* y viceversa. El paso de una sustancia del *estado líquido* al *estado gas* (cambio de estado) siempre va acompañado de un aumento de entropía de la sustancia ya que el *estado gas* es *más desordenado que el estado líquido*.

Afirmación correcta **a)**

**41.-** Utilizando los valores que aparecen en la tabla, todos obtenidos a la temperatura de 25°C, y considerando la reacción:



<b>COMPUESTO</b>	<b>S°( J . mol<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup>)</b>	<b>H°(KJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
CO (g)	197,7	- 110,4
Cl <sub>2</sub> (g)	222,8	0,0
COCl <sub>2</sub>	288,8	- 222,8

- a) Calcule  $\Delta S^\circ$  de la reacción.
- b) Calcule  $\Delta H^\circ$  de la reacción.
- c) Calcule  $\Delta G^\circ$  de la reacción.
- d) Razone si la reacción es o no espontánea.

**Resolución:**

Reacción química:



a)  $\Delta S^\circ \text{ reacción} = \sum \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum \Delta S^\circ \text{ reactivos}$

$$\Delta S^{\circ} \text{reacción} = 1 \text{ mol} \cdot 288,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K} - [ 1 \text{ mol} \cdot 197,7 \text{ J/mol}\cdot\text{K} + 1 \text{ mol} \cdot 222,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K} ] = -131,7 \text{ J/}^{\circ}\text{K}$$

b)  $\Delta H^{\circ} \text{reacción} = \sum \Delta H^{\circ} f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ} f \text{ reactivos}$

$$\Delta H^{\circ} \text{reacción} = [ 1 \text{ mol} \cdot (-222,8) \text{ KJ/mol} ] - [ 1 \text{ mol} \cdot (-110,4 \text{ KJ/mol}) ] = -333,2 \text{ KJ}$$

c)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = -333,2 \text{ KJ} - (273 + 25)\text{K} \cdot (-131,7 \cdot 10^{-3} \text{ KJ/K}) = -293,95 \text{ KJ}$$

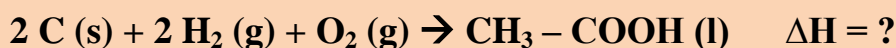
d) Si  $\Delta G < 0 \rightarrow$  *Reacción espontánea*

Nuestra reacción *es espontánea*.

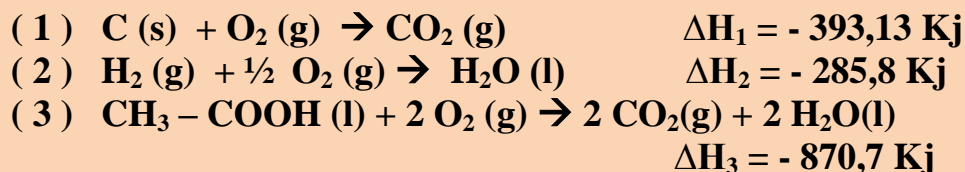
**42.-** Sabiendo que los calores de combustión de las sustancias C (s) , H<sub>2</sub>(g) y CH<sub>3</sub> - COOH (l) son - 393,13 , -285,8 y - 870,7 KJ . mol<sup>-1</sup> , respectivamente, calcule el calor de formación a presión constante del ácido acético. Teniendo en cuenta estos datos termodinámicos: ¿ será un compuesto estable?¿ Qué datos necesita para saber si la reacción es espontánea?¿ Qué datos necesitaría para conocer su velocidad?.

**Resolución:**

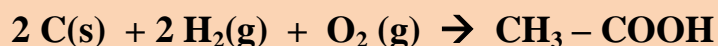
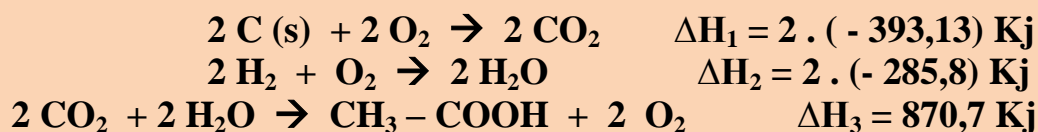
Reacción problema:



Reacciones dato:



Multiplicamos la (2) y la (1) por 2 y le damos la vuelta a (3):



$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H^{\circ}f &= 2 \text{ mol} \cdot (-393,13 \text{ KJ/mol}) + 2 \cdot (-285,8 \text{ KJ/mol}) \\ &+ 1 \text{ mol} \cdot 870,7 \text{ KJ/mol} = -487,66 \text{ KJ}. \end{aligned}$$

El compuesto es estable ya que  $\Delta H^{\circ}f < 0$  y su formación implica liberación de energía.

La *espontaneidad* de la reacción depende de  $\Delta G$ , siendo :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

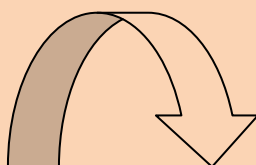
luego debemos conocer el valor de  $\Delta S$  para determinar la espontaneidad de la reacción.

Para conocer la *velocidad de reacción* necesitaríamos saber cual es la *ecuación de velocidad*, esto es, los valores de la *constante de velocidad* así como los valores de los *órdenes de reacción*.

**43.-** A la temperatura de ebullición normal del agua su entalpia de vaporización,  $\Delta H_{\text{vap}}$ , vale 9,72 kcal/mol. Calcula la variación de entropía del proceso de vaporización del agua.

**Resolución:**

La temperatura de ebullición normal expresada en grados kelvin es igual a 373 K.



La variación de entropía del proceso de vaporización lo calcularemos como:

$$\Delta S = \Delta H_{vap}/T = (889,72 \text{ Kcal/mol})/373 \text{ K} = 0,026 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**44.-** Indica si es verdadero o falso: En el cero absoluto de temperatura (0 K) la entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros es cero

**Resolución:**

**Verdadero**

Walther Nernst, afirma que es imposible alcanzar una temperatura **igual al cero absoluto** mediante un número finito de procesos físicos. Puede formularse también como que a medida que un sistema dado se aproxima al cero absoluto:

- Al llegar al cero absoluto, **0 K**, cualquier proceso de un **sistema físico** se detiene.
- Su **entropía** tiende a un valor constante específico. La entropía de los **sólidos cristalinos puros (TODO ORDEN)** puede considerarse **cero bajo temperaturas iguales al cero absoluto**.

**45.-** Calcula e interpreta el signo de la variación de entropía de los siguientes procesos:

- 100g de agua a 0°C se convierte en hielo y mantienen su temperatura (L<sub>fus.</sub>=0,33.10<sup>6</sup>J/kg)
- 100 g de agua a 100°C se convierten en vapor y mantienen su temperatura (L<sub>vap.</sub>=2,2.10<sup>6</sup>J/kg)

**Resolución:**

Si **T=const.** →  $\Delta S = Q/T$  (siendo Q= m · L<sub>s<sub>cambiodeestado</sub></sub>).

Si  $\Delta S_a = Q_{solidificación}/T = -Q_{fusión}/T =$

$$= [-0,1\text{Kg} \cdot 0,33 \cdot 10^6 \text{ J/Kg}]/273\text{K} = -121\text{J/K}$$



$$\Delta S_b = Q_{vap}/T = (0,1\text{Kg} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{ J/Kg})/373\text{K} = 590\text{J/K}$$

La *entropía* del *proceso de solidificación es negativa*, es decir, *disminuye el desorden*, ya que pasa de un estado *menos ordenado* (líquido) a otro *más ordenado* (sólido). Sin embargo, la *entropía del proceso de vaporización es positiva* lo que *indica que aumenta el desorden* de pasar de un *estado ordenado* (líquido) a un estado *más desordenado* (gas).

**46.-** Predice el signo de la variación de entropía en los siguientes procesos:

- $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g})$
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{g})$
- $\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$
- “n” moléculas del gas A, en un recipiente de 2 L, a 25°C pasan a “n” moléculas del gas A, en un recipiente de 10 L, a 25°C

**Resolución:**

- Se trata de una *disociación* y *aumenta el número de moles gaseosos por lo que  $\Delta S > 0$*
- Como supone la *ruptura de un sólido* en otras sustancias, *algunas líquidas*, la *variación de entropía será positiva*
- La *sublimación* supone la transformación de un *sólido* en un *gas*. Pasamos de un estado *ordenado* a otro *muy desordenado*. La variación de *entropía es positiva*
- La *disolución* supone el paso de un *sólido* a un *líquido*  $\rightarrow \Delta S > 0$
- Los gases tienden a ocupar todo el volumen del recipiente que lo contiene. Como *pasamos a un volumen mayor*  $\rightarrow \Delta S > 0$

**47.-** a) Concepto de entropía. Variación de la entropía.

b) El proceso de descomposición térmica del carbonato de calcio:



es endotérmico, ya que  $\Delta H^\circ = 179 \text{ KJ/mol}$ .

- c) En el mismo proceso, la variación de entropía,  $\Delta S^\circ$ , es 0,161 KJ/mol.K. Explica a qué temperatura se producirá espontáneamente la descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$ .

**Resolución:**

- a) La entropía puede ser la *magnitud física termodinámica* que permite medir la parte no utilizable de la *energía* contenida en un *sistema*. Esto implica que existe una parte de la *Energía aportada al Sistema* que no se puede utilizar para realizar *TRABAJO* (la *energía perdida por el rozamiento, por ejemplo*).

Se entiende por *entropía* también a la medida del *desorden* de un *sistema*. En este sentido, está asociada a un grado de homogeneidad

Si observamos nuestro andar cotidiano veremos que se presentan varios acontecimientos que se relacionan con el concepto de *entropía* y de la *generación de la misma*, por ejemplo: la gente *eficiente* lleva vidas de *baja entropía* (altamente organizada), ellos tienen un lugar para todo (incertidumbre mínima), y requieren *energía mínima para encontrar algo*; en contrapartida la gente *ineficiente* es *desorganizada* y lleva una vida de *alta entropía*, a estas personas les cuesta minutos, si no es horas, encontrar algo que necesitan, y es probable que ocasionen un gran *desorden* mientras buscan.

En la Naturaleza cualquier proceso que se dé es para producir mayor *desorden*, lo que conlleva un inevitable y caótico final.

- b) Reacción química



$$\Delta H^{\circ} = 179 \text{ KJ/mol} ; \Delta S^{\circ} = 0,161 \text{ KJ/mol.K}$$

El exponente 0 nos indica que trabajamos en condiciones estándar (25°C y 1 atm de presión)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Para que la reacción sea espontánea  $\Delta G < 0$ , luego :

$$\Delta H - T \Delta S < 0 ; \Delta H < T \Delta S$$

$$T > \Delta H / \Delta S > 179 \text{ KJ/mol} / 0,161 \text{ KJ/mol. K} > 1111,80 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$1111,80 = 273 + ^\circ\text{C} ; \text{ }^\circ\text{C} = 1111,80 - 273 = 838,8$$

*Luego la reacción será espontánea a partir (por encima) de 838,8 °C.*

**48.-** En una carrera contrarreloj, un ciclista gasta 0,8 KJ de energía cada segundo por encima de sus necesidades normales. Para conseguir este rendimiento, consume azúcar ( sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ).

- Escribe ajustada la reacción de combustión de la sacarosa.
- Calcula la entalpía de combustión del mismo azúcar.
- Calcula la masa de sacarosa que deberá consumir si emplea una hora en realizar la carrera.
- Calcula el volumen de oxígeno, en condiciones normales, necesario para quemar la sacarosa.

Datos: Entalpías de formación estándar ( $\Delta H^{\circ}f$ ) en KJ/mol:

$\text{CO}_2 = - 394$  ;  $\text{H}_2\text{O} = - 286$  ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = - 2218$ .

Masas atómicas: H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

**Resolución:**

- a) Reacción de combustión



- b)

$$\Delta H_{\text{combustión}} = \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_c = [ 12 \text{ mol} \cdot (- 394 \text{ KJ/mol}) + 11 \cdot (- 286 \text{ KJ/mol}) ] -$$

$$- (- 2218 \text{ KJ/mol}) = - 5656 \text{ KJ. (se desprenden)}$$

c)  $0,8 \text{ KJ/s} \cdot 3600 \text{ s/h} = 2880 \text{ KJ/h.}$

$$\text{Mm sacarosa} = 342 \text{ u} \rightarrow 342 \text{ g / mol.}$$

$$1 \text{ mol sacarosa} / 5656 \text{ KJ} ; 342 \text{ g sacarosa} / 5656 \text{ KJ.}$$

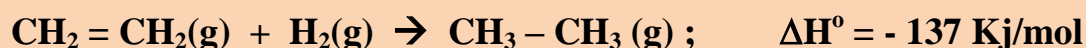
$$2880 \text{ Kj} \cdot \frac{342 \text{ g sacarosa}}{5656 \text{ Kj}} = 174,14 \text{ g sacarosa.}$$

c) Según reacción química:

*1 mol sacarosa / 12 moles O<sub>2</sub> ; 342 g sacarosa / 12 . 22,4 L. O<sub>2</sub>*

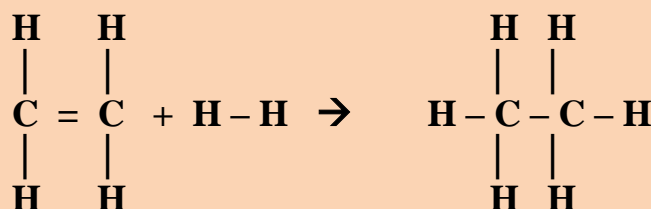
$$174,14 \text{ g sacarosa} \cdot \frac{12 \cdot 22,4 \text{ L. O}_2}{342 \text{ g sacarosa}} = 136,87 \text{ L. O}_2.$$

**49.-** El etano puede obtenerse por hidrogenación del eteno a partir de la reacción:



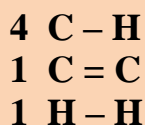
- Calcule la energía del enlace C = C teniendo en cuenta que las energías de los enlaces C-H , H-H y C-H son respectivamente 346, 391 y 413 KJ/mol
- Razone cuáles serían las condiciones de presión y temperatura más adecuadas para obtener un elevado rendimiento en la producción de etano.

**Resolución:**

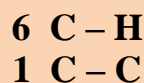


$$\Delta H_r = \sum \text{energías enlaces rotos} - \sum \text{energía enlaces formados}$$

### ENLACES ROTOS



### ENLACES FORMADOS



$$\begin{aligned} -137 \text{ KJ} &= [ 4 \text{ mol } 413 \text{ KJ/mol} + E_{\text{C}=\text{C}} + 1 \text{ mol} \cdot 391 \text{ KJ/mol} ] - \\ &- ( 6 \text{ mol} \cdot 413 \text{ KJ/mol} + 1 \text{ mol} \cdot 346 \text{ KJ/mol} ) ; \end{aligned}$$

$$E_{\text{C}=\text{C}} = 644 \text{ KJ}$$

b) Si la reacción la consideramos como un equilibrio químico la aplicación del principio de Le Chatelier nos permite decir:

- 1.- Puesto que se trata de un proceso exotérmico, conviene trabajar a *Bajas temperaturas*.
- 2.- Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia el miembro de menor nº de moles, es decir, hacia la derecha, luego conviene *trabajar a alta presión*.

**50.-** a) Calcule la variación de entalpía estándar de la reacción:

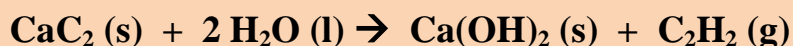


b) Qué calor se desprende en la combustión de 100 dm<sup>3</sup> de acetileno, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, medidos a 25°C y 1 atm.

Datos: Entalpías estándar de formación en KJ . mol<sup>-1</sup>: CaC<sub>2</sub> = - 59,0;  
CO<sub>2</sub> = - 393,5  
H<sub>2</sub>O = - 285,8 ; Ca(OH)<sub>2</sub> = - 986,0 ; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 227,0.

### *Resolución:*

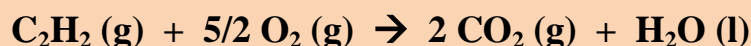
a) Reacción química:



$$\Delta H_r = \sum \Delta H^{\circ}f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ}f \text{ reactivos} =$$

$$= [ 1 \text{ mol} \cdot ( - 986 \text{ Kj/mol} ) + 1 \text{ mol} \cdot 227 \text{ Kj/mol} ] - \\ - [ 1 \text{ mol} \cdot ( - 59 \text{ Kj/mol} ) + 1 \text{ mol} \cdot ( - 285,8 ) \text{ Kj/mol} ] = \\ = - 414,2 \text{ Kj.}$$

b) Reacción de combustión:



$$\Delta H_{\text{combustión}} = \sum \Delta H^{\circ} f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ} f \text{ reactivos}$$

$$\Delta H_c = [ 2 \text{ mol} \cdot ( - 393,5 \text{ Kj/mol} ) + 1 \text{ mol} \cdot ( - 285,8 ) \text{ Kj/mol} ] - \\ - ( 1 \text{ mol} \cdot 227 \text{ Kj/mol} ) = - 1299,8 \text{ Kj. (se desprenden)}$$

$$1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 / 1299,8 \text{ Kj.}$$

Moles de  $\text{C}_2\text{H}_2$  puestos en juego:  $V = 100 \text{ dm}^3 = 100 \text{ L}$ .

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L} = n \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \cdot (273 + 250) \text{ K}$$

$$n = 2,33 \text{ moles de C}_2\text{H}_2.$$

$$\begin{array}{r} 1299,8 \text{ Kj} \\ 2,33 \text{ moles C}_2\text{H}_2 \cdot \text{-----} = 3028,53 \text{ Kj.} \\ 1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \end{array}$$

**51.-** Explique razonadamente las siguientes cuestiones:

a) Se sabe que la reacción  $\text{A}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$  es espontánea. Si en esta reacción  $\Delta S$  es positivo, ¿ podemos deducir que  $\Delta H$  debe ser negativo?.

b) ¿ Puede se espontánea una reacción endotérmica? ¿ Qué condiciones deben cumplirse para ello?.

c) Una determinada reacción de hidrogenación es exotérmica y espontánea, pero muy lenta, si se realiza a  $25^{\circ}\text{C}$  y presión atmosférica. ¿ Qué puede decir ( magnitud o signo ) acerca de los valores de  $\Delta H$ ,

$\Delta G$  y energía de activación?. Si se añade un catalizador a la reacción, ¿ qué valores de los anteriores se modificaría?.

**Resolución:**

- a) En un sistema dada, a presión y temperatura constante, la relación entre  $G$  ,  $S$  y  $H$  viene dada por :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

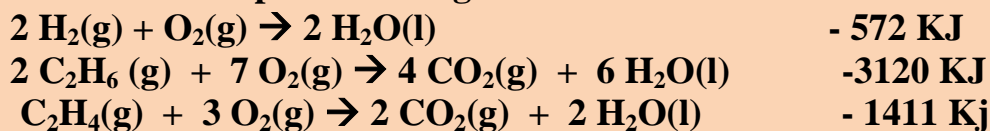
Si en la reacción  $\Delta S > 0$ , el segundo miembro de la ecuación anterior será negativo. Y ahora, puesto que  $\Delta G < 0$  ,  $\Delta H$  no necesariamente ha de ser negativo, ya que si se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  , aunque fuese  $\Delta H > 0$ , la reacción *siempre sería espontánea*.

- b) **SI**

Teniendo en cuenta lo expuesto en el apartado anterior, dado que el criterio de espontaneidad, es a  $P$  y  $T$  constante, obliga a que sea  $\Delta G < 0$ , la reacción será espontánea siempre que  $\Delta S > 0$  y  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

- c) Si es exotérmica y espontánea, se cumple:  $\Delta H < 0$  y  $\Delta G < 0$ , independientemente de que sus valores absolutos sean altos o bajos. Por otro lado, el que la reacción sea muy lenta implica que tiene un elevado valor de la energía de activación, magnitud que es siempre positiva. *La adición de un catalizador no afecta a las magnitudes termodinámicas, por lo que  $\Delta H$  y  $\Delta G$  seguirán manteniendo sus valores*. Lo único que varía es el valor de la energía de activación, que se hace más pequeña.

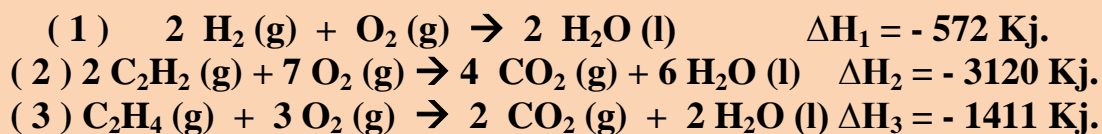
**52.-** Dadas las entalpías de las siguientes reacciones a 25°C:



- a) Escribir la reacción de hidrogenación del eteno y deducir si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.  
b) Predecir, razonadamente, el signo para su cambio de entropía y justificar por qué puede ser espontánea a baja temperatura y, sin embargo, no puede serlo a temperaturas altas.

### Resolución:

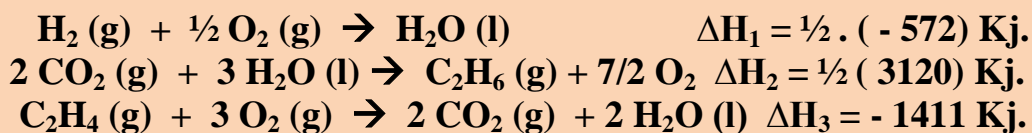
Reacciones dato:



Reacción problema:



Dividimos la (1) y (2) por 2 y le damos la vuelta a (2):



$$\Delta H_r = \frac{1}{2} \cdot (- 572 \text{ KJ}) + \frac{1}{2} \cdot 3120 \text{ KJ} + (- 1411 \text{ KJ}) = - 137 \text{ KJ.}$$

Se trata de una *reacción exotérmica*.

- b) En el proceso de hidrogenación del eteno, que transcurre en fase gaseosa hay una disminución en el nº de moles de las sustancias gaseosas; se pasa de 2 a 1 mol, por lo que se rebajará el grado de desorden del sistema.

*Por tanto,  $\Delta S < 0$ .*

Por otro lado, el criterio de espontaneidad, a P y T const., viene dado por la expresión  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , debiendo cumplirse que  $\Delta G < 0$  para que el proceso sea *espontáneo*. Como  $\Delta S < 0$ , el segundo miembro de la ecuación anterior *será positivo*. A bajas temperaturas se cumplirá que:  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , y como  $\Delta H < 0$  también lo será  $\Delta G$ , *siendo el proceso espontáneo*. Se entiende que a altas temperaturas,  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , y ahora será  $\Delta G > 0$ , por lo que el proceso *no será espontáneo*.



**53.-** Los calores de formación estándar de los hidrocarburos  $C_4H_8$  y  $C_4H_{10}$  son, respectivamente,  $-13,8$  KJ/mol y  $-123,6$  KJ/mol.

- a) Calcular el calor absorbido o desprendido, en condiciones estándar, en la hidrogenación de 15 gramos de  $C_4H_8$  según la reacción:



- b) Razonar si la hidrogenación será espontánea a temperaturas altas o bajas.

Datos: Masas atómicas:  $H = 1$  ;  $C = 12$ .

**Resolución:**

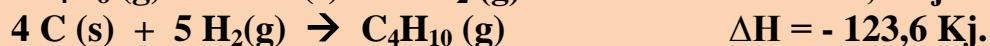
- a) Reacción problema:



Reacciones datos:



Le damos la vuelta a (1) :



Mm  $C_4H_8 = 56 \text{ u} \rightarrow 56 \text{ g / mol.}$

$1 \text{ mol } C_4H_8 / -109,8 \text{ KJ.} ; 56 \text{ g } C_4H_8 / -109,8 \text{ KJ.}$

$$15 \text{ g } C_4H_8 \cdot \frac{-109,8 \text{ KJ}}{56 \text{ g } C_4H_8} = -29,4 \text{ KJ} \text{ ( se desprenden )}$$

- b) El criterio de espontaneidad, a P y T constante, viene dado por la ecuación:

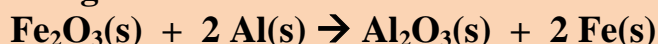
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

cumpléndose que , sí  $\Delta G < 0$  el proceso *será espontáneo*.

En el proceso de hidrogenación del  $C_4H_8$ , que transcurre en fase gaseosa, hay una disminución del nº de moles por lo que se rebajará el grado de desorden del sistema, por tanto  $\Delta S < 0$ , y el segundo miembro de la ecuación anterior *será positivo*.

A bajas temperaturas se cumple que :  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  , y como  $\Delta H < 0$  también lo será  $\Delta G$ , *siendo el proceso espontáneo*. Se entiende que a altas temperaturas, ocurrirá que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  con lo que  $\Delta G > 0$  y ahora el proceso *no será espontáneo*.

**54.-** El aluminio es un agente eficiente para la reducción de óxidos metálicos. Un ejemplo de ello es la reducción del óxido de hierro (III) a hierro metálico según la reacción:



Calcula:

- El calor desprendido en la reducción de 100 gramos de  $Fe_2O_3$  a 298°K.
- La variación de energía libre de Gibbs a 298°K. ¿ Es espontánea la reacción a esta temperatura?.

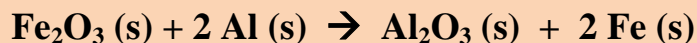
Datos:  $\Delta H^{\circ}f$  en KJ/mol:  $Fe_2O_3(s) = - 821,37$  ;  $Al_2O_3(s) = -1668,24$

$\Delta S^{\circ}$  en  $J \cdot mol^{-1} \cdot ^{\circ}K^{-1}$ :  $Fe_2O_3(s) = 90$  ;  $Al_2O_3(s) = 51$  ;  $Al = 28,3$  ;  $Fe(s) = 27,2$ .

Masas atómicas:  $Fe = 56 u$  ;  $O = 16 u$ .

**Resolución:**

a) Reacción química:



$$\begin{aligned} \Delta H \text{ reacción} &= \sum \Delta H^{\circ}f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ}f \text{ reactivos} = \\ &= [ 1 \text{ mol} \cdot (-1668,24 \text{ KJ/mol}) ] - [ 1 \text{ mol} \cdot (- 821,37 \text{ KJ/mol}) ] = \\ &= - 846,87 \text{ KJ.} \end{aligned}$$

Mm  $Fe_2O_3 = 160 u \rightarrow 160 \text{ g / mol}$ .

Según reacción:



$$100 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{- 846,87 \text{ Kj}}{160 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} = - 529,29 \text{ Kj (se desprenden.)}$$

b)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ; si  $\Delta G < 0 \rightarrow$  *reacción espontánea.*

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ \text{ reacción} &= \sum \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum \Delta S^\circ \text{ reactivos} = \\ &= ( 27,2 + 51 ) - ( 90 + 28,3 ) = - 40,1 \cdot 10^{-3} \text{ Kj}. \end{aligned}$$

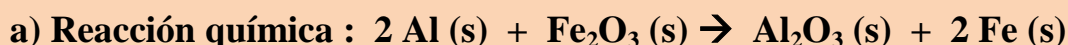
$\Delta G = - 529,29 - 298 \cdot ( - 0,0401 ) = - 517,34 \text{ Kj}.$   $\rightarrow$  *La reacción será espontánea.*

**55.-** La reacción de una mezcla de aluminio en polvo con óxido de hierro (III) genera hierro y óxido de aluminio. La reacción es tan exotérmica, que el calor liberado es suficiente para fundir el hierro que se produce.

- Calcular el cambio de entalpía que tiene lugar cuando reaccionan completamente 53,96 gramos de aluminio con un exceso de óxido de hierro (III) a temperatura ambiente.
- ¿ Cuántos gramos de hierro se obtienen si el rendimiento de la reacción es del 85%?.

Datos:  $\Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = - 822,2 \text{ Kj}$  ;  $\Delta H^\circ_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = - 1676 \text{ KJ}$ .  
Masas atómicas: Fe = 56 ; O = 16 ; Al = 27.

**Resolución:**



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ \text{ reacción} &= \sum \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ reactivos} = \\ &= [ 1 \text{ mol} \cdot ( -1676 \text{ Kj/mol} ) ] - [ 1 \text{ mol} \cdot ( - 822,2 \text{ Kj/mol} ) ] = - 853,8 \text{ Kj}. \end{aligned}$$

Ma Al = 27 u  $\rightarrow$  *27 g / atomo-gramo.*

*2 átomos-gramo Al / - 853,8 Kj ; 2 . 27 g Al / - 853,8 Kj.*

$$53,96 \text{ g Al} \cdot \frac{- 853,8 \text{ Kj}}{2 \cdot 27 \text{ g Al}} = - 853,16 \text{ Kj.}$$

b)  $M_a \text{ Fe} = 56 \text{ u} \rightarrow 56 \text{ g /átomo-gramo.}$

*2 moles Al / 2 moles Fe ; 2 . 27 g Al / 2 . 56 g Fe*

$$53,96 \text{ g Al} \cdot \frac{2 \cdot 56 \text{ g Fe}}{2 \cdot 27 \text{ g Al}} = 111,92 \text{ g Fe.}$$

Como la reacción tiene un rendimiento del 85%, se obtendrá de Fe:

$$85/100 \cdot 111,92 \text{ g} = 95,13 \text{ g de Fe.}$$

**56.-** Dada la reacción  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  calcula la entalpía de reacción estándar utilizando: a) Las entalpias de formación estándar:  $\Delta H^\circ_f \text{CH}_4(\text{g}) = -74,9 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) = -82,0 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f \text{HCl}(\text{g}) = -92,3 \text{ KJ/mol}$ ,

**Resolución:**

$$\Delta H_r = \sum \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ reactivos}$$

$$\Delta H_R = \Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \Delta H^\circ_f \text{HCl}(\text{g}) - \Delta H^\circ_f \text{CH}_4(\text{g}) =$$

$$(-82,0 - 92,3 + 74,9) \text{ KJ/mol} = -99,4 \text{ KJ/mol}$$

**Entalpías de enlace:**

$\Delta \text{HC-H} = 414 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta \text{HCl-Cl} = 242 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta \text{HC-Cl} = 339 \text{ KJ/mol}$   
 $\Delta \text{HH-Cl} = 432 \text{ KJ/mol}$

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum \Delta H^{\circ} \text{productos} - \sum \Delta H^{\circ} \text{reactivos}$$

$$\Delta H^{\circ}R = (4 \cdot \Delta H_{C-H} + 1 \cdot \Delta H_{Cl-Cl}) -$$

$$- (3 \cdot \Delta H_{C-H} + 1 \cdot \Delta H_{C-Cl} + 1 \cdot \Delta H_{H-Cl}) =$$

$$= (4 \text{ mol} \cdot 414 \text{ KJ/mol} + 1 \text{ mol} \cdot 242 \text{ KJ/mol}) -$$

$$- (3 \text{ mol} \cdot 414 \text{ KJ/mol} + 1 \text{ mol} \cdot 339 \text{ KJ/mol} + 1 \text{ mol} \cdot 432 \text{ KJ/mol}) =$$

$$= -115 \text{ KJ}$$

**57.-** El clorato de potasio se descompone en cloruro de potasio y oxígeno. Las entalpías estándar de formación del cloruro de potasio y el clorato de potasio a 25°C son, respectivamente, - 437 KJ.mol<sup>-1</sup> y -398 KJ.mol<sup>-1</sup>.

- Escribe la reacción correspondiente a la descomposición, debidamente ajustada.
- Calcule la variación de entalpía de la reacción e indique si esta es exotérmica o endotérmica.
- Razone cuál será el signo de la variación de la entropía estándar de la reacción.
- Justifique si la reacción será o no espontánea en condiciones estándar.

**Resolución:**

a) Reacción química:



b)  $\Delta H^{\circ} \text{reacción} = \sum \Delta H^{\circ} f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ} f \text{ reactivos} =$

$$= [1 \text{ mol} \cdot (-437 \text{ KJ/mol})] - [1 \text{ mol} \cdot (-398 \text{ KJ/mol})] =$$

$$= -39 \text{ KJ.} \rightarrow \text{reacción exotérmica.}$$

c) Pasamos de un estado ordenado (KClO<sub>3</sub> sólido) a un estado desordenado (se obtiene O<sub>2</sub> gas), luego  $\Delta S > 0$ .

d) El criterio de espontaneidad lo establece  $\Delta G$ , cuando  $\Delta G < 0$  la reacción es *espontánea*.

Por otra parte  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ .

Como  $|\Delta H| < 0$  y  $|T\Delta S| > 0$ , el segundo miembro de la ecuación anterior *será negativo* y por lo tanto el proceso *será espontáneo*.

**58.-** a) Calcule la variación de entalpía estándar correspondiente a la disociación del carbonato de calcio sólido en óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso. ¿ Es un proceso exotérmico o endotérmico?. Razone la respuesta.

Datos:  $\Delta H^{\circ}f \text{ CaCO}_3 = - 1206,9 \text{ KJ/mol}$  ;  $\Delta H^{\circ}f \text{ CO}_2 = - 393,13 \text{ KJ/mol}$   
 $\Delta H^{\circ}f \text{ CaO} = - 635,1 \text{ KJ/mol}$ .

b) ¿ Qué volumen de  $\text{CO}_2$ , en condiciones normales, se produce al descomponerse 750 gramos de  $\text{CaCO}_3$ ?

Datos: Masas atómicas: Ca = 40 ; C = 12 ; O = 16.

**Resolución:**

a) Reacción química:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$   $\Delta H = ?$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} \text{reacción} &= \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{reactivos}} = \\ &= [ 1 \text{ mol} \cdot ( - 393,13 \text{ KJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot ( - 635,1 \text{ KJ/mol})] - \\ &\quad - [ 1 \text{ mol} \cdot ( - 1206,9 \text{ KJ/mol})] = \\ &= 178,68 \text{ KJ} \text{ (se deben proporcionar)} \end{aligned}$$

Se trata de un proceso *endotérmico*.

b) Mm  $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ u} \rightarrow 100 \text{ g / mol}$ .

Según reacción química:

$1 \text{ mol CaCO}_3 / 1 \text{ mol CO}_2$  ;  $1 \text{ mol CaCO}_3 / 22,4 \text{ L. CO}_2$

$100 \text{ g CaCO}_3 / 22,4 \text{ L. CO}_2$ .

$$22,4 \text{ L. CO}_2 \\ 750 \text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{\text{-----}}{100 \text{ g CaCO}_3} = 168 \text{ L. CO}_2.$$

- 59.-** a) Para una reacción química entre gases, ¿ qué relación existe entre el calor de reacción a volumen constante y la variación de entalpía en la reacción? ¿Pueden ser iguales?. Razónelo.  
b) ¿ Podría decirse que una reacción cuya variación de entalpía es negativa es espontánea?. Justifíquelo.

**Resolución:**

- a) En los procesos a  $V = \text{constante}$ , el calor de reacción, coincide con la variación que experimenta la energía interna:  $q_v = \Delta U$

Sabemos que:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \\ \rightarrow \Delta H = q_v + p \cdot \Delta V$$

Suponiendo un comportamiento ideal para la mezcla de gases :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

A temperatura constante:

$$p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

por lo que podemos escribir :

$$\Delta H = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T ; \text{ cuando } \Delta n = 0 \rightarrow \Delta H = q_v.$$

- b) El criterio de espontaneidad viene dado por  $\Delta G$  cumpliendose que  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  y siendo el proceso espontáneo cuando  $\Delta G < 0$ .

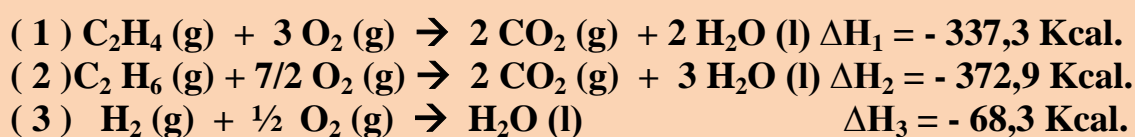
Para que el proceso *sea espontáneo* no sólo  $\Delta H < 0$ , también influye el signo de  $\Delta S$ . Si  $\Delta S > 0$ , reacción en la cual hay un aumento de desorden, esta será siempre *espontánea* . Por el contrario si  $\Delta S < 0$  la reacción *sólo será espontánea cuando*  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

**60.-** Calcule el calor de hidrogenación del eteno, sabiendo que el calor de combustión del eteno y del etano son de  $-337,3$  y  $-372,9$  Kcal/mol, respectivamente, y que la entalpía de formación del agua es de  $-68,3$  Kcal/mol.

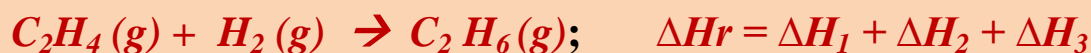
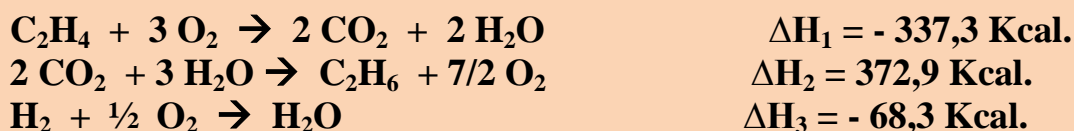
**Resolución:**



Reacciones dato:



Le damos la vuelta a la ( 2 ) :



Este procedimiento corresponde a la 2ª ley de Hess:

$$\Delta H_{reacción} = 1 \text{ mol } (-337,3 \text{ Kcal/mol}) + 1 \text{ mol } \cdot 372,9 \text{ Kcal/mol} -$$

$$- (1 \text{ mol } \cdot 68,3 \text{ Kcal/mol}) = -37,2 \text{ Kcal. (reacción exotérmico)}$$

**61.-** Conocidas las entalpías de formación estándar del etano ( $-84,5$  KJ/mol), el dióxido de carbono ( $-393,5$  KJ/mol) y el agua ( $-285,5$  KJ/mol):

- Calcula el calor de combustión molar del etano
- Calcula la energía desprendida al quemar 10 Kg de etano
- Calcula el calor de combustión molar a volumen constante
- Calcula los gramos y el volumen de etano, medido a  $23,00^\circ\text{C}$  y  $752$  mmHg, que se necesitan para calentar  $855$  g de agua desde  $18$  a  $90^\circ\text{C}$

Dato:  $C_{e_{\text{agua}}} = 4,18 \text{ J } \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$



**Resolución:**

a) Reacción de combustión del etano:



$$\Delta H_c = 2 \Delta H^{\circ}f(\text{CO}_2) + 3 \Delta H^{\circ}f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^{\circ}f(\text{C}_2\text{H}_6) =$$

$$= 2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-285,5 \text{ KJ/mol}) -$$

$$- 1 \text{ mol} \cdot (-84,5 \text{ KJ/mol}) = -1559 \text{ KJ}$$

b) Energía desprendida al quemar 19 g de etano:

$$10000 \text{ g C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30,08 \text{ g C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{-1559 \text{ KJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = -518.284,6 \text{ KJ}$$

c) Calor a  $V = \text{const}$ :

$$\Delta H = Q_p = Q_v + \Delta n R \cdot T$$

$$Q_v = Q_p - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$Q_v = -1559000 \text{ J} - (2 - 1 - 7/2) \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K} = -1552809,05 \text{ J}$$

d) Calor para calentar 855 g de agua:

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta t = 855 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/}^{\circ}\text{C} \cdot \text{g} \cdot (90 - 18)^{\circ}\text{C} = 257320,8 \text{ J}$$

Cantidad de etano necesaria:

$$257320 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{1559000 \text{ J}} = 0,165 \text{ mol C}_2\text{H}_6$$

Conozcamos el volumen de  $\text{C}_2\text{H}_6$ :  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

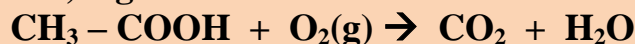
$$V = \frac{0,165 \cdot 0,082 \cdot 296}{752/760} = 4 \text{ L}$$

En lo referente a los gramos de  $C_2H_6$ :

$$N^{\circ} \text{ moles} = m/Mm$$

$$m = n^{\circ} \text{ moles} \cdot Mm = 0,165 \cdot 30,08 = 4,96 \text{ g } C_2H_6$$

**62.-** Cuando se quema 1 gramo de ácido acético ( $CH_3-COOH$ ) se desprenden 14,5 KJ, según:



a) ¿Cuál será el valor de la entalpía de combustión?.

b) Halle la entalpía estándar de formación del ácido acético.

Datos: Masas atómicas: C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

$\Delta H^{\circ}f CO_2 = -394 \text{ KJ/mol}$  ;  $\Delta H^{\circ}f H_2O = -259 \text{ KJ/mol}$

**Resolución:**

a) Reacción química :  $CH_3-COOH + 2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$

$Mm CH_3-COOH = 60 \text{ u} \rightarrow 60 \text{ g/mol}$ .

$$60 \text{ g } CH_3-COOH \cdot \frac{-14,5 \text{ KJ}}{1 \text{ g } CH_3-COOH} = -870 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{\text{combustion}} = -870 \text{ KJ/mol}$$

b)  $\Delta H^{\circ} \text{ combustion} = \sum \Delta H^{\circ}f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ}f \text{ reactivos}$

$$-870 \text{ KJ} = [2 \text{ mol} \cdot (-394 \text{ KJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (-259 \text{ KJ/mol})] -$$

$$- \Delta H^{\circ}f_{CH_3-COOH}$$

$$\Delta H^{\circ}f_{CH_3-COOH} = -436 \text{ KJ/mol}$$

**63.-** Para una determinada reacción a 25°C, el valor de  $\Delta H^\circ$  es 10,5 KJ, y el de  $\Delta S^\circ$  es 30,04 J/°K. Según esto, podemos afirmar que:

- a) Se trata de una reacción espontánea.
- b) Es una reacción exotérmica.
- c) Es una reacción en la que disminuye el desorden.
- d) La variación de energía libre es negativa.

**Resolución:**

a) **FALSO.**

Al sustituir datos en  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  :

$$\Delta G = 10,5 \text{ KJ} - [(273 + 25) \text{ K} \cdot 30,04 \cdot 10^{-3} \text{ KJ/K}] = 1,56 \text{ KJ.}$$

Al ser  $\Delta G > 0$  la reacción *no será espontánea.*

b) **FALSO**

Una reacción es exotérmica si  $\Delta H < 0$ , lo que *no ocurre en este caso.*

c) **FALSO**

Si disminuye el desorden es que  $\Delta S_{\text{productos}} < \Delta S_{\text{reactivos}}$  lo que implicaría que  $\Delta S < 0$ , que va en contra del *dato del enunciado.*

d) **FALSO**

Según hemos visto en el apartado *a)*

**64.-** Determine la cantidad de calor que se necesita emplear para producir 7 toneladas de óxido de calcio, mediante la descomposición de carbonato de calcio en su óxido de carbono, si el rendimiento de la descomposición es del 90 %.

Datos:  $\Delta H^\circ_f \text{ CaCO}_3 = - 1209,6 \text{ KJ/mol.}$

$\Delta H^\circ_f \text{ CO}_2 = - 393,3 \text{ KJ/mol.}$

$\Delta H^\circ_f \text{ CaO} = - 635,1 \text{ KJ/mol.}$

Mm CaO = 56,0 g/mol.



A *volumen constante* el *calor desprendido* es igual a la *energía interna* por mol de etanol:

$$2 \text{ g } \cancel{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46,08 \text{ g } \cancel{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = 4,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$Q_v = \Delta U = \frac{-59500 \text{ J}}{4,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = -1370.880 \text{ J/mol} = -1370,88 \text{ KJ/mol}$$

El calor a  $p = \text{const}$ :

$$\begin{aligned} Q_p &= Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = \\ &= -1370880 \text{ j/mol} + (2-3) \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K} = \\ &= -1373356,4 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

La  $\Delta H^{\circ}c = 2 \text{ mol} \cdot \Delta H^{\circ}f \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H^{\circ}f \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) -$

$- 1 \text{ mol } \Delta H^{\circ}f \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$-1373,36 \text{ KJ} = 2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ KJ/mol}) -$$

$$- 1 \text{ mol} \cdot \Delta H^{\circ}f \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$\Delta H^{\circ}f \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = -271 \text{ KJ/mol}$$

**64.-** La descomposición del tetraóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$ , ocurre espontáneamente a temperaturas altas. Los datos termodinámicos, a 298 K, se incluyen en la tabla adjunta. Determine para dicha reacción:

a)  $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$  a 298 K.

b) La variación de energía interna a 298 K.

c) Si la reacción es espontánea a 298 K en condiciones estándar.

d) La temperatura a partir de la cual el proceso es espontáneo (considere que  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$  son independientes de la temperatura).

	$\Delta H^{\circ}f(\text{Kj.mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ}(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,2	304
NO <sub>2</sub>	33,2	240

**Resolución:**

a) Reacción química : N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → 2 NO<sub>2</sub>

$$\Delta H^{\circ} \text{reacción} = \sum \Delta H^{\circ}f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ}f \text{ reactivos} =$$
$$= 2 \text{ mol} \cdot 33,2 \text{ Kj/mol} - 1 \text{ mol} \cdot 9,2 \text{ Kj/mol} = 57,2 \text{ Kj.}$$

$$\Delta S^{\circ} = \sum \Delta S^{\circ} \text{ productos} - \sum \Delta S^{\circ} \text{ reactivos} =$$
$$= 2 \text{ mol} \cdot 240 \text{ J/mol.K} - 1 \text{ mol} \cdot 304 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 176 \text{ J.K}^{-1}.$$

b)  $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$

$$\Delta U = 57,2 \text{ Kj} - (1 \text{ mol} \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ Kj/mol.K} \cdot 298 \text{ K}) = 54,7 \text{ Kj.}$$

c)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = 57,2 \text{ Kj} - (298 \text{ K} \cdot 176 \cdot 10^{-3} \text{ Kj/K}) = 4,75 \text{ Kj.}$$

Por tanto, al ser  $\Delta G > 0$ , el proceso *no será espontáneo* en condiciones estandar.

d)  $\Delta H - T\Delta S < 0$

$$T > \Delta H / \Delta S > 57,2 / 176 \cdot 10^{-3} > 325^{\circ}\text{K}; T > 325 \text{ K}$$

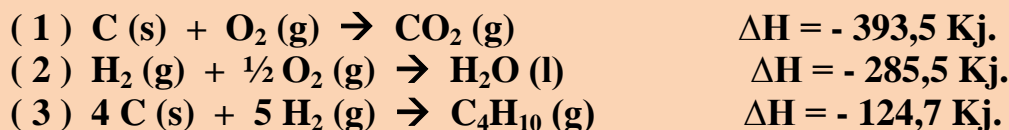
a partir de 325 °K (subiendo) la reacción *será espontánea*.

**65.-** Dadas las siguientes entalpías de formación: CO<sub>2</sub>(g) = - 393,5 KJ/mol ; H<sub>2</sub>O (l) = - 285,5 KJ/mol y C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>(g) = - 124,7 KJ/mol:

- Escriba las reacciones a las que se refieren estos datos.
- Calcule el calor de combustión del C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>(g).

**Resolución:**

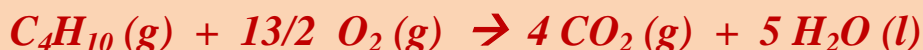
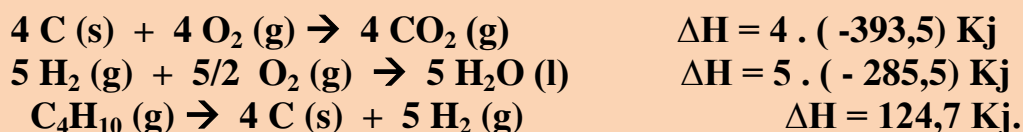
a) Los procesos químicos:



b) La reacción de combustión del butano ( C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ) es :



Si multiplicamos por 4 la (1), por 5 la (2) e invertimos la (3):



$$\Delta H_{\text{reacción}} = 4 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 5 \text{ mol} \cdot (-285,5$$

$$\text{KJ/mol}) + 124,7 = - 2877 \text{ KJ.}$$

( se desprenden )

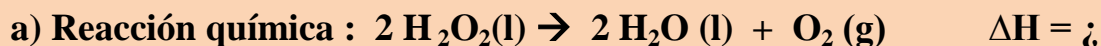
66.- Dada la reacción:



- a) Explica si la descomposición del agua oxigenada es un proceso endotérmico o exotérmico.  
 b) Determina si el proceso es espontáneo en condiciones estándar.  
 ¿ Es espontánea a cualquier temperatura?.

<u>COMPUESTO</u>	<u>ΔH<sup>o</sup>f KJ/mol</u>	<u>ΔS<sup>o</sup>J/mol.K</u>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	- 187,8	109,6
H <sub>2</sub> O(l)	- 285,8	70
O <sub>2</sub> (g)	0	205

**Resolución:**



$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} \text{reacción} &= \sum \Delta H^{\circ} f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ} f \text{ reactivos} = \\ &= [ 2 \text{ mol} \cdot (- 285,8 \text{ KJ/mol}) + 1 \cdot 0 ] - [ 2 \text{ mol} \cdot (- 187,7 \text{ KJ/mol}) ] = \\ &= - 196 \text{ KJ}.\end{aligned}$$

Al ser  $\Delta H < 0$  la reacción es *endotérmica*.

b) Debemos calcular  $\Delta G$ :  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  (1)

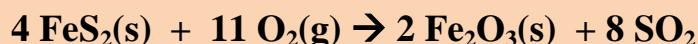
$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} \text{reacción} &= \sum \Delta S^{\circ} \text{ productos} - \sum \Delta S^{\circ} \text{ reactivos} = \\ &= ( 2 \text{ mol} \cdot 70 \text{ J/mol.K} + 1 \text{ mol} \cdot 205 \text{ J/mol.K} ) - \\ &\quad - ( 2 \text{ mol} \cdot 109,6 \text{ J/mol.K} ) = 126 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Volvemos a (1):

$$\Delta G = - 196 \text{ KJ} - 298 \text{ K} \cdot 0,126 \text{ KJ/mol.K} = - 233,6 \text{ KJ}.$$

Por tanto el proceso *será espontáneo* y podemos afirmar que el ser siempre  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , *la espontaneidad se mantendrá a cualquier temperatura*.

**67.-** La tostación de la pirita se produce según:



Calcula:

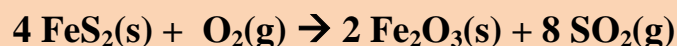
- La entalpía de reacción estándar.
- La cantidad de calor, a presión constante, desprendida en la combustión de 25 g de pirita del 90% de riqueza en peso.

Datos: Ma Fe = 55,8 ; Ma S = 32.

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} f[\text{FeS}_2(\text{s})] &= -177,5 \text{ KJ/mol} ; \Delta H^{\circ} f[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = -822,2 \text{ KJ/mol} ; \\ \Delta H^{\circ} f[\text{SO}_2(\text{g})] &= -296,8 \text{ KJ/mol}.\end{aligned}$$

**Resolución:**

a) Reacción problema:





Según la 1ª Ley de Hess:

$$\Delta H^{\circ} r = \sum \Delta H^{\circ} f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ} f_{\text{reactivos}}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} r &= [ 2 \text{ mol} \cdot (-822,2 \text{ Kj/mol}) + 8 \text{ mol} \cdot (-296,8 \text{ Kj/mol}) ] - \\ &\quad - [ 4 \text{ mol} \cdot (-177,5 \text{ Kj/mol}) ] = \\ &= -3308,8 \text{ Kj. (proceso exotérmico)}\end{aligned}$$

b) En los 25 gramos de pirita del 90% tenemos:

$$25 \text{ g muestra pirita} \cdot 90 \text{ g pirita/100 g muestra} = 22,5 \text{ g de FeS}_2$$

$$\text{Mm FeS}_2 = 119,8 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol FeS}_2 / 119,8 \text{ g}$$

Los moles de pirita que se ponen en juego:

$$22,5 \text{ g FeS}_2 \cdot 1 \text{ mol/119,8 g FeS}_2 = 0,188 \text{ mol de FeS}_2$$

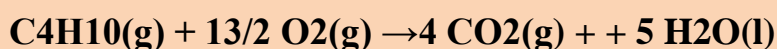
A presión constante el calor de reacción es igual a  $\Delta H^{\circ} r$  ( $Q = \Delta H^{\circ} r$ ):

$$0,188 \text{ mol FeS}_2 \cdot (-3308,8 \text{ Kj/4 mol FeS}_2) = -155,5 \text{ Kj. (se desprende energía).}$$

**68.-** La variación de entalpía estándar de combustión del butano es 2600 Kj/mol. a) Calcula la reacción termoquímica correspondiente, b) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 1 m<sup>3</sup> de butano medido en condiciones estándar (25°C y 1 atm de presión) c) Calcula el valor de la variación de energía interna por mol de butano en condiciones estándar.

**Resolución:**

Reacción química:



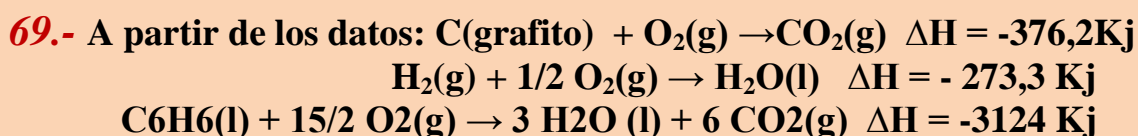
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{102325 \text{ N/m}^2 \cdot 1 \text{ m}^3}{8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 298 \text{ K}} = \frac{101325 \text{ J}}{8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 298 \text{ K}} = 40,9 \text{ moles}$$

$$Q = -2600 \text{ KJ/mol} \cdot 40,9 \text{ mol} = 106383,1 \text{ KJ}$$

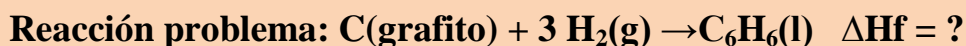
$$\Delta U = Q_v = Q_p - \Delta n RT =$$

$$-2600000 \text{ J/mol} - (4 - 13/2 - 1) \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K} =$$
$$= -2591332,7 \text{ J/mol}$$



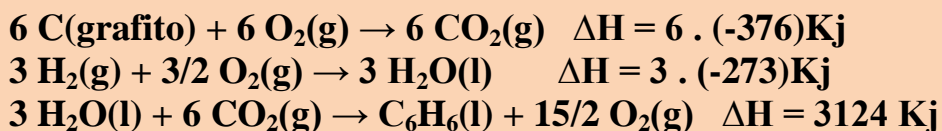
Calcula el calor de formación del benceno en KJ/mol a partir de sus elementos:

**Resolución:**



Aplicando la ley de Hees:

Multiplicaremos la 1ª por 6, la segunda por 3 y a la tercera le daremos la vuelta:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 =$$

$$\Delta H = 6 \text{ mol} \cdot (-376,2 \text{ Kj/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-273,3 \text{ Kj/mol}) + \\ + 1 \text{ mol} \cdot 3124 \text{ Kj/mol} = 46,9 \text{ Kj}$$

**70.-** Las entalpías de combustión del propano y del butano, a 25°C y 1 atm, son -2220 Kj/mol y -2876 Kj/mol, respectivamente.

a) Calcula la diferencia de calor desprendido al quemar 10 gramos de cada uno de estos gases.

b) Calcula la diferencia de calor desprendida al quemar 10 litros de cada uno de estos gases, medidos a 25°C y 1 atm.

Datos: Ma C = 12 ; Ma H = 1.

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1}.$$

**Resolución:**

a) Mm propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) = 44 u  $\rightarrow$  **1 mol  $\text{C}_3\text{H}_8$  / 44 g.**

Mm butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) = 58 u  $\rightarrow$  **1 mol  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  / 58 g.**

Moles de  $\text{C}_3\text{H}_8$  puestos en juego:

$$10 \text{ g } \cancel{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot 1 \text{ mol}/\cancel{44 \text{ g}} = 0,227 \text{ moles de } \text{C}_3\text{H}_8.$$

Moles de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  puestos en juego:

$$10 \text{ g } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot 1 \text{ mol}/\cancel{58 \text{ g}} = 0,172 \text{ moles de } \text{C}_4\text{H}_{10}.$$

Energía desprendida por el  $\text{C}_3\text{H}_8$ :

$$0,227 \text{ mol } \cancel{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot (-2220 \text{ Kj}/\cancel{\text{mol}}) = -503,94 \text{ Kj}.$$

Energía desprendida por  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ :

$$0,172 \text{ mol } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot (-2876 \text{ Kj}/\cancel{\text{mol}}) = -494,67 \text{ Kj}.$$

$$\Delta E = -503,94 - (-494,67) = -9,27 \text{ Kj}.$$

En la combustión del  $\text{C}_3\text{H}_8$  se desprenden **9,27 Kj** más que en la combustión del  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

b) Si aplicamos la ecuación general de los gases perfectos a estos dos gases, cuyas cantidades (en volumen) y condiciones son iguales para los dos, el número de moles puestos en juego de gases son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L} = n \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} (273+25) \text{ K}$$

$$n = 0,409 \text{ moles.}$$

La energía desprendida por el  $\text{C}_3\text{H}_8$  será:

$$0,409 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8 \cdot (-2220 \text{ KJ/mol}) = -907,98 \text{ KJ.}$$

La energía desprendida por el  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  es:

$$0,409 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10} \cdot (-2876 \text{ KJ/mol}) = -1176,24 \text{ KJ.}$$

$$\Delta E = -907,98 - (-1176,24) = 268,26 \text{ KJ.}$$

En este caso el calor desprendido por  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  es *superior* al desprendido por  $\text{C}_3\text{H}_8$ , en **268,26 KJ**.

**71.-** Responde, justificando brevemente la respuesta, a las siguientes cuestiones:

- Para una reacción espontánea con  $\Delta S$  positiva ¿será obligatoriamente  $\Delta H$  negativo?
- ¿Qué condiciones deben cumplirse para que una reacción endotérmica sea espontánea?  
¿Qué efecto tiene sobre  $\Delta H$  de una reacción la adición de un catalizador?.

**Resolución:**

- La relación entre la variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , la variación de entropía,  $\Delta S$  y la variación de entalpía,  $\Delta H$  es :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Si la reacción *es espontánea* tenemos  $\Delta G < 0$ . Al ser  $\Delta S > 0$ , el término  $(-T.\Delta S)$  será *negativo*; luego,  $\Delta H$  *no tiene por qué ser obligatoriamente negativo*, puede ser *positivo* siempre y cuando se cumpla, en valor absoluto:

$$|\Delta H| < |T . \Delta S|$$

- b) Teniendo en cuenta lo expuesto en el apartado anterior, una reacción endotérmica,  $\Delta H > 0$ , es espontánea siempre que  $\Delta S > 0$  y:

$$|\Delta H| < |T . \Delta S|$$

- c) *Ninguno*. La adición de un catalizador modifica los aspectos cinéticos, pero no los termodinámicos.

**72.-** Para una determinada reacción  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$  (valores que pueden considerarse constantes con la temperatura). Responde razonadamente:

- a) Si en esa reacción se desprende o se absorbe calor.  
b) La energía de activación de esa reacción será positiva o negativa.  
c) Si la reacción es espontánea siempre, o habrá una temperatura límite a partir de la cual, o por debajo de la cual, no lo sea.

**Resolución:**

- a) En esta reacción se *absorbe calor* puesto que  $\Delta H^{\circ} > 0$ .  
b) *La energía de activación de esa reacción, y de cualquier otra, es siempre positiva*, ya que es la diferencia de energía entre el estado de transición, que ocupa siempre el “*máximo*” *energético* y los reactivos.  
c) Cuando un factor es favorable, aumento del desorden,  $\Delta S^{\circ} > 0$ , y otro desfavorable, proceso endotérmico,  $\Delta H^{\circ} > 0$ , la reacción *no siempre es espontánea*, sino que depende de la *temperatura*:

Si  $|\Delta H^{\circ}| > |T.\Delta S^{\circ}|$ , cosa que ocurre a bajas temperatura,  $\Delta G > 0$  y por lo tanto la reacción *no es espontánea*.

Si  $|\Delta H^{\circ}| < |T \cdot \Delta S^{\circ}|$ , circunstancia que se produce a altas temperaturas,  $\Delta G < 0$  la reacción será *espontánea*.

De la segunda condición:  $T > |\Delta H^{\circ}|/|\Delta S^{\circ}|$ , es decir, *para una temperatura cuyo valor esté por debajo de ese cociente, la reacción no será espontánea*.

Cuando  $T = |\Delta H^{\circ}|/|\Delta S^{\circ}|$ , el sistema *está en equilibrio*.

**73.-** Consideremos que reaccionan a 298 K según la reacción:

$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO(g)$  a 298 K ¿es espontánea la reacción?

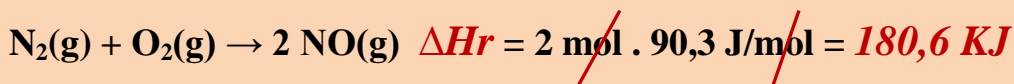
DATOS:  $\Delta H^{\circ}_{f,NO} = 90,3 \text{ KJ/mol}$ ,  $S^{\circ}_{N_2} = 191,5 \text{ J/(mol.K)}$ ,

$S^{\circ}_{O_2} = 205 \text{ J/(mol . K)}$

$S^{\circ}_{NO} = 210,6 \text{ J/(mol . K)}$

**Resolución:**

La propia reacción propuesta:



La Entropía será:

$$\begin{aligned} \Delta S_r &= 2 S^{\circ}_{NO} - S^{\circ}_{N_2} - S^{\circ}_{O_2} = \\ &= 2 \text{ mol} \cdot 210,6 \text{ J/mol.K} - 1 \text{ mol} \cdot 191,5 \text{ J/mol.K} - 1 \text{ mol} \cdot 205 \text{ J/mol.K} = \\ &= 24,7 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_r &= \Delta H^{\circ}_r - T \cdot \Delta S^{\circ}_r = 180,6 \cdot 10^3 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 24,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = \\ &= 173239,4 \text{ J/mol} > 0 \rightarrow \text{la reacción } \textit{no es espontánea} \text{ a } 298 \text{ K} \end{aligned}$$

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r < 0 \rightarrow \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r < 0 \rightarrow \Delta H_r < T \cdot \Delta S_r$$

Como  $\Delta H_r > 0$  (reacción endotérmica), para que sea espontánea:

- 1.-  $\Delta S_r$  debe ser *positiva*
- 2.-  $T$  tiene que ser lo *suficientemente elevada*, de manera que  $T > \Delta H_r / \Delta S_r$

**74.-** Para cierto proceso tenemos los siguientes valores:  $\Delta H = -240 \text{ KJ}$  y  $\Delta S = -110 \text{ J/mol}$ . Suponiendo que, aproximadamente, los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura, ¿a qué temperatura se alcanzara el equilibrio del sistema? ¿A qué temperatura es espontánea?

**Resolución:**

El equilibrio  $\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \rightarrow$

$$\rightarrow T = \Delta H / \Delta S = -240000 \text{ J} / (-110 \text{ J/K}) = 2181,8 \text{ K}$$

Al ser  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$ , esta temperatura marca el límite a partir del cual la reacción *deja de ser espontánea*, es decir, *será espontánea a temperaturas inferiores* a la calculada (así se satisface que  $\Delta G < 0$ )

**75.-** ¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a  $25^\circ\text{C}$  fuese espontánea a temperatura más alta?. Sabemos que:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ; si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0 \rightarrow$  Sería *siempre espontánea*

**Resolución:**

Si  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0 \rightarrow$  Sería espontánea a *temperaturas bajas*

Si  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0 \rightarrow$  Sería espontánea a *temperaturas altas*

Estos dos últimos casos son los que nos podrían afectar: si  $\Delta H > 0$  la reacción *no es espontánea a bajas temperaturas*. Por lo que si  $\Delta S < 0$  la reacción *no sería espontánea en ningún caso*, mientras que si  $\Delta S > 0$  *si podría ser espontánea a altas temperaturas*.

**76.-** Mediante la fotosíntesis, las plantas verdes producen oxígeno y glucosa a partir de dióxido de carbono y agua, según la reacción:



La variación de entalpía estándar de esta reacción es 2813,1 KJ/mol.

Calcula:

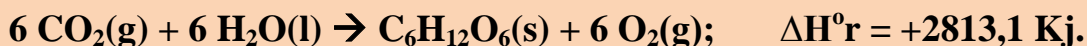
- La entalpía de formación estándar de la glucosa.
- La energía necesaria para obtener 100 gramos de glucosa mediante fotosíntesis.

Datos:  $\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) = -393,51 \text{ KJ/mol}$  ;  $\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8 \text{ KJ/mol}$ .

Ma: C = 12 ; Ma O = 16 ; Ma H = 1.

**Resolución:**

a) Reacción química:



Si aplicamos la ecuación de la 1ª ley de Hess:

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$+2813,1 \text{ KJ} = ( 1 \text{ mol} \cdot \Delta H^\circ_f \text{glucosa} ) - [ 6 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 6 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ KJ/mol}) ]$$

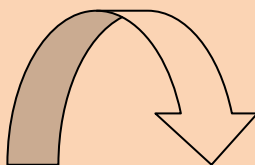
$$\Delta H^\circ_f \text{glucosa} = -1262,76 \text{ KJ/mol.}$$

b) Mm  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 / 180 \text{ g.}$

$$100 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 1 \text{ mol}/180 \text{ g} = 0,556 \text{ moles de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6.$$

La cantidad de energía necesaria para obtener esta cantidad será:

$$0,556 \text{ mol} \cdot 2813,1 \text{ KJ/mol} = 1564,1 \text{ KJ.}$$





**77.-** El carbonato de calcio (s) se descompone térmicamente en óxido de calcio (s) y dióxido de carbono (g).

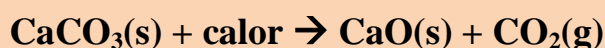
a) Calcula, a partir de los datos dados, el calor de la reacción de descomposición.

b) Calcula el calor absorbido o desprendido en el proceso si se obtienen 12,8 g de óxido de calcio.

Datos:  $\Delta H^{\circ}f_{\text{CaO(s)}} = -633 \text{ KJ/mol}$  ;  $\Delta H^{\circ}f_{\text{CO}_2(\text{g})} = -393 \text{ KJ/mol}$  ;  
 $\Delta H^{\circ}f_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = -1207 \text{ KJ/mol}$ .

**Resolución:**

a) La reacción de descomposición del carbonato de calcio es:



Recordemos que:

$$\Delta H^{\circ}r = \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{reactivos}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}r &= [ 1 \text{ mol} \cdot (-633 \text{ KJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ KJ/mol}) ] - \\ &\quad - [ 1 \text{ mol} \cdot (-1207 \text{ KJ/mol}) ] = \\ &= 181 \text{ KJ. (Se trata de una reacción endotérmica).} \end{aligned}$$

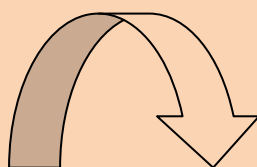
b) Mm CaO = 56,08 u  $\rightarrow$  **1 mol CaO/56,08 g.**

Los moles correspondientes a 12,8 g de esta sustancia serán:

$$12,8 \text{ g CaO} \cdot 1 \text{ mol} / 56,08 \text{ g} = 0,228 \text{ moles de CaO.}$$

El calor absorbido será:

$$0,228 \text{ mol CaO} \cdot 181 \text{ KJ/mol} = 41,3 \text{ KJ.}$$



**78.-** El butano y el propano son dos gases combustibles utilizados en la industria y en las casas.

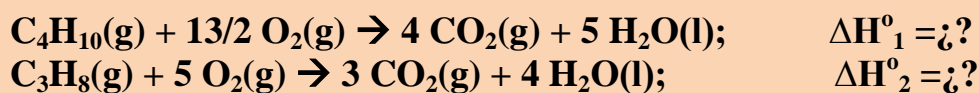
a) Escribe las reacciones de combustión del butano y del propano, y calcula, para cada combustión, el calor a presión constante liberado en condiciones estándar, a 25°C, cuando se forma un mol de CO<sub>2</sub>.

b) Considerando el calor a presión constante liberado cuando se forma 1 mol de CO<sub>2</sub>, justifica cuál de los dos gases contribuirá más al agravamiento del efecto invernadero.

Datos:  $\Delta H^{\circ}_f$ <sub>propano</sub> = -103,8 Kj/mol ;  $\Delta H^{\circ}_f$ <sub>butano</sub> = -126,5 Kj/mol ;  
 $\Delta H^{\circ}_f$ <sub>H<sub>2</sub>O(l)</sub> = -285,8 Kj/mol ;  $\Delta H^{\circ}_f$ <sub>CO<sub>2</sub>(g)</sub> = -393,5 Kj/mol.

### **Resolución:**

a) Las ecuaciones de combustión son:



El calor de reacción, a presión constante es igual a  $\Delta H^{\circ}_r$ , luego:

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ}_f \text{ reactivos}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_1 &= [ 5 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ Kj/mol}) + 4 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ Kj/mol}) ] - \\ & - [ 1 \text{ mol} \cdot (-126,5 \text{ Kj/mol}) + 13/2 \text{ mol} \cdot 0 \text{ Kj/mol} ] = \\ & = \mathbf{-2876,5 \text{ Kj}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_2 &= [ 4 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ Kj/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ Kj/mol}) ] - \\ & - [ 1 \text{ mol} \cdot (-103,8 \text{ Kj/mol}) + 5 \text{ mol} \cdot 0 ] = \mathbf{-2219,9 \text{ Kj}}. \end{aligned}$$

Estamos en condiciones de calcular el calor liberado por mol obtenido de CO<sub>2</sub>:

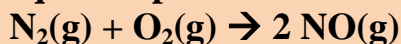
$$\text{Butano: } 1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot (-2876,5 \text{ Kj}/4 \text{ mol CO}_2) = \mathbf{-719,1 \text{ Kj/mol}}.$$

$$\text{Propano: } 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot (-2219,9 \text{ Kj}/3 \text{ mol CO}_2) = \mathbf{-740,0 \text{ Kj/mol}}.$$

b) Como se sabe, el dióxido de carbono es uno de los gases presentes en la atmósfera que contribuye al efecto invernadero.

*Es preferible el empleo de propano pues libera menos CO<sub>2</sub> a la atmósfera para una cantidad de energía generada muy parecida.*

**79.-** Determina a qué temperatura será espontánea la reacción:



Datos:  $\Delta S^\circ$  (Kj . mol<sup>-1</sup> . K<sup>-1</sup>): NO = 0,21 ; O<sub>2</sub> = 0,20 ; N<sub>2</sub> = 0,19;

$\Delta H^\circ_{\text{fNO}} = 90,4 \text{ Kj.mol}^{-1}$ .

Ma: O = 16,0 ; S = 32,0

Número de Avogadro:  $6,022 \cdot 10^{23}$ .

**Resolución:**

Decimos que una reacción *es espontánea*, a presión y temperatura constante, cuando se cumple la condición de que  $\Delta G < 0$ .

Sabemos que para determinar el valor de  $\Delta G$  debemos utilizar la ecuación de la energía libre de Giss:

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

Reacción química:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$  ( 1 )

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \Delta H^\circ_{\text{reactivos}} =$$

$$= ( 2 \text{ mol} \cdot 90,4 \text{ Kj/mol} ) - [ 1 \text{ mol} \cdot 0 + 1 \text{ mol} \cdot 0 ] = 180,8 \text{ Kj.}$$

$$\Delta S^\circ_r = \sum S^\circ_{\text{productos}} - \sum S^\circ_{\text{reactivos}} =$$

$$[ 2 \text{ mol} \cdot 0,21 \text{ Kj/mol.K} ] - [ 1 \text{ mol} \cdot 0,19 \text{ Kj/mol.K} +$$

$$+ 1 \text{ mol} \cdot 0,20 \text{ Kj/mol.K} ] = 0,03 \text{ Kj/K.}$$

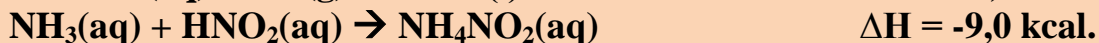
Aplicando la ecuación ( 1 ):

$$\Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \quad ; \quad 180,8 \text{ Kj} - T \cdot 0,03 \text{ Kj/K} < 0$$

$$T > 180,8 \text{ Kj} / 0,03 \text{ Kj/K} > 6027 \text{ K.}$$

Este cálculo nos dice que la reacción anterior *solo es espontánea a temperaturas superiores a 6027 K.*

**80.-** Determina la entalpía molar de formación del ácido nitroso disuelto a partir de los siguientes datos:



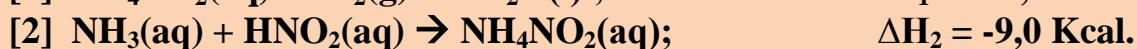
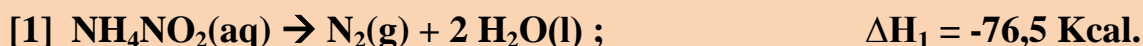
Datos: Entalpía molar de formación del agua líquida = -68,3 kcal.

**Resolución:**

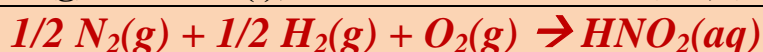
Reacción problema:



Reacciones dato:



Estudiando la reacción problema y comparándola con las reacciones dato llegamos a la conclusión que: le damos la vuelta a las reacciones 1 y 2, dividimos por dos la ecuación 3 y multiplicamos por dos la reacción 4. De esta forma podemos conocer la entalpía molar de formación del ácido  $\text{HNO}_2(\text{aq})$ :



$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H_r = 76,5 \text{ Kcal} + 9,0 \text{ Kcal} + 20,3 \text{ Kcal} - 136,6 \text{ Kcal} = -30,8 \text{ Kcal.}$$

La entalpía molar de formación es: *-30,8 Kcal/mol.*

**81.-** A partir de los siguientes datos a 298 K, justifica si las siguientes frases son verdaderas o falsas:

- La formación del NO a partir de nitrógeno y oxígeno en condiciones estándar es un proceso endotérmico.
- La energía libre de Gibbs de formación del NO<sub>2</sub> es menor que la del NO; por tanto, el NO<sub>2</sub> se forma más rápidamente que el NO.
- La oxidación con oxígeno en condiciones estándar de NO a NO<sub>2</sub> es exotérmica.
- La oxidación con oxígeno en condiciones estándar de NO a NO<sub>2</sub> es espontánea.

	$\Delta H^{\circ}f(\text{Kj/mol})$	$\Delta G^{\circ}f(\text{Kj/mol})$
NO(g)	90,25	86,57
NO <sub>2</sub> (g)	33,18	51,30

**Resolución:**

Los datos de la tabla:

	$\Delta H^{\circ}f(\text{Kj/mol})$	$\Delta G^{\circ}f(\text{Kj/mol})$
NO(g)	90,25	86,57
NO <sub>2</sub> (g)	33,18	51,30

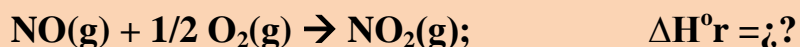
nos indican que las reacciones de formación estándar del NO(g) y NO<sub>2</sub>(g) son a 298 K:

- Que las reacciones son endotérmicas puesto que  $\Delta H > 0$ .
- Que son no espontáneas puesto que  $\Delta G > 0$ .

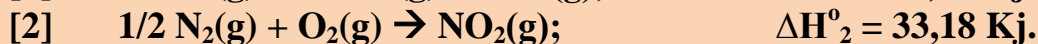
Luego:

- VERDADERA.** Según lo hemos expuesto anteriormente.
- FALSA.** Las magnitudes termodinámicas no proporcionan ninguna información sobre la cinética de reacción.
- VERDADERA.** La justificación la tenemos con la aplicación de la ley de Hess:

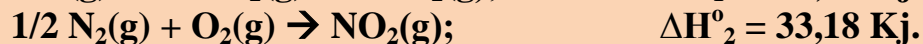
Reacción problema:



Reacciones dato:



Si le damos la vuelta a la a la reacción [1]:

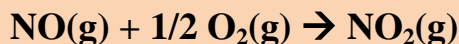


$$\Delta H^\circ r = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2$$

$$\Delta H^\circ r = -90,25 + 33,18 = -57,07 \text{ Kj.}$$

Al ser  $\Delta H^\circ r < 0$ , la reacción será *exotérmica*.

d) **VERDADERA**. Tenemos la reacción:



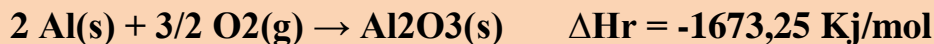
Si calculamos  $\Delta G^\circ r$ , mediante la ecuación:

$$\Delta G^\circ r = \sum \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G^\circ r = 51,30 \text{ Kj} - 88,57 \text{ Kj} = -35,27 \text{ Kj.}$$

Llegamos a la conclusión de que la oxidación del NO(g) a NO<sub>2</sub>(g) *es espontánea* en condiciones estándar.

**82.-** Según la reacción de oxidación del Aluminio:



Calcula:

a) Calor de formación del óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

b) La entropía de la reacción

c) La espontaneidad de la reacción a 25°C; se oxidará el aluminio a temperatura ambiente?

DATOS: S<sub>Al</sub> = 28,29 J/mol .K , S<sub>O<sub>2</sub></sub> = 204,82 J/mol .K

S<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)</sub> = 50,95 J/mol .K

### Resolución:

El calor de formación lo conocemos puesto que la formación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos la proporciona el ejercicio con  $\Delta H_r = \Delta H^{\circ}f = -1673,25 \text{ KJ/mol}$

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta S^{\circ}r &= S_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 S_{\text{Al}} - 3/2 S_{\text{O}_2} = 1 \text{ mol} \cdot 50,95 \text{ J/mol.K} - \\ &- 2 \text{ mol} \cdot 28,29 \text{ J/mol.K} - 3/2 \text{ mol} \cdot 204,82 \text{ J/mol.K} = \\ &= -312,89 \text{ J/ K} \end{aligned}$$

El valor negativo nos dice que pasamos de un sistema *desordenado* a otro *más ordenado*.

$$\begin{aligned} \text{c) } \Delta G^{\circ}r &= \Delta H^{\circ}r - T\Delta S^{\circ}f = (-1673250 \text{ J}) - 298 \text{ K} (-312,89 \text{ J/ K}) = \\ &= -1580008,78 \text{ J} = -1580 \text{ KJ} < 0 \rightarrow \text{R. espontánea} \end{aligned}$$

A temperatura ambiente la reacción *es espontánea* y el aluminio se oxida a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puesto que:

**83.-** La reacción de hidrogenación del eteno para dar etano es:



Se pide:

- Calcula a partir de las entalpías de combustión del eteno y del etano y de la entalpía de formación del agua, la entalpía de la reacción de hidrogenación, haciendo uso de la ley de Hees.
- Calcula la cantidad de calor que acompaña a la reacción de hidrogenación cuando se consumen 11,3 litros de  $\text{H}_2$  a 1 atm de presión y  $0^{\circ}\text{C}$ .

Datos:  $\Delta H^{\circ}_{\text{combustiónC}_2\text{H}_4} = -1386,1 \text{ KJ/mol}$ .

$\Delta H^{\circ}_{\text{combustiónC}_2\text{H}_6} = -1539,9 \text{ KJ/mol}$ .

$\Delta H^{\circ}_{\text{fH}_2\text{O}} = -285,6 \text{ KJ/mol}$ .

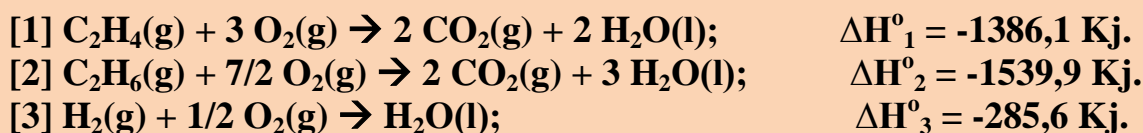
$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$

### Resolución:

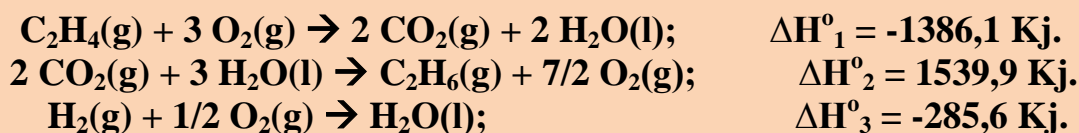
a) La reacción de hidrogenación, reacción problema, es:



Reacciones dato que podemos obtener del enunciado del problema:



Podemos obtener la reacción problema dando la vuelta a la reacción 2:



$$\Delta H^{\circ}r = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3$$

$$\Delta H^{\circ}r = -1386,1 + 1539,9 - 285,6 = -131,8 \text{ Kj.}$$

b) En condiciones normales:  $1 \text{ mol H}_2/22,4 \text{ L. H}_2$

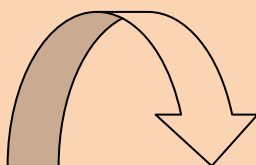
$$11,3 \text{ L. H}_2 \cdot 1 \text{ mol}/22,4 \text{ L. H}_2 = 0,504 \text{ moles de H}_2.$$

Según la reacción química:

$$1 \text{ mol H}_2 / -131,8 \text{ Kj.}$$

Luego la energía asociada a los 11,3 L. de H<sub>2</sub> es:

$$0,504 \text{ mol H}_2 \cdot (-131,8 \text{ Kj/mol H}_2) = -66,4 \text{ Kj. (se desprenden).}$$





**84.-** La entalpía estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso es -393,5 KJ/mol, la del agua líquida -285,8 KJ/mol y la del metano gaseoso -748,0 KJ/mol.

- a) ¿Cuál es la entalpía estándar de combustión del gas metano?  
b) ¿Cuántas calorías se intercambian al quemar 10 gramos de metano? ¿Se absorben o se desprenden?.

Dato: 1 Julio = 0,239 calorías.

**Resolución:**

a) La reacción de combustión del metano es:



Como tenemos los datos de las entalpías de formación:

$$\Delta H^{\circ} r = \sum \Delta H^{\circ} f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ} f_{\text{reactivos}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} r &= [ 1 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ KJ/mol}) ] - \\ &\quad - [ 1 \text{ mol} \cdot (-748,0 \text{ KJ/mol}) ] = \\ &= -217,1 \text{ KJ} \end{aligned}$$

- c) Hemos deducido en el apartado anterior que la combustión del metano es un **proceso exotérmico** ( $\Delta H < 0$ ). En la combustión de 10 gramos de metano **HABRÁ UN DESPRENDIMIENTO DE ENERGÍA**, que vamos a determinar:

Del apartado anterior podemos establecer que:

$$1 \text{ mol CH}_4 / -217,1 \text{ KJ.}$$

Los moles de metano puestos en juego son:

$$\text{Mm CH}_4 = 16 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol} / 16 \text{ g.}$$

$$10 \text{ g} / \text{CH}_4 \cdot 1 \text{ mol} / 16 \text{ g} = 0,625 \text{ mol CH}_4.$$

$$0,625 \text{ mol CH}_4 \cdot (-217,1 \text{ KJ/mol}) = \\ = -135,68 \text{ KJ} \cdot 1000 \text{ J/1 KJ} \cdot 0,239 \text{ cal/J} = -32429,31 \text{ cal.}$$

**85.-** Considera la reacción química siguiente:  $2 \text{ Cl(g)} \rightarrow \text{ Cl}_2\text{(g)}$ .  
Contesta de forma razonada:

- ¿Qué signo tiene la variación de entalpía de dicha reacción?
- ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción?
- ¿La reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas?
- ¿Cuánto vale  $\Delta H$  de la reacción, si la energía Cl – Cl es  $243 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### **Resolución:**

La reacción problema es:



- Cada átomo de cloro tiene un electrón desapareado que lo pueden utilizar para la formación de un enlace covalente que una los dos átomos de cloro y obtengamos la molécula de gas cloro(  $\text{ Cl}_2$ ). *Esta unión estabilizará el sistema mediante el desprendimiento de energía. La reacción es exotérmica y se cumple que  $\Delta H < 0$ .*
- En el miembro de la izquierda hay dos moles de reactivo gaseoso y en la derecha existe un mol de producto gaseoso, el desorden es mayor en la izquierda que en la derecha, es decir,  $S_{\text{reactivos}} > S_{\text{productos}}$  por lo que:

$$\Delta S = S_{\text{productos}} - S_{\text{reactivos}} \rightarrow \Delta S < 0.$$

- Para que la reacción sea espontánea:  $\Delta G < 0$ .

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

$$\Delta H < 0 \text{ (-)}$$

$$\Delta S < 0 \text{ (-)}$$

Llevamos los signos a la ecuación (1):

$$(-) - (-)$$

Si estamos trabajando a temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S| \rightarrow$

$$|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0.$$

La reacción *no sería espontánea*.

$$(-) - (-)$$

$$|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0.$$

la reacción *sería espontánea*.

- d) La energía de reacción coincide en módulo con la energía de enlace  $Cl - Cl$  pero con signo negativo puesto que en el apartado a) se llegó a la conclusión que:

$$\Delta H < 0, \text{ es decir, } \Delta H_r = -243 \text{ KJ.}$$

**86.-** Para el proceso  $N_2O(g) + 3/2 O_2(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$  a 298 K, calcula:

a) La entalpía de reacción, indicando si es un proceso endotérmico o exotérmico

b) La variación de entropía y energía libre. Indique si se trata de un proceso espontáneo en estas condiciones y en que intervalo de temperatura lo será (supon que la entalpía y la entropía no varían con la temperatura)

DATOS:  $\Delta H^{\circ}f_{N_2O} = 81,6 \text{ KJ/mol}$  ;  $\Delta H^{\circ}f_{NO_2} = 33,2 \text{ KJ/mol}$

$S^{\circ}_{N_2O} = 220,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  ,  $S^{\circ}_{NO_2} = 240,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $S^{\circ}_{O_2} = 205,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

**Resolución:**

a) Reacción química:



$$\Delta H_r = 2 \Delta H^{\circ}f_{NO_2} - \Delta H^{\circ}f_{N_2O} = 2 \text{ mol} \cdot 33,2 \text{ KJ/mol} -$$

$$- 1 \text{ mol} \cdot 81,6 \text{ KJ/mol} = -15,2 \text{ KJ} \rightarrow \text{R. Exotérmica}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_r &= 2 S^\circ_{\text{NO}_2} - S^\circ_{\text{N}_2\text{O}} - 3/2 S^\circ_{\text{O}_2} = \\ &= 2 \text{ mol} \cdot 240,1 \text{ J/mol.K} - 1 \text{ mol} \cdot 220,1 \text{ J/mol.K} - \\ &\quad - 3/2 \text{ mol} \cdot 205,2 \text{ J/mol.K} = -47,7 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -15200 \text{ J} - 298 \text{ K} (-47,7 \text{ J/K}) = -985,4 \text{ J}$$

→ **R. Espontánea** a 25°C

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r < 0 \rightarrow \Delta H_r < T\Delta S_r$$

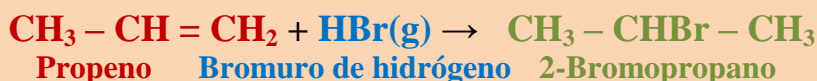
$$-15200 \text{ J} < T \text{ K} (-47,7 \text{ J/K}) \rightarrow T < 318,7 \text{ K}$$

**87.-** Sea la reacción:  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HBr(g)} \rightarrow \text{Producto (g)}$

- Completa la reacción e indica el nombre de los reactivos y del producto mayoritario.
  - Calcula  $\Delta H$  de la reacción.
  - Calcula la temperatura a la que la reacción será espontánea.
- Datos:  $\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = -114,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ_f_{\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2} = 20,4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta H^\circ_f_{\text{HBr}} = -36,4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ_f_{\text{producto mayoritario}} = -95,6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Resolución:**

- La reacción completa es:



La regla seguida para obtener la reacción completa es la llamada regla de Markovnikov que para alquenos no simétricos, como es el nuestro, dice: el átomo de H del HBr se adiciona al átomo de C del doble enlace que más hidrógeno tenga.

- Nos proporcionan como datos las entalpías de formación de productos y de reactivos, luego:

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^\circ_f_{\text{reactivos}}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}r &= [ 1 \text{ mol} \cdot (-95,6 \text{Kj/mol}) ] - \\ &- [ 1 \text{ mol} \cdot 20,4 \text{ Kj/mol} + 1 \text{ mol} \cdot (-36,4 \text{ Kj/mol}) ] = \\ &= -79,6 \text{ Kj}.\end{aligned}$$

c) Sabemos que para que la reacción sea espontánea  $\Delta G < 0$ .

También sabemos que:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ .

Por otra parte  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$

$$\begin{aligned}\rightarrow -\Delta H - T \cdot (-\Delta S) < 0 \rightarrow \\ -\Delta H + T \cdot \Delta S < 0\end{aligned}$$

A temperaturas elevadas  $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H| \rightarrow \Delta G > 0$   
Reacción **NO ESPONTÁNEA**.

A temperaturas bajas  $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H| \rightarrow$

$$\Delta G < 0 \text{ ESPONTÁNEA.}$$

Luego la temperatura de espontaneidad será:

$$T < |\Delta H| / |\Delta S| < 79,6 \text{ Kj} / 0,1145 \text{ Kj} \cdot \text{K}^{-1} < 695,2 \text{ K.}$$

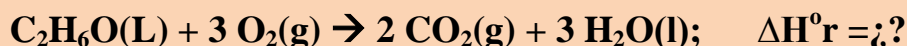
Para que la reacción sea espontánea la temperatura *debe ser inferior a 695,2 K*.

**88.-** a) Calcula la entalpía de combustión del etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) sabiendo que las entalpías de formación estándar del etanol, dióxido de carbono y agua son, respectivamente, -277,7 ; -393,5 y -285,8 Kj/mol.

b) Discute sobre la espontaneidad de dicho proceso sabiendo que su variación de entropía es +216,8 J/mol.K.

**Resolución:**

a) Reacción de combustión:



$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{reactivos}} =$$

$$= [ 2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ Kj/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ Kj/mol}) ] -$$

$$- [ 1 \text{ mol} \cdot (-277,7 \text{ Kj/mol}) ] =$$

$$-1366,7 \text{ Kj. (se trata de un proceso exotérmico)}$$

b) En lo referente a la espontaneidad, sabemos que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ .

Para que la reacción sea espontánea:  $\Delta G < 0$  y sabemos que:

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

como  $\Delta H < 0 \rightarrow \Delta G < 0$  (independientemente de la temperatura).

Por lo tanto la combustión del etanol es *un proceso espontáneo a cualquier temperatura.*

**89.-** Calcula el trabajo de expansión que experimenta un sistema formado por 7 gramos de nitrógeno gaseoso, que se halla inicialmente a 1 atm de presión y a una temperatura de 27 °C cuando sigue estos procesos:

Expansión a  $p=\text{const}$  hasta duplicar su volumen, seguida de una transformación a  $V=\text{const}$  hasta reducir su presión a la mitad.

**Resolución:**

Al encontrarnos con un Sistema es estado gas:

$$V_i = nRT_i/P_i = (7/28,02 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol.K.}) 300 \text{ K} / (1 \text{ atm}) =$$

$$= 6,15 \text{ L} = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

La compresión a  $V=const.$  no realiza trabajo, por lo que éste sólo depende de la expansión a  $p=const.$

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$W = -101325 \text{ (N/m}^2\text{)} \cdot (12,30 \cdot 10^{-3} - 6,15 \cdot 10^{-2}) \text{ m}^3 \rightarrow$$

$$W = -623 \text{ J}$$

La transformación a  $v=const.$  hasta reducir su presión hasta la mitad, seguida de una expansión a  $p=const.$  hasta duplicar su volumen

El primer proceso *no realiza trabajo*, sólo se realiza en la *expansión*:

$$W = (-101325/2 \text{ N/m}^2) (12,30 \cdot 10^{-3} - 6,5 \cdot 10^{-3}) \text{ m}^3 = -311,5 \text{ J}$$

Expansión isotérmica hasta que la presión se reduce a la mitad:

En este caso varían simultáneamente la presión y el volumen.

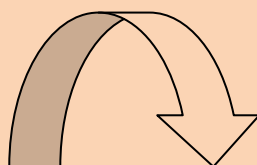
$$W = -nRT (\ln P_i/P_f) \quad (1)$$

$$M_m \text{ N}_2 = 2 \cdot 14 \text{ u} = 28 \text{ u}$$

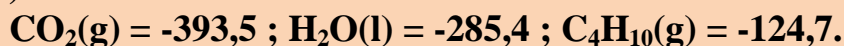
$$N^\circ \text{ moles N}_2 = 7 \text{ g}/28 = 0,25 \text{ moles}$$

Nos vamos a la ecuación (1):

$$W = -0,25 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ (J/mol.K.)} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln 101325/(101325/2) =$$
$$= -432 \text{ J}$$



**90.-** Dadas las siguientes entalpías estándar de formación ( en Kj/mol ):

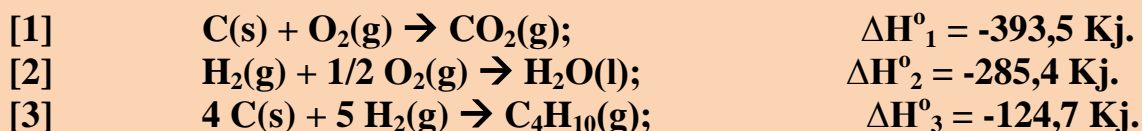


- Escribe y explica las reacciones a que se refieren estos datos.
- Calcula el calor de combustión del butano.
- Determina la masa de butano necesaria para calentar 50 L de agua desde 4°C hasta 50°C, suponiendo que el rendimiento es del 70%.

Datos: Masas atómicas: C = 12 ; H = 1.

### Resolución:

a) los datos sobre entalpías de formación se pueden transformar en reacciones dato:

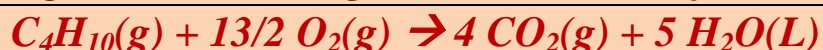
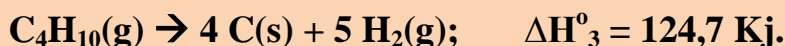
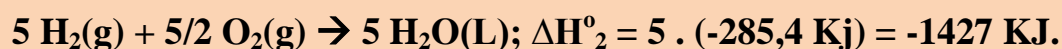


b) La reacción de combustión del butano es:



Estudiando las reacciones del apartado anterior podemos llegar a la reacción de combustión del butano, de la siguiente forma:

Multiplicamos la [1] por 4; la [2] por 5 y a la [3] le damos la vuelta:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{comb.}} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3$$

Mediante la 2ª ley de Hess:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{comb.}} = -1574 \text{ Kj} - 1427 \text{ Kj} + 124,7 \text{ Kj} = -2876,3 \text{ KJ} \quad (-2876,3 \text{ Kj/mol}).$$



c) El calor necesario lo calcularemos mediante la ecuación:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

**c** (calor específico) = **4,184 Kj/Kg.K** (Dato que no lo proporciona el enunciado del problema. En estos casos pedirlo a los profesores de la Selectividad)

$V_{H_2O} = 50 \text{ L} = 50 \text{ Kg}$ . (Esta igualdad se cumple únicamente en el  $H_2O$ ; puesto que  $d_{H_2O} = 1 \text{ g/ mL}$ )

$$\Delta T = [(273+50)] - [(273+4)] = 46 \text{ K}$$

Mm  $C_4H_{10} = 58 \text{ u}$ .

$$Q = 50 \text{ Kg} \cdot 4,184 \text{ (Kj/Kg.K)} \cdot 46 \text{ K} = 9623,2 \text{ Kj}$$

Como el rendimiento del proceso calorífico es del 70%.

$$9623,2 \text{ Kj} \cdot 100 \text{ Kj} / 70 \text{ Kj} = 13747,4 \text{ Kj}$$

Según la reacción de combustión:



$1 \text{ mol} / 58 \text{ g}$ .



Utilizaré la regla de tres para que entendáis mejor el cálculo de la masa de butano:

$$\begin{array}{r} 58 \text{ g } C_4H_{10} \text{ ----- } 2876,3 \text{ Kj} \\ m \text{ ----- } 13747,4 \text{ Kj} \end{array}$$

$$2876,3 \text{ Kj} \cdot m = 58 \text{ g } C_4H_{10} \cdot 13747,4 \text{ Kj}$$

$$m = 277,21 \text{ g de } C_4H_{10} \text{ (Butano)}$$

**91.-** El etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (l), está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ (l), componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión, tanto del etanol como del octano, da lugar a  $\text{CO}_2$ (g) y  $\text{H}_2\text{O}$ (l), calcula:

a) La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y la correspondiente a la combustión de 1 mol de octano.

b) La cantidad de energía en forma de calor que desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárala con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano.

c) La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión ( del etanol y del octano ) por cada mol de  $\text{CO}_2$  que se produce.

Datos:  $\Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = -277,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\Delta H^\circ_f \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) = -250,1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

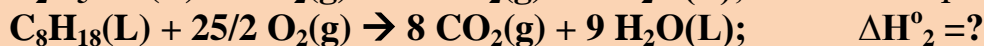
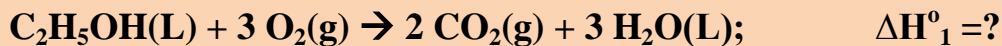
$\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Masas atómicas: H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

### **Resolución:**

a) Las reacciones de combustión son:



Puesto que el enunciado nos proporciona las entalpías de formación, aplicando la 1ª ley de Hess:

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_f \text{productos} - \sum \Delta H^\circ_f \text{reactivos}$$

$$\Delta H^\circ_1 = [ 2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ KJ/mol}) ] -$$

$$-[ 1 \text{ mol} \cdot (-277,7 \text{ KJ/mol}) ] =$$

$$= -1366,7 \text{ KJ} \cdot (\text{KJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ_2 = [ 8 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) + 9 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ KJ/mol}) ] -$$

$$-[ 1 \text{ mol} \cdot (-250,1 \text{ KJ/mol}) ] = -5470,1 \text{ KJ} \cdot (\text{KJ/mol})$$

- b) Mm  $C_2H_5OH = 46 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol} / 46 \text{ g etanol.}$   
Mm  $C_8H_{18} = 114 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol} / 114 \text{ g octano.}$

La energía desprendida por gramo será:

$$1 \text{ g} / C_2H_5OH \cdot 1 \text{ mol} / 46 \text{ g} = 0,021 \text{ mol.}$$

$$0,021 \text{ mol} C_2H_5OH \cdot (-1366,7 \text{ Kj/mol}) = -28,7 \text{ Kj.}$$

$$1 \text{ g} / C_8H_{18} \cdot 1 \text{ mol} / 114 \text{ g} = 0,0087 \text{ mol.}$$

$$0,0087 \text{ mol} C_8H_{18} \cdot (-5470,1 \text{ Kj/mol}) = -47,58 \text{ Kj.}$$

- c) Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos:

$$[1] \quad 2 \text{ moles } CO_2 / -1366,7 \text{ Kj.}$$

$$1 \text{ mol } CO_2 \cdot (-1366,7 \text{ Kj} / 2 \text{ moles } CO_2) = -683,35 \text{ Kj.}$$

$$[2] \quad 8 \text{ moles } CO_2 / -5470,1 \text{ Kj.}$$

$$1 \text{ mol } CO_2 \cdot (-5470,1 \text{ Kj} / 8 \text{ moles } CO_2) = -683,76 \text{ Kj.}$$

----- O -----