

## ACTIVIDADES

1 Indica cuáles de los siguientes sistemas son abiertos, cerrados o aislados.

- Un río.            -Un frigorífico.    -Un vaso con agua hirviendo.    -Una disolución de azúcar en agua.  
 -Un gato.        -El universo.        -Un termo con café caliente.    -Una botella de agua tónica abierta.



◆ **Un río:** Sistema abierto pues recibe agua, de la lluvia, y otros materiales y pierde agua por evaporación y en la desembocadura e intercambia energía (en forma de calor por ejemplo).

◆ **Un frigorífico:** sistema abierto pues intercambia materia (alimentos) y energía (extrae calor de dentro y lo echa fuera)

◆ **Un vaso con agua hirviendo:** intercambia materia y energía, abierto

◆ **Una disolución de azúcar en agua:** abierto si intercambia calor y vapor de agua.

◆ **Un gato:** abierto.

◆ **El universo:** aislado, no hay intercambio ni de materia ni de energía.

◆ **Un termo con café caliente:** se pretende que sea aislado pero al final se enfría y es cerrado.

◆ **Una botella de agua tónica abierta:** abierto



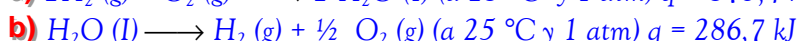
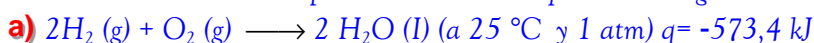
2 Calcula el trabajo de expansión a presión constante de 1 atm de un mol cuando pasa de ocupar 2 L a 5 L.



$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) = 1 \text{ atm} \cdot (5 - 2) \text{ L} = 3 \text{ atm} \cdot \text{L} = 3 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ atm} \cdot \text{L}} = 303 \text{ J.}$$



3 Indica cómo se llaman desde el punto de vista termoquímico las siguientes reacciones:



a) Es exotérmica pues desprende calor,  $q < 0$ .

b) Es endotérmica pues capta calor,  $q > 0$ .



4 Se comunica a un sistema una cantidad de calor de 900 calorías y el sistema realiza un trabajo de 2 kJ. ¿Cuál es la variación de su energía interna?



$$q = -900 \text{ cal} = -900 \text{ cal} \cdot \frac{1 \text{ J}}{0,24 \text{ cal}} = -3750 \text{ J, es negativo ya que se trata de calor suministrado al sistema.}$$

$$W = -2 \text{ kJ} = -2000 \text{ J, ya que es trabajo que realiza el sistema}$$

$$\text{Como } \Delta U = q - W = -3750 \text{ J} - (-2000 \text{ J}) = -1750 \text{ J}$$



5) Se tienen 2 kg de hielo en equilibrio con 2 kg de agua en un recipiente cerrado. Se lleva a cabo la fusión de medio kilogramo de hielo. ¿Cuál es la variación de energía interna? Calor latente de fusión del hielo =  $334,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



Como el proceso se realiza en recipiente cerrado ( a volumen constante):

$$\Delta U = q_v = m \cdot c_f = 2\text{kg} \cdot \frac{334,4\text{kJ}}{1\text{kg}} = 668,8 \text{ kJ}$$



6) Contesta a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Por qué no se quema la madera seca en contacto con el aire?  
 b) ¿Por qué se producen explosiones del gas grisú en las minas?

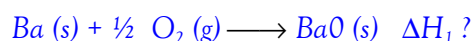


a) Aunque la combustión es muy exotérmica desde el punto de vista cinético no es espontánea si no se rebasa un cierto nivel de energía de activación, es decir hay que comunicar una cierta cantidad de energía que caliente la madera hasta una cierta temperatura y entonces se inicia la combustión.

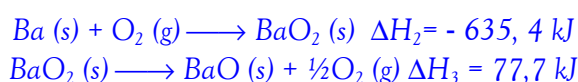
b) Las explosiones de gas grisú en las minas (que lo tienen) se producen (si el metano que lo compone se halla en las concentraciones adecuadas) cuando se le comunica cierta energía a la mezcla, mediante llama, una chispa, un material caliente o una compresión adiabática.



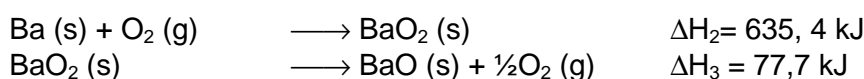
7) Calcula la variación de entalpía de la reacción de formación de óxido de bario:



conociendo las entalpías de las reacciones de formación del peróxido de bario y de descomposición del peróxido de bario para obtener su óxido:



Es una aplicación de la ley de Hess, si sumamos las dos conocidas obtenemos la que se nos pide:



8 La entalpía de formación del NOCl (g), a partir de sus elementos gaseosos, es de 52,54 kJ/mol a 25 °C. Calcula  $\Delta U$  suponiendo un comportamiento ideal de los gases.



Como  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT = 52,54 \text{ kJ} - 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 50,06 \text{ kJ}$  por cada mol de NOCl.



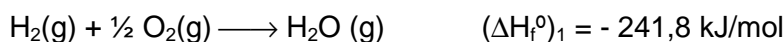
9 Calcula la entalpía de la siguiente reacción:



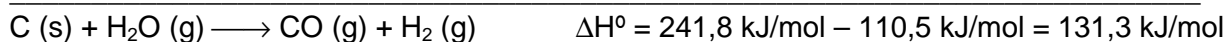
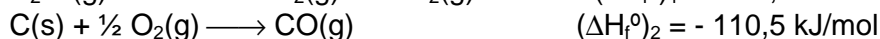
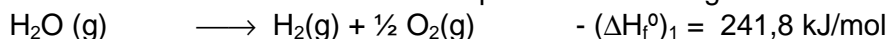
La reacción anterior, ¿es endotérmica o exotérmica?



Partimos de las entalpías de formación estándar de sus componentes:



Si sumamos la inversa de la primera con la segunda:

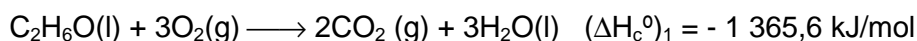


10 La entalpía de combustión del alcohol etílico (etanol) vale  $\Delta H_c^\circ = - 1365,6 \text{ kJ/mol}$ , Escribe la reacción correspondiente y calcula la entalpía de formación del etanol.

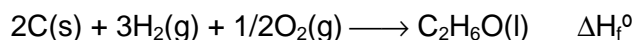
$\Delta H_f^\circ$  (dióxido de carbono gas) = - 393,8 kJ/mol;  $\Delta H_f^\circ$  (agua) = - 285,8 kJ/mol



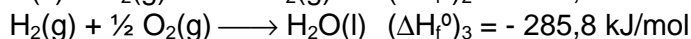
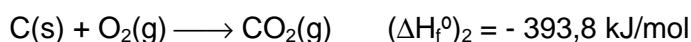
La reacción de combustión del etanol es:



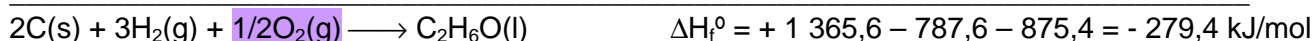
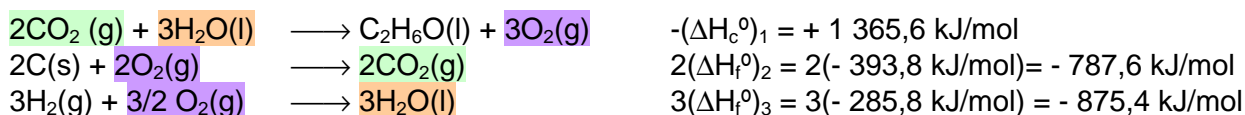
Para hallar la entalpía de formación estándar del etanol:



usamos su reacción de combustión y las de formación del dióxido de carbono y el agua:



Invirtiendo la primera y multiplicando la segunda por 2 y la tercera por 3:



Los colores indican las sustancias que se simplifican, los oxígenos que quedan son  $2 + 3/2 - 3 = 1/2$ .



**III** Determina la entalpía de formación del etanol.

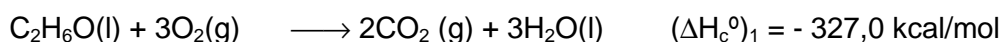
$$\Delta H_c^\circ(\text{etanol}) = - 327,0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{grafito}) = - 94,0 \text{ kcal/mol}$$

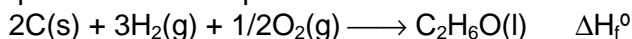
$$\Delta H_c^\circ(\text{hidrógeno}) = - 68,3 \text{ kcal/mol}$$



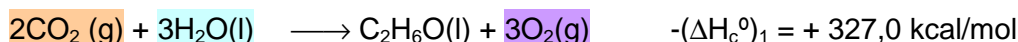
Ahora partimos de las entalpías de combustión de tres sustancias:



que combinadas nos han proporcionar la entalpía de formación del etanol:



luego tenemos que invertir la primera, multiplicar por 2 la segunda y por tres la tercera:

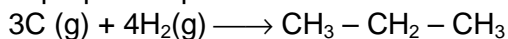


**II2** Calcula la entalpía de formación del propano a partir de las energías de enlace correspondientes:

$$\Delta H^\circ(\text{sublimación del C}) = 716,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



La reacción de formación del propano a partir de sus elementos es:



**Enlaces que se rompen:** 4 H – H, ya que el carbono es puro, sólo interviene tendiendo en cuenta que pasa de carbono sólido (como se haya en la naturaleza) a carbono gas, mediante la energía de sublimación.

**Enlaces que se forman:** 2 C – C y 8 C – H.

Luego la entalpía de formación (usando los datos de la tabla de energía media de enlace del libro) es:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{formados}) - \sum \Delta H^\circ(\text{rotos}) = 2(\text{C} - \text{C}) + 8(\text{C} - \text{H}) - 4(\text{H} - \text{H}) = 2(-347,36 \text{ kJ/mol}) + 8(-412,98 \text{ kJ/mol}) - 4(-435,55 \text{ kJ/mol}) = - 2\,256,84 \text{ kJ/mol}$$

A esta energía haya que sumarla la energía de la reacción de sublimación del carbono



$$\text{Luego queda } \Delta H_f^\circ = - 2\,256,84 + 716,7 = - 1\,540,14 \text{ kJ/mol}$$



**13** ¿Qué te sugieren los términos *proceso irreversible* y *proceso reversible*? ¿Podrías poner algún ejemplo de ambos procesos?



☀ **Proceso reversible:** Aquel cuyo sentido se puede invertir en cualquier momento, sólo con modificar infinitesimalmente las condiciones externas. Son procesos ideales que no se dan en la naturaleza sólo podemos simular en el laboratorio aproximaciones.

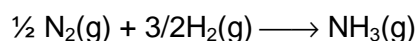
☀ **Proceso irreversible:** No tienen tendencia a invertirse, suelen ser espontáneos y tienden a alcanzar un estado final de “equilibrio”. Todos los procesos naturales son irreversibles ya que la entropía siempre aumenta.



**14** Calcula la *variación de entalpía*, que corresponde a la *formación del amoníaco en condiciones estándar*.



La reacción de formación del amoníaco es:

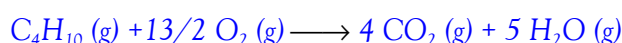


Luego la entropía de la reacción es:

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S^\circ(\text{productos}) - \Delta S^\circ(\text{reactivos}) = S^\circ(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{N}_2) - \frac{3}{2} S^\circ(\text{H}_2) = 192,7 - \frac{1}{2} (191,5) - \frac{3}{2} (130,6) = -98,95 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



**15** Calcula la *variación de energía libre* para la *reacción de combustión del butano en condiciones estándar*.



¿Qué significado tiene el valor obtenido para esta reacción?

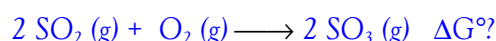


$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactivos}) = 4 \cdot \Delta G^\circ(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) - \frac{13}{2} \cdot \Delta G^\circ(\text{O}_2) = 4 \cdot (-394,4) + 5 \cdot (-228,6) - (-17,2) - 0 = -2703,4 \text{ kJ/mol}$$

Como la energía libre es negativa significa que el proceso es espontáneo en el sentido en que se da, es decir tiene tendencia a darse en ese sentido y no en sentido contrario.



**16** Calcula la *variación de energía libre* en la *siguiente reacción química*:



conociendo las siguientes variaciones de energía libre:

$$\Delta G_f^\circ(\text{dióxido de azufre}) = -301 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{trióxido de azufre}) = -371 \text{ kJ/mol}$$

¿Será espontánea la oxidación del dióxido de azufre?



$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactivos}) = 2 \cdot \Delta G^\circ(\text{SO}_3) - 2 \cdot \Delta G^\circ(\text{SO}_2) - \Delta G^\circ(\text{O}_2) = 2 \cdot (371) - 2(301) - 0 = 140 \text{ kJ/mol.}$$

La reacción así escrita no es espontánea ya que su variación de energía libre es positiva.



**17** Calcula la variación de energía libre  $\Delta G^\circ$  a 298 K y 1 atm correspondiente a la reacción  $A(s) \longrightarrow B(s) + C(g)$ , sabiendo que su entalpía de reacción es  $\Delta H^\circ = 36,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y la variación de entropía,  $\Delta S_f^\circ = 61,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .



Como tenemos que  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  y se nos dan todas las cantidades, sólo tenemos que sustituir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 36\,800 \text{ J/mol} - 298\text{K} \cdot (61,2) \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = 18\,562,4 \text{ J/mol.}$$



**18** Para una reacción química a 298 K y a la presión de una atmósfera, la variación de entalpía y de entropía son, respectivamente, 177,5 kJ/mol y 158,9 J/(K · mol), que se suponen constantes con la temperatura. Calcula:

- Si la reacción es espontánea en estas condiciones.
- Si no lo es, ¿a partir de qué temperatura será espontánea?
- ¿A qué temperatura la reacción está en equilibrio?



**a)** Para saber si es o no espontánea hallamos la variación de energía libre:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 177\,500 \text{ J/mol} - 298\text{K} \cdot (158,9) \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = 130\,147,8 \text{ J/mol.}$$

Como la variación de energía libre es positiva la reacción no es espontánea.

**b)** Hallamos la temperatura del equilibrio, es decir la temperatura para la cual  $\Delta G^\circ = 0$ :

$$\Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 177\,500 \text{ J/mol} - T\text{K} \cdot (158,9) \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \Leftrightarrow T = \frac{177500}{158,9} = 1\,117 \text{ K}$$

A partir de esa temperatura la reacción será espontánea, es decir para  $T > 1\,117 \text{ K}$ , el proceso es espontáneo.

**c)** Como hemos visto en el apartado anterior para  $T = 1\,117 \text{ K}$  el proceso está en equilibrio.



### Practica lo que sabes

**1** En la siguiente reacción termoquímica a la presión de 1 atm y 25 °C:



- Indica si el proceso es exotérmico o endotérmico.
- ¿Cuál es el valor de la entalpía de formación del agua?
- ¿Qué calor se desprende o absorbe al reaccionar 1 g de  $\text{H}_2(\text{g})$ ?



a) Como en el proceso se desprende energía (241,84 kJ) es exotérmico.

b)  $\Delta H_f^\circ = -241,84 \text{ kJ/mol}$ .

c) Se desprenden  $-241,84 \frac{\text{kJ}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2}{2 \text{ g de H}_2} = -120,42 \text{ kJ/g de H}_2$



2) Al formarse los productos en una reacción química a la presión atmosférica, se produce un aumento de volumen de 20 mL. Calcula el trabajo de expansión expresándolo en kcal y en kJ.



El trabajo de expansión viene dado por:  $W = p\Delta V = 1 \text{ atm} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{L}$  unidades que hemos de convertir:

$$20 \cdot 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{L} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{L} \cdot \frac{101\text{J}}{1\text{atm}\cdot\text{L}} \cdot \frac{1\text{kJ}}{1000\text{J}} = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \frac{0,24\text{kcal}}{1\text{kJ}} = 4,85 \text{ kcal}$$



3) La entalpía de formación del agua a la temperatura de 298 K es  $\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sin embargo, cuando se mezclan a dicha temperatura el hidrógeno y el oxígeno, no se observa reacción apreciable. Comenta estos hechos.



El que su entalpía sea negativa nos dice que desde el punto de vista termodinámico el proceso es exotérmico, es decir, cuando se produce, se desprende energía (y mucha), pero nada nos informa la variación entálpica sobre la cinética de la reacción o si esta es o no espontánea, de hecho se necesita un desencadenante (una chispa por ejemplo) para que empiece la reacción y es explosiva (se desprende mucha energía en poco tiempo) pero en ausencia del iniciador el oxígeno y el hidrógeno pueden coexistir sin que se aprecie reacción. Este ejemplo ilustra bien la diferencia entre la termoquímica (energía de las reacciones químicas) y la cinética química (velocidad con que ocurren).



4) La entalpía de combustión del ácido acético (etanoico) líquido es  $-870,86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Escribe la reacción correspondiente a dicha combustión.



Ácido acético =  $\text{CH}_3 - \text{COOH} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$



5) Escribe las reacciones correspondientes a los siguientes datos:

a)  $\Delta H_f^\circ [(298 \text{ K}) \text{CO}_2(\text{g})] = -393,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b)  $\Delta H_f^\circ [(298 \text{ K}) \text{SO}_2(\text{g})] = -296,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c)  $\Delta H_f^\circ [(298 \text{ K}) \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})] = -811,50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



- a)  $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 393,13 \text{ kJ}$ .  
 b)  $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + 296,00 \text{ kJ}$ .  
 c)  $S(s) + O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l) + 811,50 \text{ kJ}$ .



### Relaciona los conceptos

6) A  $25^\circ C$  y presión constante, la combustión de 0,5 g de ácido oxálico (etanodioico) desprende 1,42 kJ. Halla el calor de combustión a volumen constante, así como los valores de  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $W$ , indicando si el trabajo es de expansión o de compresión.  $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$



Ácido oxálico:  $HOOC - COOH = C_2H_2O_4$ .

Su reacción de combustión es  $C_2H_2O_4 + 1/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$

Luego  $\Delta n = \sum(n^\circ \text{ moles productos}) - \sum(n^\circ \text{ moles reactivos}) = (2 + 1) - (1 + 1/2) = 3/2$

Como el peso molecular del oxálico es  $PM = 2 \cdot 12 + 2 \cdot 1 + 4 \cdot 16 = 90 \text{ g/mol}$ ,  $n = \frac{m}{PM} = \frac{0,5g}{90g/mol} =$

$$5,56 \cdot 10^{-3} \text{ moles y } q_p = \frac{1420J}{5,56 \cdot 10^{-3} \text{ moles}} = 2,55 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\text{Sabemos que } q_p = q_v + \Delta nRT \Rightarrow q_v = q_p - \Delta nRT = - 2,55 \cdot 10^5 \text{ J/mol} - 1,5 \cdot (- 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}) \cdot 298K = - 251285,4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta U = q_v = - 251285,4 \text{ J/mol.}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = q_p = 2,55 \cdot 10^5 \text{ J/mol.}$$

$$\Delta U = \Delta H - W \Rightarrow W = \Delta H - \Delta U = 2,55 \cdot 10^5 - 251285,4 = 3714,57 \text{ J/mol}$$



7) La nitroglicerina,  $C_3H_5(NO_3)_3$  (l), es un explosivo que se descompone según la reacción:

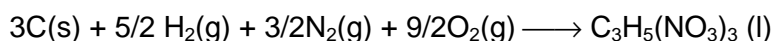
$4 C_3H_5(NO_3)_3 (l) \longrightarrow 12 CO_2 (g) + 10 H_2O (g) + O_2 (g) + 6 N_2 (g)$  para la cual  $\Delta H = - 5700 \text{ kJ}$  a  $25^\circ C$ . Calcula la entalpía de formación estándar de la nitroglicerina.

$$\Delta H_f^\circ (25^\circ C) CO_2 (g) = - 394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

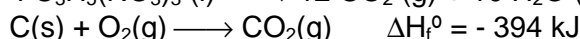
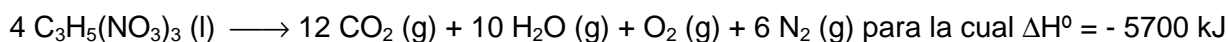
$$\Delta H_f^\circ (25^\circ C) H_2O(g) = - 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



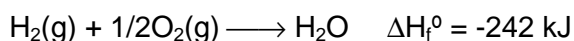
Queremos obtener la variación entálpica de la reacción:



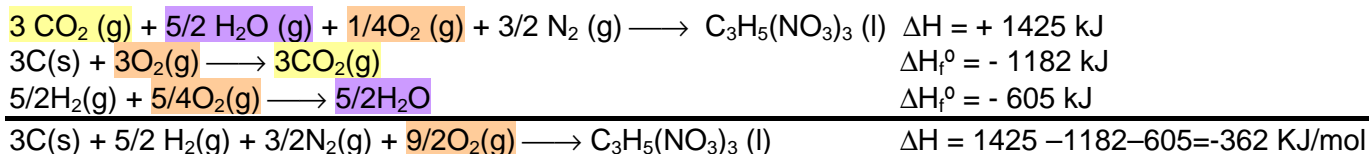
partiendo de las reacciones conocidas:



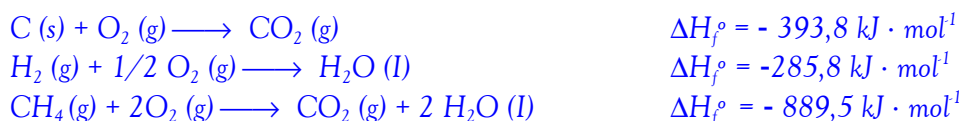




Aplicamos la ley de Hess y sumamos la cuarta parte de la inversa de la primera más el triple de la segunda más 5/2 de la tercera:



**8** Dadas las siguientes reacciones a 25 °C:

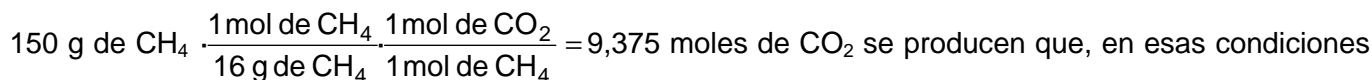


**a)** Calcula el volumen de  $\text{CO}_2$  a 1 atm y 25 °C y el calor desprendido que se produce al quemar 150 g de metano.

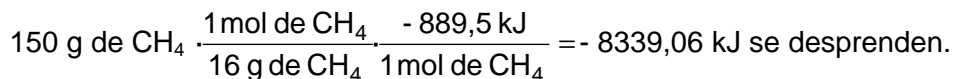
**b)** Halla la entalpía de formación del metano.



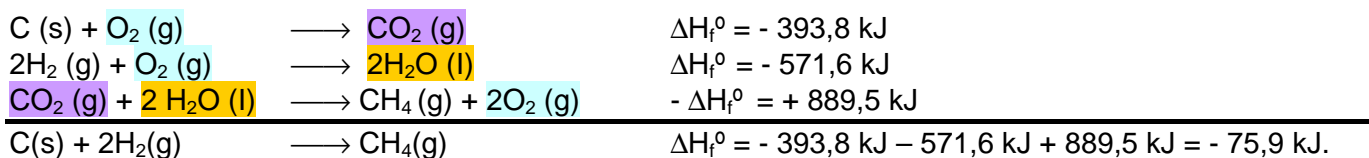
**a)**



ocupan un volumen  $V = \frac{nRT}{p} = \frac{9,375 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 229,09 \text{ L}$ .



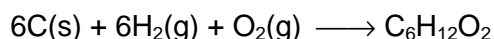
**b)** La reacción de formación del metano es:  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$  cuya variación entálpica hallamos aplicando la ley de Hess a las tres reacciones del enunciado, la primera más el doble de la segunda más la inversa de la tercera:



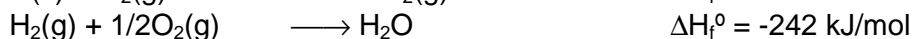
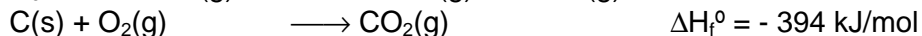
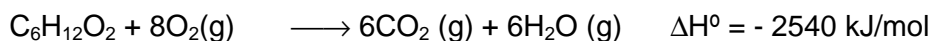
**9** La entalpía de la reacción de combustión de un compuesto orgánico, de fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , es  $- 2 540 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sabiendo que la entalpía estándar de formación del  $\text{CO}_2$ , es  $- 394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y la del  $\text{H}_2\text{O}$  es  $- 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  calcula la entalpía de formación de dicho compuesto y trata de escribir su fórmula.



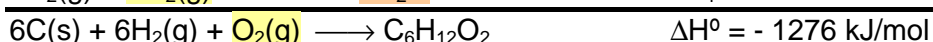
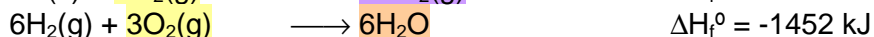
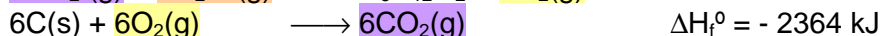
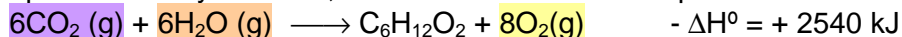
La reacción de formación del compuesto ( a partir de sus elementos) es:



cuya entalpía queremos hallar a partir de:



aplicando la ley de Hess, sumando la inversa de la primera con 6 veces las otras dos:



Una posible fórmula sería:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ , ácido hexanoico.



**11** En la combustión de 1 g de azufre sólido a la presión de 1 atm y a la temperatura de 25 °C se desprenden 2, 21 kcal. Calcula el calor de formación expresándolo en kcal/mol y en kJ/mol.



Como no se nos dice qué compuesto de azufre se forma entendemos que lo que se pide es la entalpía de formación de ese compuesto desconocido de azufre y oxígeno a partir de la de combustión cuyos elementos coinciden.

Calculamos los moles de S que reaccionan: 1 g de S = 1 g de S  $\cdot \frac{1 \text{ mol de S}}{32 \text{ g de S}} = 0,03125$  moles de

S, y suponemos que por cada mol de S se forma 1 mol del compuesto desconocido a base de azufre y oxígeno, luego:

$$\frac{0,03125 \text{ moles}}{2,21 \text{ kcal}} = \frac{1 \text{ mol}}{\Delta H^\circ} \Leftrightarrow \Delta H^\circ = \frac{2,21 \text{ kcal}}{0,03125 \text{ moles}} = -70,72 \text{ kcal/mol}$$

Como 1 J = 0,24 cal, 1kJ = 0,24 Kcal, luego

$$-70,72 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -70,72 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = -294,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



### Un paso más

**11** A la temperatura de 298 K y a volumen constante, la combustión de 0,5 g de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) desprende 20,94 kJ y queda el agua en estado líquido. Halla:

- El calor de combustión a presión constante a 298 K.
- Los valores de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  en dicha reacción.
- Indica si el trabajo es de expansión o de compresión.



La reacción es:  $C_6H_6(l) + 15/2O_2(g) \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O(l)$

$$\Delta n = \sum(n^\circ \text{ moles productos}) - \sum(n^\circ \text{ moles reactivos}) = (6 + 3) - (1 + 15/2) = 9 - 17/2 = 1/2$$

a) Como el peso molecular del benceno es  $PM = 6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 78 \text{ g/mol}$ ,  $n = \frac{m}{PM} = \frac{0,5g}{78g/mol} = 6,4 \cdot 10^{-3}$

$$\text{moles y } q_v = \frac{-20,94kJ}{6,4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}} = -3266,64 \text{ kJ/mol}$$

Sabemos que  $q_p = q_v + \Delta nRT \Rightarrow q_p = -3266,64 \text{ J/mol} - (1/2) 0,00831 \text{ kJ/(K}\cdot\text{mol)} \cdot 298K = -3267,88 \text{ kJ/mol}$

b)  $\Delta U = q_v = -3266,64 \text{ kJ/mol}$ .  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = q_p = -3267,88 \text{ kJ/mol}$

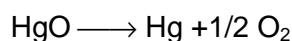
c)  $\Delta U = \Delta H - W \Rightarrow W = \Delta H - \Delta U = -3267,88 \text{ kJ/mol} - (-3266,64) \text{ kJ/mol} = -1,26 \text{ kJ/mol}$



12 A 25 °C y 1 atm, para que se produzca la reacción de descomposición del HgO, se debe comunicar 92,8 kJ/ mol. Calcula:

a) La cantidad de calor que hay que comunicar para descomponer 0,3 mol de HgO.

b) El volumen de O<sub>2</sub> desprendido en las mismas condiciones de presión y temperatura, al comunicar 120 kcal.



a) Si para descomponer 1 mol hay que comunicar 92,8 kJ, para 0,3 moles habrá que comunicar  $92,8 \cdot 0,3 = 27,84 \text{ kJ}$

b)

$$120 \text{ kcal} \cdot \frac{1kJ}{0,24kcal} \cdot \frac{1 \text{ mol de HgO}}{92,8kJ} \cdot \frac{1}{2} \text{ mol O}_2 = 2,69 \text{ moles de O}_2 \text{ que ocupan, en esas condiciones un volumen } V = \frac{nRT}{p} = \frac{2,69 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 65,73 \text{ L.}$$



13 Para una determinada reacción química, las variaciones de entalpía y de entropía son  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , que se consideran constantes con la temperatura. Razona si será espontánea o no en función de la temperatura.



Para que una reacción sea espontánea  $\Delta G^\circ < 0$  y, como  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$ , partimos de la situación de equilibrio en que  $\Delta G^\circ = 0$ , entonces  $|\Delta H^\circ| = |T\Delta S^\circ|$  es decir, despejando T:

$$T = \frac{|\Delta H^\circ|}{|\Delta S^\circ|} \text{ como } \Delta H^\circ < 0 \text{ y } \Delta S^\circ < 0 \text{ para valores de } T > \frac{|\Delta H^\circ|}{|\Delta S^\circ|} \text{ la reacción será espontánea ya que } \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0 \text{ y } \Delta G^\circ < 0, \text{ para valores de } T > \frac{|\Delta H^\circ|}{|\Delta S^\circ|}, \text{ la reacción no es espontánea en ese sentido sino en el contrario.}$$

