

1 Describe tres ejemplos de sistemas abiertos, cerrados y aislados.



- ☺ Los seres vivos (personas, animales y plantas), un lago y un motor de combustión de un vehículo intercambian materia y energía con el exterior luego son sistemas abiertos.
- ☺ Un radiador de un vehiculo, el circuito de calefacción por radiadores y el sistema de refrigeración de un frigorífico sólo intercambian energía con el medio exterior, luego son sistemas cerrados.
- ☺ Un termo, un barquillo de los helados, un calorímetro son sistemas que intentan (pero no lo consiguen) que no haya intercambio de materia y energía con el medio. El único sistema aislado en sentido estricto es el universo.



2 ¿Por qué no se pueden conocer las propiedades microscópicas de un sistema químico? ¿Qué recursos tiene el investigador para conocer el estado de un sistema?



Por que es una contradicción del principio de incertidumbre de Heisemberg, es decir no pueden conocerse dos magnitudes homólogas (como la posición y la velocidad) con la misma precisión al mismo tiempo.  
 Para conocer el estado de un sistema se estudian variables macroscópicas que caracterizan ese estado, como su presión, temperatura, volumen, concentración, etc.



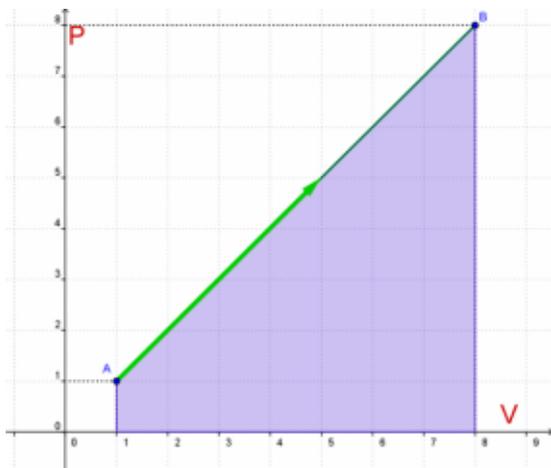
3 Expresa con tus palabras qué se entiende por variables termodinámicas, y cuándo estas se consideran funciones de estado.



Son magnitudes que asociamos a distintas propiedades de un sistema para poder medirlas y conocer su estado.  
 Las variables termodinámicas son funciones de estado si su valor depende sólo del estado del sistema y no del proceso seguido para alcanzar ese estado.



4 Halla el trabajo que se efectúa cuando un mol de un gas realiza los siguientes procesos termodinámicos:

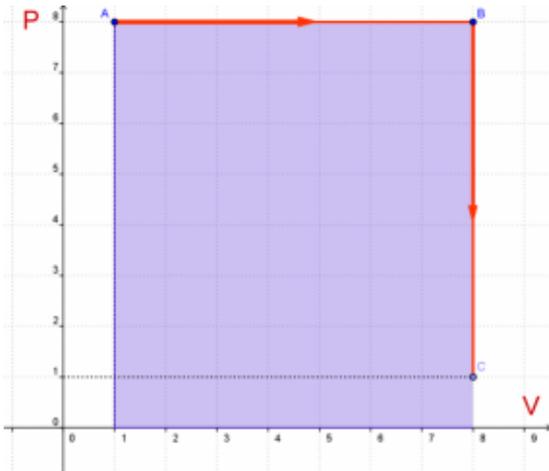


El trabajo es el área bajo el segmento que representa el proceso que geoméricamente es un trapecio de base mayor B = 8 atm, base menor b = 1 atm y de altura h = 7 l. Luego su área es:

$$W = \text{Área}(\text{trapecio}) = \frac{B + b}{2} \cdot h = \frac{8 + 1}{2} \text{ atm} \cdot 7 \text{ l} = -31,5 \text{ atm} \cdot \text{l}$$

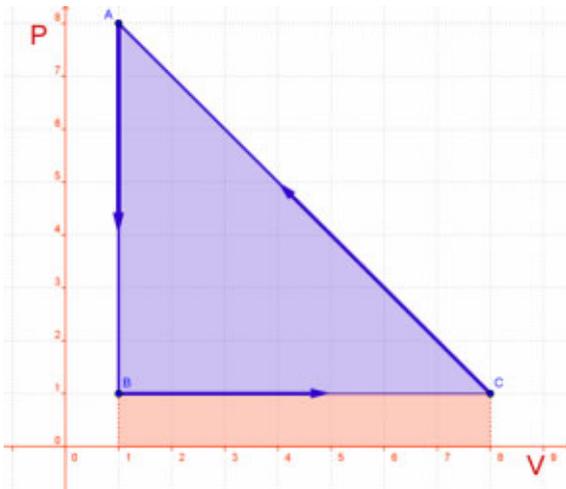
Que convertimos a Julios que es la unidad de trabajo y energía en el sistema internacional de medidas:

$$W = -31,5 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ atm} \cdot \text{l}} = -3 190,95 \text{ J}$$



Como el proceso BC es isócoro, su trabajo es nulo luego el trabajo del proceso total es el trabajo en el proceso AB que es el área del rectángulo sombreado cuya base es  $b = 7 \text{ l}$  y la altura  $h = 8 \text{ atm}$ :

$$W_{AC} = W_{AB} + W_{BC} = W_{AB} = b \cdot h = 7 \text{ l} \cdot 8 \text{ atm} = -56 \text{ atm} \cdot \text{l} = -56 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ atm} \cdot \text{l}} = -5672,8 \text{ J}$$



El proceso AB es isócoro luego no produce trabajo, el BC produce el trabajo representado por el rectángulo rojo de debajo, luego el trabajo que queda del proceso total es el correspondiente al triángulo ABC, que será positivo ya que el volumen del sistema disminuye por efecto de un aumento de la presión.

$$W_{CA} = \text{Área} = \frac{b \cdot h}{2} = \frac{7 \text{ atm} \cdot 7 \text{ l}}{2} = 24,5 \text{ atm} \cdot \text{l} = 24,5 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ atm} \cdot \text{l}} = 2481,85 \text{ J}$$



5) Determina la variación de energía interna que sufre un sistema cuando:

- a) Realiza un trabajo de 600 J y cede 40 calorías al entorno.
- b) Absorbe 300 calorías del entorno y se realiza un trabajo de compresión de 5 kJ.
- c) Se comprimen 200 cm<sup>3</sup> a una presión constante de 1,4 atm.



$$\Delta U = W + Q$$

El criterio de signos es el conocido como "egoísta", las energías (calor o trabajo) recibidos por el sistema, que gana son positivos y los que salen del sistema, producidos por el sistema o que el sistema, pierde negativos.

$$a) \left\{ \begin{array}{l} W = -600 \text{ J} \\ Q = -40 \text{ cal} = -40 \text{ cal} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{cal}} = -167,2 \text{ J} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = W + Q = -600 \text{ J} - 167,2 \text{ J} = -767,2 \text{ J}$$

$$b) \left\{ \begin{array}{l} W = 300 \text{ cal} = 300 \text{ cal} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{cal}} = 1254 \text{ J} \\ Q = 5000 \text{ J} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = W + Q = 1254 \text{ J} + 5000 \text{ J} = 6254 \text{ J}$$

c)  $W = p \cdot \Delta V = 1,4 \text{ atm} \cdot 0,2 \text{ l} = 0,28 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{l}} = 28,36 \text{ J}$



6) Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:

- a) Un sistema realiza un trabajo sin que se le comunique calor. ¿Podrá hacerlo de manera indefinida?
- b) Cuando un sistema se expande sin intercambio de calor, ¿su energía interna aumenta?
- c) En los procesos isotérmicos, ¿qué relación existe entre el calor y el trabajo que el sistema intercambia con el entorno?
- d) En los procesos a volumen constante, ¿es inviable una reacción exotérmica?
- e) En los procesos isobáricos ¿un aumento en el volumen del sistema indica que el proceso es endotérmico?



a) El trabajo que realiza el sistema es a costa de disminuir su energía interna (si no se le comunica calor) luego, teóricamente, cuando se agote su energía interna, el sistema dejará de realizar trabajo.

b) No, es al contrario, si el sistema se expande es realizando un trabajo de expansión que, como el proceso es adiabático, es a costa de disminuir su energía interna, no de aumentarla.

c) Como la energía interna es una función de estado de la temperatura, si la temperatura del sistema permanece constante (proceso isotérmico) la energía interna permanece constante y por tanto su variación es nula  $\Delta U = 0$ , luego  $Q = -W$ , es decir el calor absorbido por el sistema se emplea en realizar el trabajo de expansión, y al contrario.

d) Si el proceso es isócoro  $W = 0$  y  $\Delta U = Q_v$ , pero nada dice del sentido en que debe fluir el calor, si se desprende calor (proceso exotérmico) la energía interna del sistema disminuye y si el sistema absorbe calor (proceso endotérmico) la energía interna del sistema aumentará.

e) Si la presión es constante y el volumen aumenta, el trabajo de expansión es negativo pero el signo de la variación de entalpía dependerá de la diferencia entre la variación de la energía interna y el trabajo de expansión pudiendo ser positiva (proceso endotérmico) o negativa (proceso exotérmico).



7) Justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) El calor de una reacción a volumen constante es siempre menor que el calor de una reacción a presión constante.
- b) En ciertas reacciones químicas, la variación de entalpía coincide con la variación de la energía interna.
- c) En la naturaleza, los procesos isóbaros son más frecuentes que los procesos isócoros.



a) Como  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ , dependerá de la variación en el número de moles de la reacción ( $\Delta n$ ) a esa temperatura, si  $\Delta n > 0 \Rightarrow Q_p > Q_v$  y si  $\Delta n < 0 \Rightarrow Q_p < Q_v$ , si no hay variación en el número de moles serán iguales.

b) Si la reacción ocurre sin variación de volumen,  $\Delta V = 0$  y  $\Delta H = \Delta U + p \Delta V = \Delta U$ , son iguales las variaciones de entalpía y de energía interna.

c) Ciertamente es habitual de los procesos químicos naturales que ocurren en la naturaleza (si no son en el interior de los seres vivos) es que sean en recipientes abiertos sometidos a la presión atmosférica constante del lugar en el que transcurren.



8 La estequiometría de una hipotética reacción entre gases es:  $A + 3 B \longrightarrow 2 C$ . Si la reacción es exotérmica a presión constante, ¿a volumen constante se desprenderá más o menos calor? ¿Y si el compuesto B fuera líquido?



Como  $\Delta n = \text{moles gaseosos de productos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 2 - (1 + 3) = 2 - 4 = -2$  y además  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ ,  $Q_p < Q_v$  y se desprenderá más calor a volumen constante.

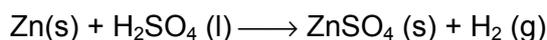
Si B es líquido, sus moles no intervienen y  $\Delta n = 2 - 1 = 1 > 0$ , luego, como  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ , entonces  $Q_p > Q_v$ , es decir el calor a volumen constante es menor que el desprendido a presión constante



9 La reacción entre 1 g de cinc y ácido sulfúrico en exceso desprende 2405 J en un recipiente abierto y 2 443 J en un recipiente cerrado. ¿A qué se debe esa diferencia?



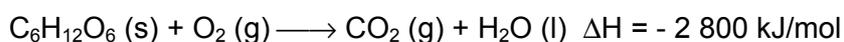
El proceso de reacción es:



Luego la variación en el número de moles ( $\Delta n = 1$ ) es positiva puesto que sólo interviene el hidrógeno gaseoso, luego, como  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ ,  $Q_p > Q_v$  es decir a presión constante (en recipiente abierto) el calor desprendido será mayor que a volumen constante, como así ocurre ya la energía desprendida es negativa y  $-2405 \text{ J} > -2443 \text{ J}$ , siendo la diferencia debida al término  $\Delta nRT$ .



10 A temperatura ambiente y presión atmosférica, la variación de entalpía en la combustión de la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) es:  $\Delta H = -2800 \text{ kJ/mol}$ . Calcula qué calor se desprende si se quema un gramo de glucosa a volumen constante.



$$1 \text{ gr de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{-2800 \text{ kJ}}{\text{mol}} = -15,56 \text{ kJ}$$



11 Justifica teóricamente por qué la entalpía de formación del agua es diferente según se encuentre en estado líquido o en estado gaseoso.



Sabemos que la entalpía depende de la variación del número de moles en el proceso, y este número de moles es distinto si el agua obtenida está en fase líquida ( $\Delta n = -3/2$ ) o gaseosa ( $\Delta n = -1/2$ ).



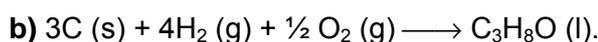
①② Escribe la ecuación de formación de las siguientes sustancias a partir de sus elementos:

a) Glucosa (s):  $C_6H_{12}O_6$ .

b) Propanol (l) :  $CH_3 CH_2 CH_2OH$ .

c) Ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico (s):  $COOH CHOH CHOH COOH$ .

d) Carbonato cálcico (s):  $CaCO_3$ .



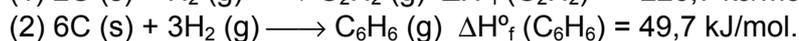
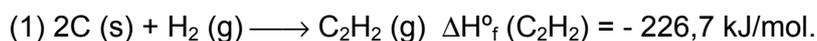
①③ Calcula la variación de entalpía en la reacción de obtención de benceno a partir de etino, según:



sabiendo que las entalpías estándar de formación del etino y del benceno son, respectivamente: -226,7 kJ/mol y +49 kJ/mol.



Reacción de formación del etino y del benceno:



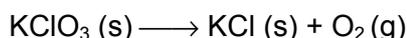
$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ (C_6H_6) - 3 \Delta H_f^\circ (C_2H_2) = 49,7 \text{ kJ} - 3 \text{ mol} (- 226,7 \text{ kJ/mol}) = 49,7 \text{ kJ} + 680,1 \text{ kJ} = 729,1 \text{ kJ/ mol de } C_6H_6.$$



①④ La descomposición térmica del clorato potásico ( $KClO_3$ ) origina cloruro potásico (KCl) y oxígeno molecular. Calcula el calor que se desprende cuando se obtienen 150 litros de oxígeno medidos a 25 °C y 1 atm de presión.

$$\Delta H_f^\circ KClO_3 (s) = - 91,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ KCl (s) = - 436 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = \Delta H_f^\circ (KCl) + \Delta H_f^\circ (O_2) - \Delta H_f^\circ (KClO_3) = -436 \text{ 000 J} + 0 \text{ J} - (-91 \text{ 200 J}) = - 344 \text{ 800 J /mol de } KClO_3 .$$

Por otro lado :  $PV = n RT \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 150 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 6,14 \text{ moles de O}_2$

$150 \text{ l O}_2 = 6,14 \text{ moles de O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de KClO}_3}{1 \text{ mol de O}_2} \cdot \frac{-344800 \text{ J}}{1 \text{ mol de KClO}_3} = -2117 \text{ KJ se desprenden.}$



**15** Las entalpías estándar de formación del propano (g), el dióxido de carbono (g) y el agua (l) son, respectivamente: -103,8; -393,5; -285,8 kJ/mol. Calcula:

a) La entalpía de la reacción de combustión del propano.

b) Las calorías generadas en la combustión de una bombona de propano de 1,8 litros a 25 °C y 4 atm de presión.



a) La reacción ajustada es:



$\Delta H_R = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) = 3 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + 4 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-103,8 \text{ kJ}) = -2219,9 \text{ kJ/mol de C}_3\text{H}_8.$

b) hallamos primero, usando la ecuación de los gases ideales o perfectos, los moles de propano que contiene la bombona:  $PV = n RT \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{4 \text{ atm} \cdot 1,8 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,29 \text{ moles de propano, que}$

desprenden:  $0,29 \text{ moles de C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{-2219,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,184 \text{ J}} = 153,9 \text{ cal se generan}$



**16** En la combustión completa de 1 g de etanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH) se desprenden 29,8 kJ y en la combustión de 1 g de ácido etanoico (CH<sub>3</sub> - COOH) se desprenden 14,5 kJ. Determina numéricamente:

a)Cuál de las dos sustancias tiene mayor entalpía de combustión.

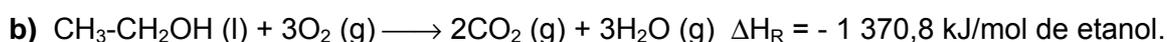
b)Cuál de las dos sustancias tiene mayor entalpía de formación.



a)  $\Delta H_R (\text{Combustión del etanol}) = \frac{-29,8 \text{ kJ}}{1 \text{ gr de etanol}} \cdot \frac{46 \text{ gr etanol}}{1 \text{ mol etanol}} = -1370,8 \text{ kJ/mol de etanol.}$

$\Delta H_R (\text{Combustión del ac. etanoico}) = \frac{-14,5 \text{ kJ}}{1 \text{ gr de C}_2\text{H}_4\text{O}_2} \cdot \frac{84 \text{ gr C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4\text{O}_2} = -1218 \text{ kJ/mol de ac. etanoico.}$

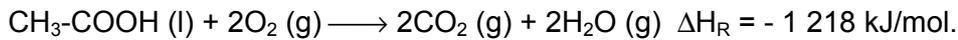
Luego el etanol tiene mayor entalpía de combustión.



$\Delta H_R (\text{combustión}) = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$

Despejando tenemos :

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_R (\text{combustión}) = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-1370,8 \text{ kJ}) = -273,6 \text{ kJ/mol de C}_2\text{H}_6\text{O}.$$



$$\Delta H_R (\text{combustión}) = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$$

Despejando tenemos :

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_R (\text{combustión}) = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-1218 \text{ kJ}) = -140,6 \text{ kJ/mol de C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

También tiene mayor entalpía de formación estándar el etanol.



**17** Teniendo en cuenta las siguientes entalpías de combustión:

$$\Delta H_c \text{ carbón} = -394 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c \text{ metano (gas natural)} = -890 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c \text{ butano} = -2880 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c \text{ octano (gasolina)} = -5460 \text{ kJ/mol}$$

- a) ¿Qué sustancia genera más calor por gramo de, masa?
- b) ¿Qué desventajas tienen el carbón y el octano frente a los demás?
- c) ¿Qué ventaja presenta el gas natural frente a los demás?
- d) ¿Cuál consideras que sería el más beneficioso para una instalación industrial ubicada en tu localidad?



$$\text{a) } -394 \text{ kJ/mol de carbón} \cdot 1 \text{ mol} / 12 \text{ g de carbón} = -32,83 \text{ kJ/g de carbón}.$$

$$-890 \text{ kJ/mol de metano} \cdot 1 \text{ mol} / 16 \text{ g de metano} = -55,63 \text{ kJ/g de metano}.$$

$$-2880 \text{ kJ/mol de butano} \cdot 1 \text{ mol} / 58 \text{ g de butano} = -49,66 \text{ kJ/g de butano}.$$

$$-5460 \text{ kJ/mol de octano} \cdot 1 \text{ mol} / 114 \text{ g de octano} = -47,89 \text{ kJ/g de octano}.$$

Luego la mayor eficiencia energética la alcanza el metano (gas natural).

- b) Son más difícil extracción y almacenamiento (al ser sólido y líquido) que los gases además de su menor capacidad calorífica.
- c) Tiene la mayor capacidad calorífica.
- d) Desde el punto de vista del rendimiento el metano que tiene mayor capacidad calorífica.



**18** Un proceso industrial necesita 36200 kJ, que se obtienen quemando, a 25 °C y 1 atm de presión, 422 L de una mezcla de etano y propano. Calcula:

- a) EL calor de combustión del etano y del propano.
- b) La composición molar, en porcentaje, del gas utilizado.

Datos: entalpías de formación estándar (kJ/mol):

$$\Delta H_f^\circ \text{ etano (g)} = -85;$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ propano (g)} = -104;$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ dióxido de carbono (g)} = -394;$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ agua (l)} = -286.$$



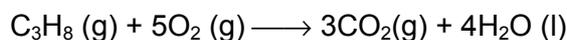
a) Combustión del etano:



$$\Delta H_c \text{ (combustión)} = \sum \Delta H_f^\circ \text{ (productos)} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ (reactivos)} = \Delta H_f^\circ \text{ (CO}_2\text{)} + 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ (H}_2\text{O)} - \Delta H_f^\circ \text{ (CH}_4\text{)} =$$

$$= -394 + 2 \cdot (-286) - (-85) = -881 \text{ kJ/mol de metano}$$

Combustión del propano:



$$\Delta H_c \text{ (combustión)} = \sum \Delta H_f^\circ \text{ (productos)} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ (reactivos)} = 3 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ (CO}_2\text{)} + 4 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ (H}_2\text{O)} - \Delta H_f^\circ \text{ (C}_3\text{H}_8\text{)} =$$

$$= 3 \cdot (-394) + 4 \cdot (-286) - (-104) = -2222 \text{ kJ/mol de propano}$$

b) Hallamos primero el número total de moles de mezcla ( $n_t$ ) necesarios a partir de la ley de los gases perfectos:

$$P V = n_t R T \quad n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 422 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 17,27 \text{ moles de mezcla de los dos gases}$$

Sea  $n = n^\circ$  de moles de etano necesarios, entonces los moles necesarios propano serán la diferencia es decir  $17,27 - n$ , luego del calor necesario sacamos la composición:

$881 \text{ kJ/mol} \cdot n \text{ moles} + 2222 \text{ kJ/mol} \cdot (17,27 - n) \text{ moles} = 36200 \text{ kJ}$ , ecuación de primer grado en  $n$  que resolvemos  $881n + 38373 - 2222n = 36200$ ;  $1341 n = 2173$ ;  $n = 2173/1341 = 1,62$  moles de etano y, por tanto  $17,27 - 1,62 = 15,65$  moles de propano.

$$\text{En porcentaje sería : } \left\{ \begin{array}{l} \%(\text{metano}) = \frac{1,62}{17,27} \cdot 100 = 9,38\% \\ \%(\text{propano}) = \frac{15,65}{17,27} \cdot 100 = 90,62\% \end{array} \right.$$



①⑨ Enuncia la ley de Hess y explica su aplicación al cálculo de entalpías de formación. A continuación, relaciona esta ley con el primer principio de la Termodinámica.



La variación de entalpía de una reacción es el resultado de una serie de etapas, y éste es el resultado de la suma algebraica de las variaciones correspondientes a dichas etapas, la que a su vez esta suma, es idéntica a la que tendría lugar por absorción o desprendimiento en una reacción que procediera en una sola etapa.

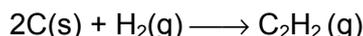
Como el calor de la reacción a presión constante sólo depende de los contenidos energéticos de los productos y los reactivos es un función de estado que es lo que dice la primera ley de la termodinámica.



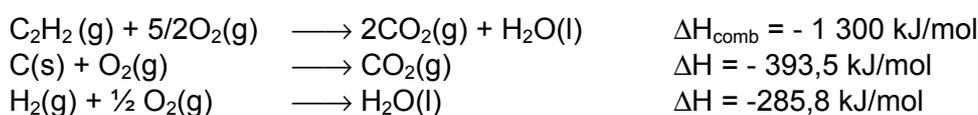
201 Calcula la entalpía de formación estándar del etino ( $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ), sabiendo que las entalpías de combustión del C (s),  $\text{H}_2$  (g) y etino (g) son, respectivamente: -393,5; -285,8; y -1 300 kJ/mol.



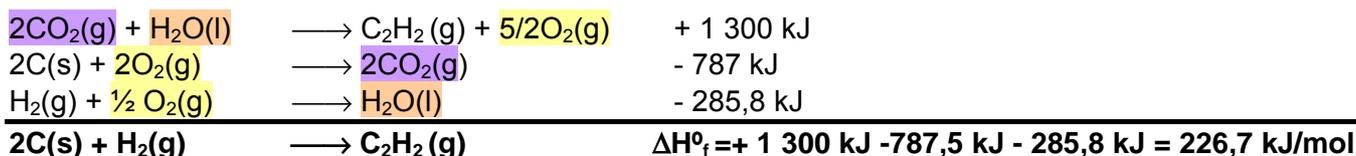
Queremos calcular la entalpía de la reacción de formación del etino ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ):



Partiendo de:



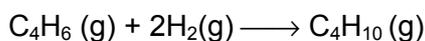
Aplicamos la ley de Hess: Inversa de la primera + 2(segunda) + tercera



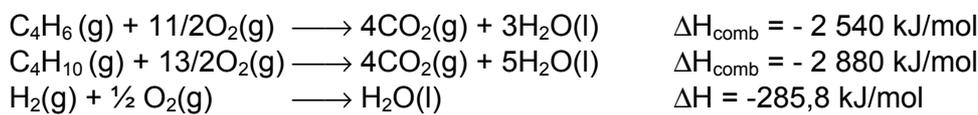
201 Los calores de combustión del 1,3-butadieno (g), el hidrógeno (g) y el butano (g) son, respectivamente: -2 540; -285,8; y -2 880 kJ/mol. Con esos datos, halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.



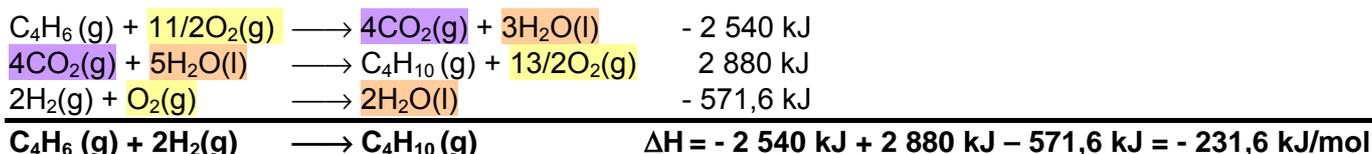
Queremos calcular la entalpía de la reacción de hidrogenación del 1,3 – butadieno ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) a butano  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ :



Partiendo de:



Aplicamos la ley de Hess: primera - segunda + 2·(tercera)



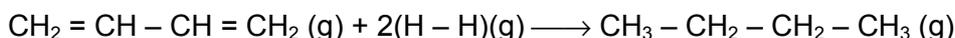
Observa que para el oxígeno se cumple que  $11/2 + 1 = 13/2$  simplificándose.



22 A partir de los datos de la Tabla 3.2, calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano. Compara el resultado con el obtenido en la Actividad 21.



Hidrogenación del 1,3 – butadieno :



$\Delta H_{\text{Hidrogenación}} = \sum(\text{energía enlaces rotos}) - \sum(\text{energía enlaces que se forman}) = [2(\text{C} = \text{C}) + 2(\text{H} - \text{H})] - [4(\text{C} - \text{H}) + 2(\text{C} - \text{C})] = 2 \cdot 613 + 2 \cdot 436 - (4 \cdot 414 + 2 \cdot 347) = -252 \text{ kJ/mol}$ , del orden del valor  $-231,6 \text{ kJ/mol}$  obtenido en el ejercicio nº 21.



23 Calcula la entalpía de la reacción:



a partir de:

a) Las energías de enlace.

b) Las entalpías de formación.

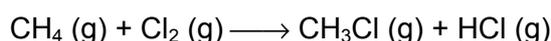
Energías de enlace (kJ/mol): C-H = 414; Cl-Cl = 244; C-Cl = 330; H-Cl = 430.

Entalpías de formación (kJ/mol):  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -74,9$ ;  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Cl}) = -82$ ;  $\Delta H_f^\circ (\text{HCl}) = -92,3$ .

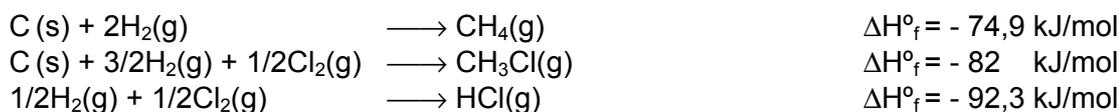


a)  $\Delta H_R = \sum(\text{energía enlaces rotos}) - \sum(\text{energía enlaces que se forman}) = [(C - H) + (Cl - Cl)] - [(C - Cl) + (Cl - H)] = 414 + 244 - (330 + 430) = -102 \text{ kJ/mol}$

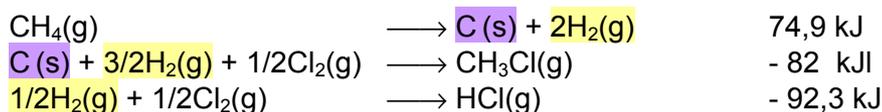
b) Queremos calcular la entalpía de la reacción de la reacción:



Partiendo de:



Aplicamos la ley de Hess: Inversa de la primera + segunda + tercera



Has de tener en cuenta que 3/2 + 1/2 son 2 moles de hidrógeno que se simplifican y medio mol de cloro más otro medio mol son un mol de cloro.



24 El eteno se hidrogena para dar etano, según:



Calcula la energía del enlace C = C, si las energías de los enlaces C-C, H-H y C-H son, respectivamente, 347, 436 y 414 kJ/mol.



$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum(\text{energía enlaces rotos}) - \sum(\text{energía enlaces que se forman}) = [(C = C) + (H - H)] - [2(C - H) + (C - C)] = [E(C=C) + 436] - [(2 \cdot 414 + 347)] = -130 \text{ kJ}$ , si despejamos  $E(C=C) = -130 - 436 + 828 + 347 = 609 \text{ kJ}$  ( muy parecido al valor de la tabla que es de 613 kJ).



25 A partir de los siguientes datos:

- Entalpía estándar de sublimación del C (s) = 717 kJ/mol.
- Entalpía de formación del CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> (g) = -85 kJ/mol.
- Entalpía media del enlace H —H = 436 kJ/mol.
- Entalpía media del enlace C-C = 347 kJ/mol.

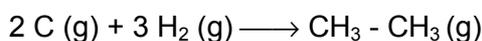
a) Calcula la variación de entalpía de la reacción:



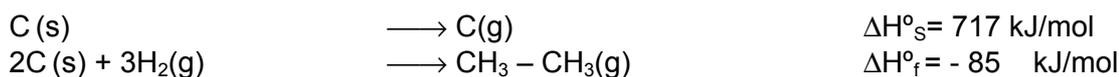
b) Determina el valor medio del enlace C - H.



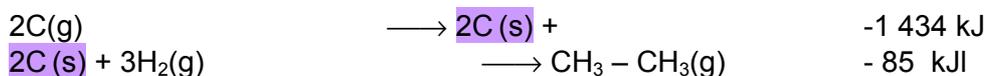
a) Deseamos calcular la entalpía de la reacción de la reacción:



A partir de:



Aplicamos la ley de Hess: 2·(Inversa de la primera) + segunda



Como la variación entálpica de la reacción es negativa, la reacción es exotérmica.

b)  $\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum(\text{energía enlaces rotos}) - \sum(\text{energía enlaces que se forman}) = [3 \cdot (H - H)] - [6(C - H) + (C - C)] = 3 \cdot 436 - 6 \cdot E(C - H) - 347 = -1\,519 \text{ kJ}$ , si despejamos  $E(C - H) = 1/6[3 \cdot 436 + 1\,519 - 347] = 413,3 \text{ kJ}$  ( resultado muy parecido al valor de la tabla que es de 414 kJ).



26 Explica qué se entiende por entropía y ordena de mayor a menor la entropía de: 1 g de hierro, 1 g de cloro, 1 g de alcohol en condiciones ambientales.



La entropía (S) es una variable (macroscópica) de estado que permite, mediante cálculo, determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo y refleja el desorden del sistema a nivel microscópico objeto de estudio. Es una función de estado de carácter extensivo y su valor, en un sistema aislado, que crece en el transcurso de un proceso que se dé de forma natural sólo depende de la situación entrópica inicial y final del sistema no de los procesos intermedios seguidos para alcanzar el estado final desde el de partida. La entropía describe la irreversibilidad de los sistemas termodinámicos. Como la entropía es una medida del desorden microscópico del sistema los gases cuyas partículas integrantes gozan de mayor movilidad suelen tener una entropía mayor que los líquidos (cuyas partículas fluyen en torno a una posición de equilibrio) y estos a su vez mayor entropía que los sólidos cuyas partículas están en posiciones fijas. Por tanto 1 g de cloro (g) tiene mayor entropía que 1 g de alcohol (l) y este más que 1 g de hierro (s).



**27** Justifica si en los siguientes procesos se produce un aumento o una disminución de entropía del sistema:

- a)  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- b)  $\text{Be} (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{BeO} (\text{s})$
- c)  $\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- d)  $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- e)  $\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HCl} (\text{g})$



- a) Como en los productos de la reacción hay una sustancia en estado gaseoso y el reactivo es sólido, la entropía del sistema aumenta,  $\Delta S > 0$ .
- b) Ahora, al contrario es en los reactivos donde hay una sustancia gaseosa y no en los productos luego la entropía del sistema disminuye,  $\Delta S < 0$ .
- c) El sistema pasa de agua sólida (hielo) a agua líquida luego hay un aumento de la entropía,  $\Delta S > 0$ .
- d) En los reactivos hay tres moles de sustancias gaseosas y en los productos cuatro moles gaseosas (y además 2 líquidos) luego la entropía del sistema aumenta,  $\Delta S > 0$ .
- e) Hay el mismo número de moles gaseosos en los reactivos que en los productos pero las dos moles de los reactivos son sustancias distintas luego la entropía disminuye,  $\Delta S < 0$ .



**28** Contesta las siguientes preguntas:

- a) ¿Qué se entiende por «muerte térmica» del universo?
- b) ¿Por qué todos los valores de entropía de las sustancias son positivos?
- c) ¿Qué afirma el tercer principio de la Termodinámica?
- d) ¿Puede haber reacciones espontáneas en las que la entropía del sistema disminuya?



- a) Se considera la muerte térmica el momento en el que el universo llegue a que la entropía del universo alcance su máximo posible pues ya no serán posibles transformaciones físico químicas.
- b) Porque el cero de entropía, su origen se toma cuando la sustancia se halla a 0 K y en forma de cristal perfecto, como todas las sustancias están a una temperatura superior (el cero absoluto es inalcanzable).

según el tercer principio de la termodinámica) su entropía ha de ser positiva pues su desorden será mayor que en el origen de temperaturas.

**c) Enunciado de Nernst:** : en el límite cuando T tiende a cero, la diferencia de las entropías entre dos estados cualesquiera caracterizados por la misma temperatura tiende a cero.

**Enunciado de Planck:** La entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto.

**d)** Sí pues lo que ha de aumentar es la variación entálpica del universo, luego pueden darse procesos espontáneos en que la entalpía del sistema disminuya si la del entorno aumenta en mayor medida de manera que en conjunto, la variación de entropía del universo sea positiva.

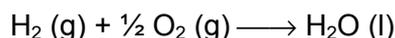


**29** Calcula la variación de entropía al formarse  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a partir de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ .

Datos:  $S^\circ \text{H}_2(\text{g}) = 130,7 \text{ J/mol K}$   
 $S^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 204,8 \text{ J/mol K}$   
 $S^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,8 \text{ J/mol K}$



La reacción de formación del agua líquida a partir de sus componentes es:



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum S^\circ_{\text{productos}} - \sum S^\circ_{\text{reactivos}} = [S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2)] = 69,8 - (130,7 + \frac{1}{2} \cdot 204,8) = -163,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$



**30**

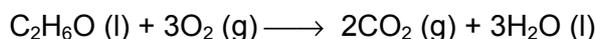
**a)** Halla la variación de entropía que tiene lugar en la combustión en condiciones estándar del etanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

**b)** Comenta el resultado obtenido.

Datos:  $S^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = 213,8 \text{ J/mol K}$   
 $S^\circ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) = 160,5 \text{ J/mol K}$   
 $S^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 69,8 \text{ J/mol K}$   
 $S^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 204,8 \text{ J/mol K}$



**a)** La reacción de combustión del etanol es:



$$\text{Luego, } \Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum S^\circ_{\text{productos}} - \sum S^\circ_{\text{reactivos}} = [2 \cdot S^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) + 3 \cdot S^\circ(\text{O}_2)] = (2 \cdot 213,8 + 3 \cdot 69,8) - (160,5 + 3 \cdot 204,8) = -137,9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}.$$

**b)** La variación entálpica de la reacción es negativa pues el disminuye ya que a pesar de que hay un mol menos en estado gaseoso se forman 2 moles más en estado líquido.



**31** Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

**a)** ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿En qué condiciones?

**b)** La reacción:  $\text{A}(\text{s}) \longrightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$  es espontánea a cualquier temperatura. Por tanto, si  $\Delta S > 0$ , ¿podemos deducir que  $\Delta H < 0$ ?

**c)** En la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno, ¿tendrán valores parecidos  $\Delta G$  y  $\Delta H$ ?

- d) Una reacción exotérmica en las proximidades del cero absoluto, ¿transcurrirá espontáneamente?
- e) ¿Por qué muchos procesos de disolución son endotérmicos y sin embargo espontáneos a temperatura ambiente?
- f) En una reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , ¿cuándo estará en equilibrio la reacción?



- a) En una reacción endotérmica  $\Delta H > 0$ . Para que sea espontánea la variación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , ha de ser negativa y como T siempre es positiva  $\Delta S$  ha de ser también positiva (ha de aumentar el desorden) y el producto  $T\Delta S > \Delta H$ .
- b) Si la reacción es espontánea es por que la variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , es negativa, como se nos dice  $\Delta S > 0$ , el producto  $T\Delta S$  será también positivo luego para la entalpía quedan dos posibilidades: o es positiva pero menor que el producto  $T\Delta S$  o es negativa. La variación entálpica puede por tanto ser positiva siempre que  $\Delta H < T\Delta S$ .
- c) Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y al descomponerse el cloruro de hidrógeno aumenta el desorden  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < \Delta H$ .
- d) Depende de cómo de exotérmica sea, cómo de próximos estemos al cero absoluto y cuánto varíe la entropía de la reacción, hay que estudiar siempre el signo de la diferencia  $\Delta H - T\Delta S$ .
- e) Porque el proceso de disolución conlleva un gran aumento del desorden por lo que  $\Delta S > 0$  y el producto  $T\Delta S > \Delta H$ , siendo su diferencia (la variación de energía libre de Gibbs negativa) y por tanto el proceso de disolución es espontáneo.
- f) Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y para que se produzca equilibrio  $\Delta G = 0$ , entonces  $\Delta H = T\Delta S$ .



③② En una hipotética reacción  $2 A (g) \longrightarrow A_2 (g)$  que es exotérmica:

- a) ¿Qué signo tendrá  $\Delta S$ ?
- b) ¿EL proceso será espontáneo a temperaturas altas? ¿Y a temperaturas bajas?
- c) Si la reacción fuera endotérmica, ¿cuándo sería espontáneo el proceso?



- a) Como en los reactivos hay dos moles de sustancia gaseosa y en los productos sólo uno, el orden disminuye y la variación entálpica será negativa,  $\Delta S < 0$ .
- b) Como  $\Delta H < 0$  (reacción exotérmica) y también  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  será negativo a temperaturas bajas cuando  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  pero a altas temperaturas  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y el proceso será espontáneo en sentido inverso.
- c) Si la reacción fuese endotérmica entonces  $\Delta H > 0$  y  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , siempre sería positivo (que -  $T\Delta S$  lo es al ser  $\Delta S < 0$ ) y por lo tanto el proceso no sería nunca espontáneo, lo sería en sentido inverso.



③③ En el proceso de descomposición térmica del carbonato cálcico:  $\text{CaCO}_3 (s) \longrightarrow \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)$ , se obtiene que  $\Delta H^\circ = 179 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S^\circ = 160 \text{ J/mol K}$ . Halla a partir de qué temperatura se producirá espontáneamente la descomposición térmica del carbonato cálcico.



Primero vemos para qué valor de T la variación de energía libre de Gibbs es nula:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 ; \Delta H = T\Delta S \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{179\,000 \text{ J/mol}}{160 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 1118,75 \text{ K (845,75 } ^\circ\text{C)}, \text{ como tanto la}$$

variación entálpica como la entrópica son positivas por encima de esta temperatura  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y por tanto  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  y el proceso será espontáneo



## Cuestiones y problemas

① a) ¿Qué se entiende por variable intensiva? ¿Y por variable extensiva?

b) Califica las siguientes magnitudes según dicho criterio: volumen, masa, presión, densidad, pH, energía interna, temperatura, entalpía, entropía, calor específico, concentración molar, normalidad.



a) Una variable extensiva es una magnitud que depende de la cantidad de materia del sistema que se mide y es intensiva si su valor no depende de la cantidad de materia del sistema.

b) Extensivas: Volumen, masa, energía interna, entalpía, entropía.

Intensivas: Densidad, presión, pH, temperatura, calor específico, concentración molar y normalidad.



② a) Escribe la expresión del primer principio de la Termodinámica.

b) En un recipiente cilíndrico con un émbolo móvil hay un gas que ocupa un volumen de 5 litros a presión de 1,4 atm. Si se suministra 200 calorías al gas este se expande hasta duplicar su volumen, manteniendo constante la presión, ¿qué variación de energía interna ha experimentado el gas?



a) La variación de energía interna de un sistema es igual al calor desprendido o absorbido por el sistema más el trabajo realizado por o sobre el sistema.

$$\Delta U = Q + W$$

b)  $V_1 = 5 \text{ l}$  ;

$p = 1,4 \text{ atm}$ ;

$V_2 = 10 \text{ l}$ ,

$Q = 200 \text{ calorías} = 200 \text{ cal} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = 836 \text{ J}$  (positivo pues calor que absorbe el sistema)

$W = -p(V_2 - V_1) = -1,4 \text{ atm} (10 - 5) \text{ l} = -7 \text{ atm}\cdot\text{l} = 7 \text{ atm}\cdot\text{l} \cdot 101,3 \text{ J/atm}\cdot\text{l} = -709,1 \text{ J}$  (negativo pues es trabajo de expansión)

Luego  $\Delta U = Q + W = 836 \text{ J} - 709,1 \text{ J} = 126,9 \text{ J}$



3 a) Define  $Q_v$  y  $Q_p$ .

b) En una bomba calorimétrica se quema una muestra de 2,44 g de naftaleno sólido ( $C_{10}H_6$ ) a volumen constante, desprendiéndose 90,2 kJ. ¿Qué calor se hubiera desprendido a presión atmosférica y 25 °C?



a)  $Q_v$  : es el calor que un sistema absorbe o desprende un sistema en un proceso a volumen constante (isócoro) y que es igual a l variación de energía interna del sistema.

$Q_p$  : es el calor que un sistema absorbe o desprende en un proceso a presión constante (isóbaro) y es igual a la variación de entalpía del sistema.

b) Primero escribimos la reacción (ajustada) de combustión del naftaleno sólido:



Lo que nos permite saber que variación en el número de moles gaseosos es  $\Delta n = 10 - 23/2 = - 1,5$  moles. Después calculamos el calor a volumen constante por mol de naftaleno:

$\frac{90,2kJ}{2,44g} \cdot \frac{126g}{1 \text{ mol de naftaleno}} = 4 657,9 \text{ kJ/mol de naftaleno}$ , luego  $Q_v = - 4 657,9 \text{ kJ/mol}$  ya que es calor desprendido por la reacción, que es nuestro sistema termodinámico

Ahora ya podemos usar la fórmula que relaciona los dos calores:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT = - 4 657,9 \text{ kJ} - 1,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 298 \text{ K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J} = -4 657,9 \text{ kJ} - 3,7 \text{ kJ} = - 4 661,6 \text{ kJ/mol de naftaleno.}$$

Pero no hemos quemado un mol sino 2, 44 g , mediante los factores de conversión lo transformamos:

$$Q_p = -4661,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\text{mol}}{126\text{g}} \cdot 2,44\text{g} = - 90,27 \text{ kJ}$$
 se habrían desprendido a presión constante con los 2,44 g de naftaleno.



4 Halla la variación de energía interna que sufre un mol de agua a 25 °C cuando se transforma en vapor de agua a 125 °C, si la presión de 1 atm se mantiene constante.

$C_e H_2O (L) = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ;  $c_e H_2O (v) = 1,92 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ;  $L_{\text{vaporización}} = 2,25 \cdot 10^3 \text{ J/g}$



El sistema sufre una transformación física, de agua líquida a vapor, a presión constante, el calor absorbido en el proceso a presión constante será:

$$Q_p = \text{Calor necesario para pasar de agua líquida a } 25^\circ\text{C a } 100^\circ\text{C} + \text{calor necesario para vaporizar el agua} + \text{calor necesario para pasar de vapor de agua a } 100^\circ\text{C a } 125^\circ\text{C}$$

$$= n \cdot C_e (H_2O L) \cdot \Delta T + n L_{\text{vap}} + n \cdot C_e (H_2O \text{ vap}) \cdot \Delta T$$

$$= 18 \text{ g de agua} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \cdot (100 - 25)^\circ\text{C} + 18 \text{ g} \cdot 2,25 \cdot 10^3 \text{ J/g} + 18 \text{ g} \cdot 1,92 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \cdot (125 - 100)^\circ\text{C}$$

$$= 5 643 \text{ J} + 40 500 \text{ J} + 864 \text{ J} = 47 007 \text{ J.}$$

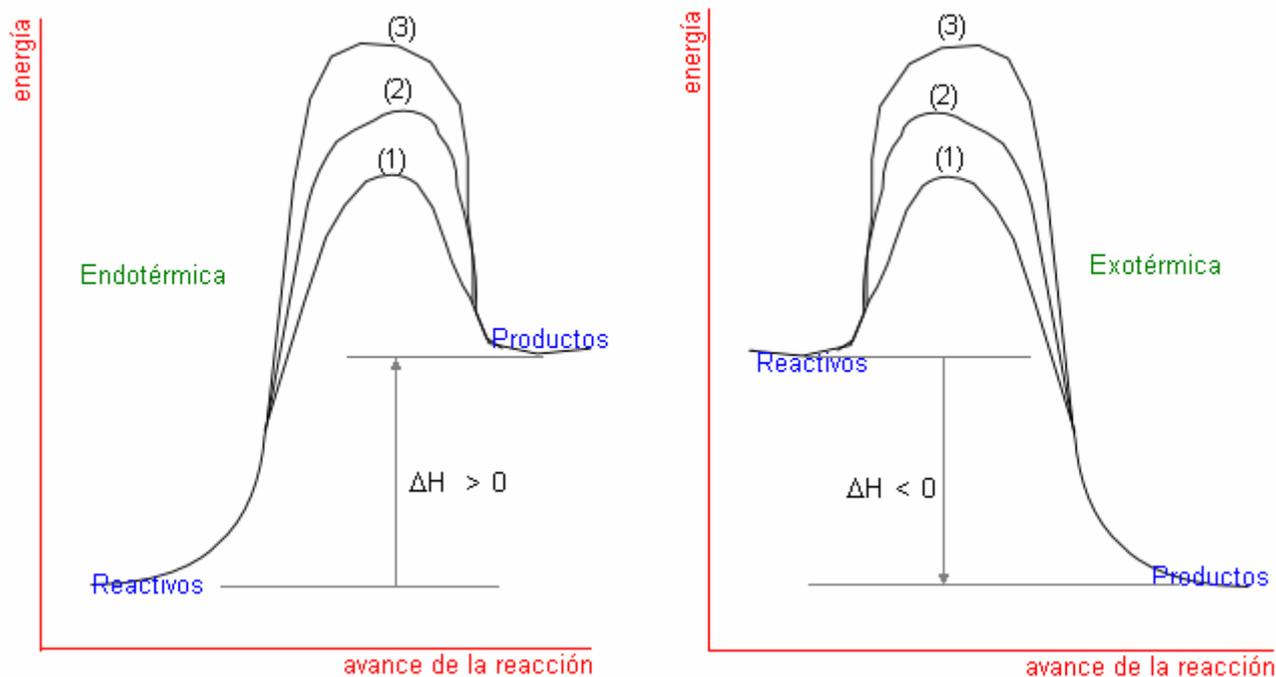
Como la variación en el número de moles gaseosos es  $\Delta n = \text{moles finales} - \text{moles iniciales} = 1 - 0 = 1$  (inicialmente el agua era líquida) y como la variación de energía interna es  $\Delta U = Q_v = Q_p - \Delta nRT = - 47 007 \text{ J} - 1 \text{ mo} \cdot 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 398 \text{ K} = 47 007 \text{ J} - 3 307,4 \text{ J} = 43 699,6 \text{ J.}$

En donde hemos considerado la temperatura final de vapor  $T = 273 + 125 = 398 \text{ K}$ .



5) Dibuja un diagrama energético que refleje la evolución de una reacción:

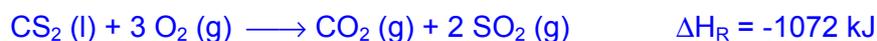
- a) Exotérmica y rápida.
- b) Endotérmica y rápida.
- c) Exotérmica y lenta.
- d) Endotérmica y lenta.



En cada proceso la (1) es más rápida que la (2) esta a su vez más rápida que la (3).



6) El sulfuro de carbono reacciona con el oxígeno según:

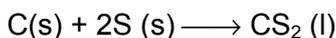


- a) Calcula la entalpía de formación del  $\text{CS}_2$ .
- b) Halla el volumen de  $\text{SO}_2$  emitido a la atmósfera, a 1 atm y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , cuando se ha liberado una energía de 6 000 kJ.

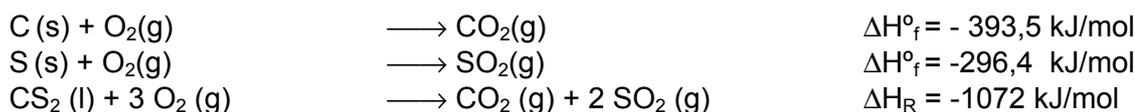
Datos (en kJ/mol):  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{SO}_2 (\text{g}) = -296,4$



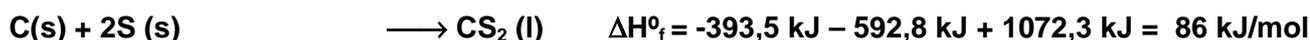
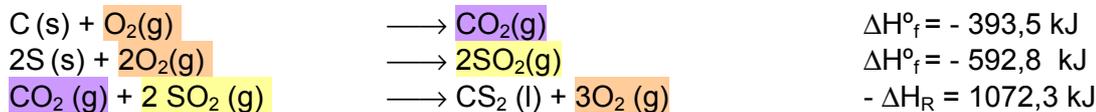
a) Queremos calcular la entalpía de la reacción de la reacción:



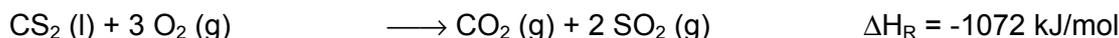
Partiendo de:



Aplicamos la ley de Hess: Primera + 2·segunda - tercera



b) La reacción es:



Partimos de la energía liberada para hallar el número de moles de SO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera:

$6\,000 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol de } CS_2}{1072 \text{ kJ}} \cdot \frac{2 \text{ moles de } SO_2}{1 \text{ mol de } CS_2} = 11,19 \text{ moles de } SO_2$  se liberan, que en las condiciones de  $p = 1 \text{ atm}$  y  $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$ , ocupan un volumen de:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad V = \frac{nRT}{p} = \frac{11,19 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 273,4 \text{ L.}$$



7 En una hipotética reacción  $A + B \longrightarrow C$  se sabe que la  $E_a$  directa vale 85 kJ y la  $E_a$  inversa 42 kJ.

a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

b) Si  $\sum \Delta H_f(\text{reactivos}) = -120 \text{ kJ}$ , ¿qué valor tendrá  $\sum \Delta H_f(\text{productos})$ ?



a)  $\Delta H_r = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa}) = 85 - 42 = 43 \text{ kJ}$ , como es positiva, la reacción es endotérmica.

b) Como  $\Delta H_r = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} \Rightarrow \sum H_{\text{productos}} = \Delta H_r + \sum H_{\text{reactivos}} = 43 \text{ kJ} + (-120 \text{ kJ}) = -77 \text{ kJ}$ .



8 El sulfuro de cinc reacciona con el oxígeno según:



Halla la energía que se desprende cuando reaccionan 17,6 g de sulfuro de cinc en condiciones estándar.

Datos (en kJ/mol):  $\Delta H_f^\circ ZnS(s) = -184,1$ ;  $\Delta H_f^\circ SO_2(g) = -70,9$ ;  $\Delta H_f^\circ ZnO(s) = -349,3$



Hallamos la entalpía de la reacción:

$\Delta H_r = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = [\Delta H_f^\circ(ZnO) + \Delta H_f^\circ(SO_2)] - [\Delta H_f^\circ(ZnS)] = (-349,3 - 70,9) - (-184,1) \text{ kJ/mol} = -236,1 \text{ kJ/mol}$

Luego la energía empleada por esa masa será:

$$17,6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol de ZnS}}{97,39 \text{ g de ZnS}} \cdot \frac{-236,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de ZnS}} = -42,67 \text{ kJ}$$



9 Las entalpías de formación estándar del CO (g) y H<sub>2</sub>O (g) son, respectivamente, -110,5 kJ/mol y -242,4 kJ/mol. Calcula el calor absorbido o cedido, específícalo, cuando reacciona una tonelada de carbono con vapor de agua para formar hidrógeno molecular y monóxido de carbono.



La reacción es: C(s) + H<sub>2</sub>O (g) → H<sub>2</sub> (g) + CO (g)

La entalpía de la reacción es: ΔH<sub>r</sub> = Σ H<sub>productos</sub> - Σ H<sub>reactivos</sub> = [ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (CO)] - [ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (H<sub>2</sub>O)] = -110,5 (-242,4) = +131,9 kJ/mol, que como es positiva es calor o energía absorbida.

$$1 \text{ tonelada} = 1000 \text{ kg} = 10^6 \text{ g de C} = 10^6 \text{ g de C} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} \cdot \frac{131,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}} = 10\,991\,667 \text{ kJ se absorben.}$$

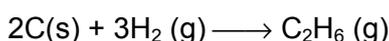


10 a) Las entalpías estándar de formación del agua (l) y del CO<sub>2</sub> (g) son, respectivamente, -285,8 kJ/mol y -393,5 kJ/mol. Calcula la entalpía de formación del etano, sabiendo que su entalpía de combustión estándar es -1560 kJ/mol.

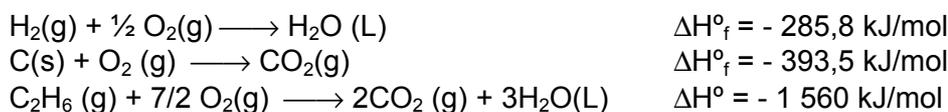
b) ¿Qué cantidad de calor, a presión constante, se libera en la combustión de 120 g de etano?



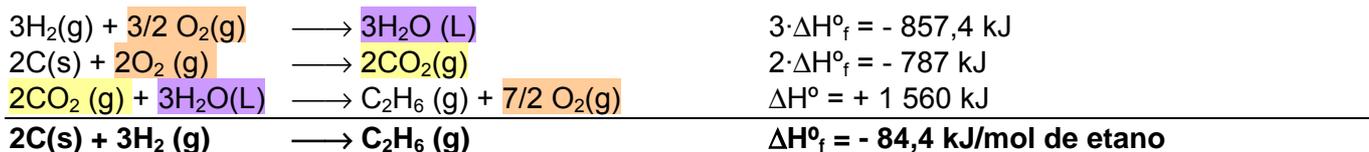
a) Queremos calcular la entalpía de la reacción:



A partir de las reacciones:

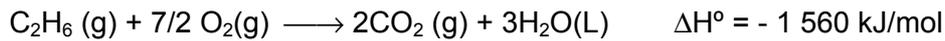


Para lo cual aplicamos la ley de Hess: 3· primera + 2·segunda - tercera



En donde hemos simplificado las sustancias con el mismo color de fondo por estar en distinto miembro (para el oxígeno hemos tenido en cuenta que 3/2 + 2 = 7/2)

b) La reacción de combustión del etano es:



A partir de su estequiometría y el calor de combustión calculamos la energía desprendida al quemar 120 g:

$$120 \text{ g de etano} \cdot \frac{1 \text{ mol de etano}}{30 \text{ g de etano}} \cdot \frac{- 1560 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de etano}} = - 6\,240 \text{ kJ se desprenden al quemar 120 de etano.}$$



**11** EL carbonato cálcico se descompone térmicamente en óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcula:

- a) La entalpía normal de la reacción de descomposición.
- b) La energía que se necesita para descomponer 1 kg de carbonato cálcico, si el rendimiento del proceso es del 85 %.

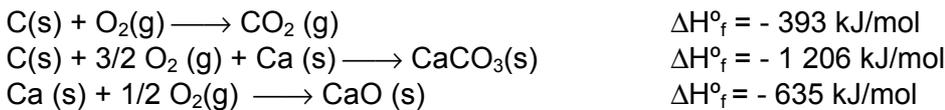
Datos:  $\Delta\text{H}_f^\circ \text{ CaCO}_3 = -1206 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta\text{H}_f^\circ \text{ CaO} = -635 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta\text{H}_f^\circ \text{ CO}_2 = -393 \text{ kJ/mol}$



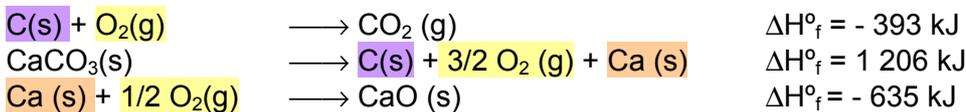
a) Queremos calcular la entalpía de la reacción:



A partir de las reacciones:



Para lo cual aplicamos la ley de Hess: primera - segunda + tercera



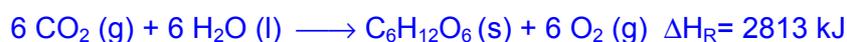
Se podría haber hallado directamente por  $\Delta\text{H}_R = \sum\Delta\text{H}_f^\circ (\text{productos}) - \sum\Delta\text{H}_f^\circ (\text{reactivos})$ , pero me parece más ilustrativa la ley de Hess.

b) teniendo en cuenta el resultado obtenido y la estequiometría de la reacción tenemos:

$$1 \text{ kg de CaCO}_3 = 1000 \text{ g de CaCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de CaCO}_3}{100 \text{ de CaCO}_3} \cdot \frac{178 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CaCO}_3} \cdot \frac{100}{85} = 2094,1 \text{ kJ se necesitan.}$$



**12** A partir de la reacción de fotosíntesis que realizan las plantas verdes:



- a) ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones estándar, se produce por cada gramo de glucosa formado?
- b) ¿Qué energía se requiere en ese proceso?



a) 1 g de  $C_6H_{12}O_6 = 1 \text{ g de } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g de } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{6 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6} = 0,033 \text{ moles de } O_2$  se producen, que en condiciones estándar ( $p = 1 \text{ atm}$  y  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ocupan un volumen de:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,033 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 0,84 \text{ L de } O_2.$$

b) 1 g de  $C_6H_{12}O_6 = 1 \text{ g de } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g de } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{2813 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6} = 15,63 \text{ kJ}$  se necesitan para producir 1 g de glucosa.



13 El dióxido de manganeso se reduce a manganeso metal reaccionando con el aluminio según:



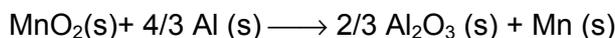
a) Halla la entalpía de esa reacción sabiendo que las entalpías de formación valen:

$$\Delta H_f^\circ(Al_2O_3) = -1676 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f^\circ(MnO_2) = -520 \text{ kJ/mol}$$

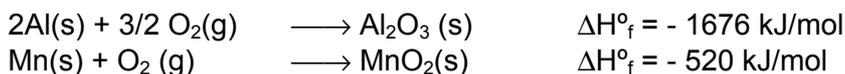
b) ¿Qué energía se transfiere cuando reaccionan 10 g de  $MnO_2$  con 10 g de Al?



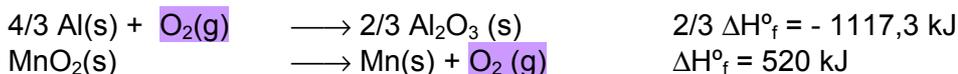
a) Queremos calcular la entalpía de la reacción:



A partir de las reacciones:



Para lo cual aplicamos la ley de Hess:  $\frac{2}{3}$  primera - segunda



Otra forma: usando la fórmula  $\Delta H_R = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$ .

b) Si reaccionan 10 g de  $MnO_2$  con 10 g de Al, hemos de ver primero cuál es el reactivo limitante:

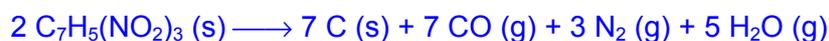
$$\text{para que reaccionen 10 g de } MnO_2 = 10 \text{ g de } MnO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de } MnO_2}{87 \text{ g de } MnO_2} \cdot \frac{\frac{4}{3} \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol de } MnO_2} \cdot \frac{27 \text{ g de Al}}{1 \text{ mol de Al}} = 4,14 \text{ g}$$

de Al se necesitan, pero dispones de 10 g de Al luego, se consumirán los 10 g de dióxido de manganeso (reactivo limitante) y nos sobrará aluminio. Para calcular la energía de la reacción partimos pues de los 10 g de dióxido de manganeso:

10 g de  $\text{MnO}_2 = 10 \text{ g de MnO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de MnO}_2}{87 \text{ g de MnO}_2} \cdot \frac{-597,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de MnO}_2} = -68,65 \text{ kJ}$  se desprenden en la reacción.



①④ La descomposición explosiva del trinitrotolueno  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$  se puede expresar según:



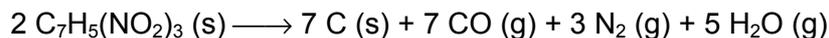
a) Halla la energía obtenida al descomponerse 1 kg de TNT.

b) Determina el volumen ocupado por los gases liberados en dicha descomposición, a presión atmosférica y 500 °C.

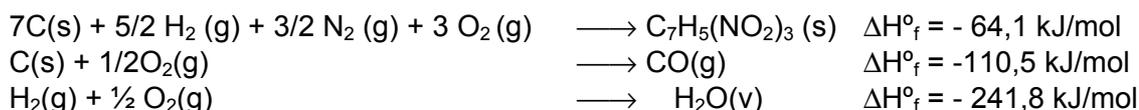
Datos:  $\Delta H_f^\circ \text{ C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 (\text{s}) = -64,1 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ \text{ CO} (\text{g}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} (\text{v}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$



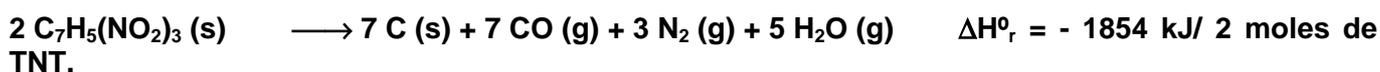
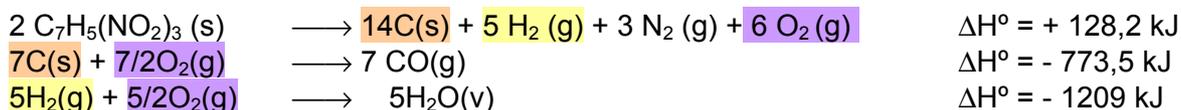
a) Queremos hallar la energía implicada en la reacción:



A partir de las reacciones:



Aplicamos la ley de Hess: - 2·primera + 7·segunda + 5·tercera



(Ten en cuenta que  $7/2 + 5/2 = 12/2 = 6$  de oxígeno y  $14 - 7 = 7$  de carbono).

También podríamos haber usado la fórmula  $\Delta H_R = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$ , comprueba que el resultado es el mismo.

Ahora ya podemos hallar la energía de 1 kg de TNT:

$$1 \text{ kg de C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 = 1000 \text{ g de C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3}{227 \text{ g de C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3} \cdot \frac{-1854 \text{ kJ}}{2 \text{ moles de C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3} = -4083,7 \text{ kJ}$$

083,7 kJ se desprenden por cada kg de TNT.

b) Hemos de calcular los gases liberados en la reacción teniendo en cuenta que 2 moles de TNT liberan 15 moles gaseosos ( 7 moles de CO, 3 de nitrógeno y 5 de vapor de agua):

$$1 \text{ kg de } C_7H_5(NO_2)_3 = 1000 \text{ g de } C_7H_5(NO_2)_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_7H_5(NO_2)_3}{227 \text{ g de } C_7H_5(NO_2)_3} \cdot \frac{15 \text{ moles gaseosos}}{2 \text{ moles de } C_7H_5(NO_2)_3} = 33$$

moles de gases se liberan, que en las condiciones pedidas ( P = 1 atm y T = 500°C + 273 = 773 K) ocuparán un volumen:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{33 \cdot 0,082 \cdot 773}{1} = 2091,74 \text{ L de gases se liberan.}$$



**15** La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que suponemos equivale a hidrocarburos saturados de fórmula (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>):

- a) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 litros de gasolina (d = 0,78 g/mL)
- b) Halla la masa de CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera en esa combustión.
- c) Si el consumo de un vehículo es de 6 litros por cada 100 km, ¿qué energía necesita por cada km recorrido?

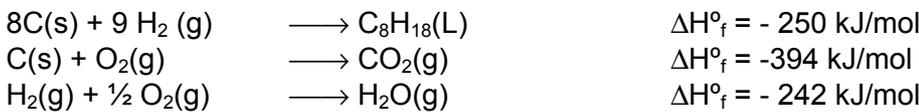
$$\Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 \text{ (g)} = -394 \text{ kJ/mol}; \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O (g)} = -242 \text{ kJ/mol} \Delta H_f^\circ \text{ C}_8\text{H}_{18} \text{ (l)} = -250 \text{ kJ/mol}$$



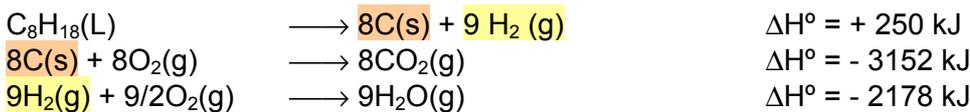
a) Queremos hallar la energía implicada en la reacción:



A partir de las reacciones:



Aplicamos la ley de Hess: - primera + 8·segunda + 9·tercera



O, también, mediante la fórmula ΔH<sub>R</sub> = ΣΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (productos) – ΣΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (reactivos).

Ahora podemos calcular el calor desprendido por 50 l de gasolina:

$$50 \text{ L de } C_8H_{18} = 50 \text{ L de } C_8H_{18} \cdot \frac{780 \text{ g de } C_8H_{18}}{1 \text{ L de } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{114 \text{ g de } C_8H_{18}} \cdot \frac{- 5080 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } C_8H_{18}} = - 1 \text{ 737 \text{ 895 kJ se desprenden.}}$$

b)  $50 \text{ L de } C_8H_{18} = 50 \text{ L de } C_8H_{18} \cdot \frac{780 \text{ g de } C_8H_{18}}{1 \text{ L de } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{114 \text{ g de } C_8H_{18}} \cdot \frac{8 \text{ moles de } CO_2}{1 \text{ mol de } C_8H_{18}} \cdot \frac{44 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = 120$   
 421 g de CO<sub>2</sub> = 120,4 kg de CO<sub>2</sub> se emiten a la atmósfera al quemar 50 litros de gasolina.

c) Como hemos visto que por cada 50 L se necesitan - 1 737 895 kJ, luego por cada 6 litros se desprenden 208 547,4 kJ por cada 100 km, luego por cada km se necesitan 2 085, 5 kJ de energía que ha de suministrar la combustión de la gasolina.



①⑥ En un calorímetro con 50 mL de una disolución 2 M de HNO<sub>3</sub> se añaden 50 mL de otra disolución 2 M de NaOH, comprobándose que la temperatura del calorímetro sube de 21 °C a 32 °C. Calcula:

- a) La variación de la entalpía de la reacción de neutralización del HNO<sub>3</sub>, en kJ/mol.  
 b) ¿Este resultado experimental se puede considerar totalmente válido? ¿Qué errores pueden haberse cometido?  
 (Considera que la densidad y el calor específico de las disoluciones son equivalentes a las del agua.)



a) La reacción ajustada de neutralización ácido-base es:



El calor que desprende esta reacción se invierte en aumentar (a volumen constante) la temperatura de los 100 mL de la disolución luego el calor a volumen constante es:

$Q_v = m \cdot C_e (t_f - t_o) = 0,1 \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C} \cdot (32 - 21) ^\circ\text{C} = 4,6 \text{ kJ}$  absorbe la disolución (teniendo en cuenta que consideramos, como se nos dice que la densidad de la disolución es la del agua (1 g/mL) y el calor específico también el del agua (4,18 kJ/kg·°C).

En los 100 mL de disolución había 50 mL de una disolución 2 M de nítrico que son  $2 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,1$  moles y los mismos de sosa, luego el calor cedido en la reacción de neutralización a volumen constante por mol será diez veces mayor es decir  $Q_v = - 46 \text{ kJ/mol}$  de HNO<sub>3</sub> y, como no hay variación en el número de moles gaseosos en la reacción  $\Delta H_R = Q_v = - 46 \text{ kJ/mol}$  de HNO<sub>3</sub>.

b) Descartando errores experimentales (de medida de temperaturas volúmenes y concentraciones) hemos considerado que la densidad de la disolución era la del agua y que su calor específico también lo cuál es sólo una aproximación, además el volumen no permanece estrictamente constante y el calorímetro no estará absolutamente aislado con lo que parte del calor generado en la reacción de neutralización se transmite al entorno y no se tiene en cuenta para calcular el calor desprendido.

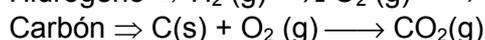
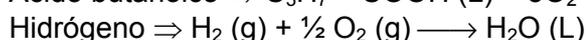
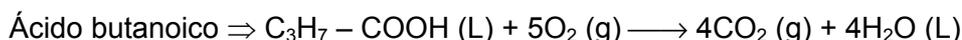


①⑦

- a) Escribe y ajusta las ecuaciones de combustión del ácido butanoico, el hidrógeno y el carbón.  
 b) Indica cuáles de los reactivos o productos de esas reacciones tienen una entalpía de formación nula en condiciones estándar.  
 c) Aplicando la ley de Hess, explica cómo calcularías la entalpía de formación del ácido butanoico a partir de las entalpías de combustión de las reacciones del apartado a).

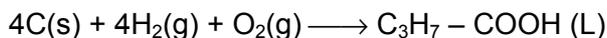


a) Reacciones de combustión:

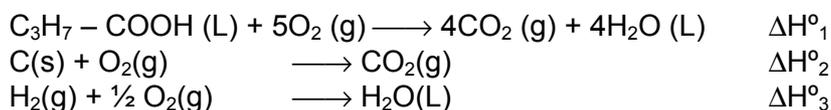


b) Tienen entalpías de formación nulas los elementos es decir el oxígeno el hidrógeno y el carbono.

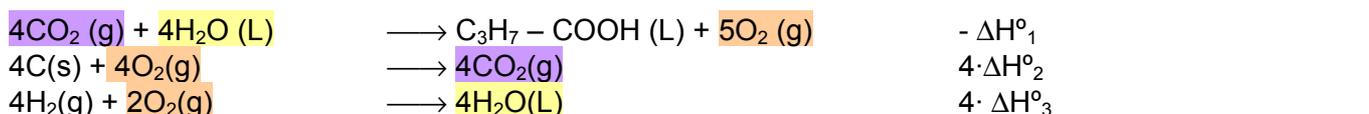
c) Queremos hallar la energía implicada en la reacción:



A partir de las reacciones del apartado a) cuyas entalpías se suponen conocidas:



Aplicando la ley de Hess: opuesta de la primera + 4·segunda + 4·tercera



Otro método más corto sería aplicar:  $\Delta H_c$  (butanoico) =  $\sum H_f$ (productos) -  $\sum H_f$  (reactivos) =  $[4 \cdot \Delta H^{\circ}_f(CO_2) + 4 \cdot \Delta H^{\circ}_f(H_2O)] - [\Delta H^{\circ}_f(\text{butanoico})]$  de donde despejamos  $[\Delta H^{\circ}_f(\text{butanoico})] = 4 \cdot \Delta H^{\circ}_f(CO_2) + 4 \cdot \Delta H^{\circ}_f(H_2O) - \Delta H_c$  (butanoico) que nos daría, evidentemente el mismo resultado.



**18** Sabiendo que las entalpías estándar de combustión del hexano (l), del carbono (s) y del hidrógeno (g) son, respectivamente: -4 192; -393,5; y -285,8 kJ/mol, halla:

- a) La entalpía de formación del hexano líquido en esas condiciones.
- b) Los gramos de carbono consumidos en la formación del hexano cuando se han intercambiado 50 kJ.



a) La reacción de combustión del Hexano (L) es:



Cuya energía hallamos partiendo de  $\Delta H^{\circ}_c = \sum H^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum H^{\circ}_f$  (reactivos) =  $[6 \cdot \Delta H^{\circ}_f(CO_2) + 7 \cdot \Delta H^{\circ}_f(H_2O)] - [\Delta H^{\circ}_f(C_6H_{14})]$ , despejando la entalpía de formación del hexano:

$$\Delta H^{\circ}_f(C_6H_{14}) = [6 \cdot \Delta H^{\circ}_f(CO_2) + 7 \cdot \Delta H^{\circ}_f(H_2O)] - \Delta H^{\circ}_c(C_6H_{14}) = 6 \cdot (- 393,5) + 7 \cdot (-285,8) - (- 4 192) = - 169,6 \text{ kJ/mol de hexano}$$

b) La reacción de formación del hexano es  $6C(s) + 7H_2(g) \longrightarrow C_6H_{14}(L) \Delta H^{\circ}_f(C_6H_{14}) = - 169,6 \text{ kJ/mol}$

$$\text{luego } 50 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{14}}{169,6 \text{ kJ}} \cdot \frac{6 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de } C_6H_{14}} \cdot \frac{12 \text{ g}}{1 \text{ mol de C}} = 21,22 \text{ g de C.}$$



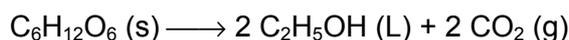
19 Calcula la variación entálpica de la fermentación de la glucosa según:



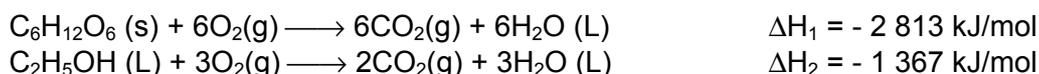
si las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son -2 813 y -1 367 kJ/mol, respectivamente.



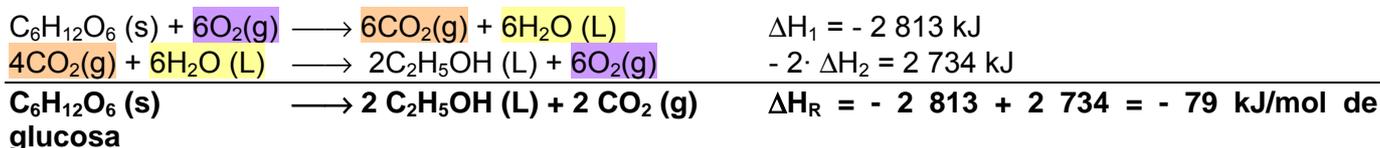
Queremos calcular la variación de entalpia de la reacción:



Conociendo:



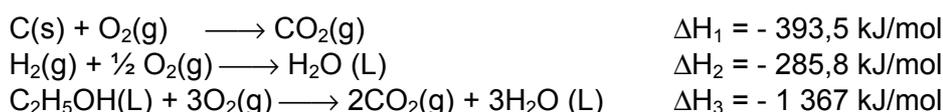
Aplicamos la ley de Hess: Primera - 2· segunda



20 En condiciones estándar, los calores de combustión del carbono (s), el hidrógeno (g) y el etanol (l) son, respectivamente: -393,5; -285,8; y -1367 kJ/mol. Halla la entalpía de formación del etanol.



Reacciones de combustión:

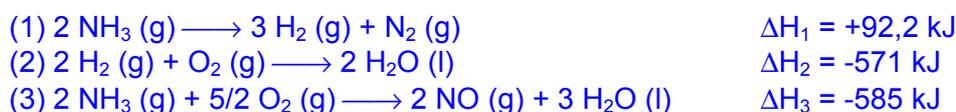


A partir de la tercera tenemos  $\Delta H_3 = 2 \cdot \Delta H_1 + 3 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_f (C_2H_5OH)$  de donde despejando la entalpía de formación del etanol:

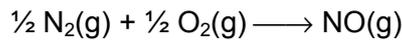
$$\Delta H_f (C_2H_5OH) = 2 \cdot \Delta H_1 + 3 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3 = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (- 285,8) - (- 1 3 67) = - 277,4 \text{ kJ/mol de etanol.}$$



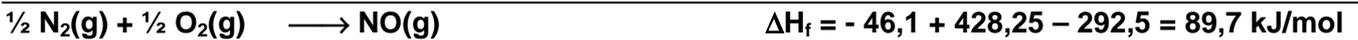
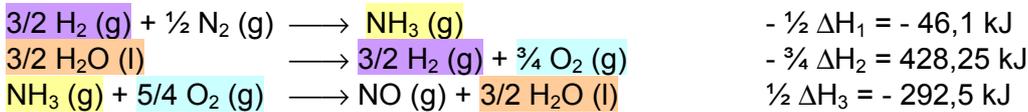
21 Calcula la entalpía de formación del monóxido de nitrógeno a partir de las siguientes ecuaciones:



La reacción de formación del monóxido de nitrógeno es:



Para obtener su entalpía usamos la ley de Hess con las que se nos dan:  $-\frac{1}{2}(1) - \frac{3}{4}(2) + \frac{1}{2}(3)$  :



②② En un calorímetro, cuyo equivalente en agua es de 25 g, se vierten 100 ml de agua a 20 °C. Se disuelven en ella 2 g de NaOH y se comprueba que la temperatura de la disolución es de 22 °C. Calcula la entalpía de la disolución de NaOH en esas condiciones.



La entalpía de la disolución del NaOH se invierte en calentar la disolución y el calorímetro, luego:

Calor captado por el calorímetro + calor captado por la disolución =  $m_c \cdot C_e \cdot (t_f - t_o) + m_D \cdot C_e \cdot (t_f - t_o) = (m_c + m_D) \cdot C_e \cdot (t_f - t_o) = (0,025 + 0,102) \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ/Kg} \cdot \text{°C} \cdot (22 - 20) \text{ °C} = 1,062 \text{ kJ}$  por cada 2 g de NaOH . En donde  $m_c$  = equivalente en agua del calorímetro (masa de agua que capta el mismo calor que el calorímetro y todos sus artilugios) y  $m_D$  = masa de la disolución = masa soluto + masa del disolvente = 2 g + 100 g (densidad del agua 1 gr/ml) = 102 g y  $C_e$  = calor específico del agua (que consideramos el de la disolución pues 2 g de soluto frente a 100 de disolvente, lo modificarán inapreciablemente).

Si referimos ese calor desprendido a un mol de soluto tendremos la entalpía de disolución:

$$\Delta H_D = \frac{-1,062 \text{ kJ}}{2 \text{ g de NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = -21,24 \text{ kJ/mol de NaOH.}$$

Proceso exotérmico pues la disolución cede calor al entorno aumentando su temperatura y la del calorímetro.



②③ Al añadir 10 g de NH<sub>4</sub>Cl a 100 g de agua, la temperatura del sistema desciende en 6 °C. Calcula la entalpía de disolución molar del NH<sub>4</sub>Cl especificando si es un proceso exotérmico o endotérmico.



Como en proceso de disolución desciende la temperatura, es porque capta calor del entorno y por tanto el proceso de disolución es endotérmico.

Calor captado por la disolución =  $m_D \cdot C_e \Delta t = (10 + 100) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{°C} \cdot 6 \text{ °C} = +2,76 \text{ kJ}$  han captado los 10 g de cloruro amónico al disolverse, luego:

$$\Delta H_D = \frac{2,76 \text{ kJ}}{10 \text{ g de NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{53,5 \text{ g de NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol de NH}_4\text{Cl}} = +14,77 \text{ kJ/mol de NH}_4\text{Cl.}$$



24 Cuando se disuelven 20 g de nitrato amónico ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) en 150 g de agua, la temperatura de la disolución disminuye en  $9^\circ\text{C}$ . Calcula la entalpía de disolución del nitrato amónico en esas condiciones.



Como la temperatura de la disolución disminuye, el proceso de disolución capta calor y por tanto es endotérmico. Hallamos primero el calor cedido por el proceso y luego, a partir de él, la entalpía de disolución.

Calor cedido a la disolución en el proceso de disolución =  $m_D \cdot C_e \cdot \Delta t = (20 \text{ g de soluto} + 150 \text{ g de disolvente}) \cdot 10^{-3} \text{ kg/gr} \cdot 4,18 \text{ kJ/Kg}\cdot^\circ\text{C} \cdot 9^\circ\text{C} = 6,4 \text{ kJ}$  cada 20 g de nitrato disueltos, luego:

$$\Delta H_D = \frac{6,4 \text{ kJ}}{20 \text{ g de NH}_4\text{NO}_3} \cdot \frac{80 \text{ g de NH}_4\text{NO}_3}{1 \text{ mol de NH}_4\text{NO}_3} = + 25,6 \text{ kJ/mol de NH}_4\text{NO}_3.$$



25 Dada la reacción:  $2 \text{Ag}_2\text{O} (\text{s}) \longrightarrow 4 \text{Ag} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$ .

- ¿Cuál es el valor de  $\Delta H_R$ ? Especifica si es una reacción exotérmica o endotérmica.
- Calcula el calor que se transfiere en el proceso cuando se descompone 1 g de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .
- Razona cuál será el signo de  $\Delta S$  de la reacción.

Datos:  $\Delta H_f^\circ \text{Ag}_2\text{O} (\text{s}) = -30,6 \text{ kJ/mol}$ .



a) Se nos da la entalpía de la reacción de formación de la plata:



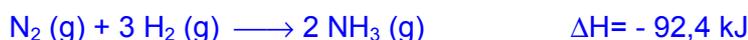
Y se nos pide la entalpía de la reacción que es el doble de la inversa de la anterior, luego  $\Delta H_R = - 2\Delta H_f^\circ \text{Ag}_2\text{O} (\text{s}) = - 2 ( - 30,6 ) = +61,2 \text{ kJ}$ , que al ser positiva es endotérmica.

$$\text{b) Calor transferido} = 1 \text{ g de Ag}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol de Ag}_2\text{O}}{231,8 \text{ g de Ag}_2\text{O}} \cdot \frac{+ 61,2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de Ag}_2\text{O}} = + 0,132 \text{ kJ}.$$

c) A la derecha (productos) se forma 1 mol de gas y 4 de sólido mientras que en los reactivos hay sólo 2 moles de sólido luego la entropía aumentará,  $\Delta S > 0$ .



26 Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:



a) Define el concepto de entropía y explica el signo más probable de  $\Delta S$  en cada una de ellas.

b) Explica si esos procesos serán o no espontáneos a cualquier temperatura, a temperaturas altas, a temperaturas bajas, o no serán nunca espontáneos.



a) Ponemos la definición del libro:

La **entropía**, que se simboliza con la letra **S** y se mide en J/K, es una variable macroscópica que refleja el desorden microscópico del sistema. Es una función de estado y, por tanto, su variación sólo depende de los valores iniciales y finales de la entropía del sistema, no del camino ni de los pasos intermedios.

En la primera reacción hay un aumento relativo en los productos (respecto de los reactivos) de un mol gaseoso luego aumenta el desorden y por tanto  $\Delta S > 0$ . Sin embargo en la segunda reacción los reactivos tienen dos moles más sustancias gaseosas que los productos luego el desorden disminuye y  $\Delta S < 0$ .

b) La espontaneidad de una reacción o proceso químico se mide mediante la energía libre de Gibbs  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  que ha de ser negativa para que sea espontáneo en ese sentido.

**Primera reacción:**  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  para cualquier temperatura será espontáneo

**Segunda reacción:**  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , cuando  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  es decir a bajas temperaturas  $\Delta G < 0$  y el proceso será espontáneo pero a altas temperaturas  $|T\Delta S| > |\Delta H|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y la reacción no será espontánea en ese sentido sino en el contrario.



27 Dada la reacción:  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$  siendo  $\Delta H^\circ_{\text{R}} = 43 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^\circ_{\text{R}} = 80 \text{ J/mol K}$

a) Justifica el signo positivo de la variación de entropía.

b) ¿Será espontánea a 25 °C? ¿A qué temperatura estará en equilibrio?



a) Como los productos tienen medio mol de sustancias gaseosa más, el desorden aumenta y, por tanto  $\Delta S > 0$ .

b)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 43\,000 \text{ J/mol} - 298 \text{ K} \cdot 80 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 43\,000 \text{ J/mol} - 23\,840 \text{ J/mol} = 19\,160 \text{ J/mol} > 0$ , luego el proceso directo no es espontáneo a esa temperatura. En el equilibrio  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  y

por tanto  $\Delta H = T\Delta S$ , despejando  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{43000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{80 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 537,5 \text{ K} = 264,5 \text{ °C}$  es la temperatura de

equilibrio.



28 Para una hipotética reacción  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$  en la que  $\Delta H^\circ = -81 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^\circ = -180 \text{ J/mol K}$ . ¿En qué intervalo de temperatura será espontánea?



Hallamos primero la temperatura de equilibrio, como en el ejercicio anterior:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \text{ y por tanto } \Delta H = T\Delta S, \text{ despejando } T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-81000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{-180 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 450 \text{ K} = 177 \text{ }^\circ\text{C}$$

temperatura de equilibrio, para temperaturas mayores  $|T\Delta S| > |\Delta H| \Rightarrow \Delta G > 0$  deja de ser espontáneo, luego es espontáneo para temperaturas por debajo de 450 K o 177 °C.



**2** **9** Para la vaporización del agua:  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$  se sabe que:  $\Delta H = 44,3 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S = 119 \text{ J/mol K}$ . Determina la espontaneidad, o no, de dicho proceso a las temperaturas de 50, 100 y 200 °C.



○  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T = 323 \text{ K}$ ;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 44\,300 \text{ J/mol} - 323 \text{ K} \cdot 119 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 4\,563 \text{ J/mol} > 0$ , luego proceso no espontáneo.

○  $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T = 373 \text{ K}$ ;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 44\,300 \text{ J/mol} - 373 \text{ K} \cdot 119 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = -1\,378 \text{ J/mol} < 0$ , luego proceso espontáneo.

○  $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T = 473 \text{ K}$ ;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 44\,300 \text{ J/mol} - 473 \text{ K} \cdot 119 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = -13\,287 \text{ J/mol} < 0$ , luego proceso espontáneo.

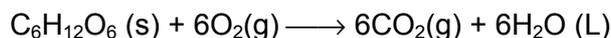


**3** **1** Determina la variación de energía libre de Gibbs en la combustión de la glucosa a 25 °C.

Datos:  $\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol})$ :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) = -911$ ;  $\text{O}_2 (\text{g}) = 0,0$ ;  $\text{CO}_2 (\text{g}) = -394,4$ ;  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -237,2$ .



La reacción de combustión de la glucosa es:



$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reactivos}} = [6 \cdot \Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \cdot \Delta G_f^\circ (\text{O}_2)] = [6 \cdot (-394,4) + 6 \cdot (-237,2)] - [(-911) + 6 \cdot 0] = -2878,6 \text{ kJ/mol}$$



**3** **1** Dada la reacción:



a) Halla la entalpía de la reacción.

b) Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varíen con la temperatura, ¿a partir de qué temperatura el proceso es espontáneo?

Datos:  $\Delta S_R = 353 \text{ J/K mol}$ .  $\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$ :  $\text{SiC} (\text{s}) = -65,3$ ;  $\text{SiO}_2 (\text{s}) = -911$ ;  $\text{CO} = -111$ .



a)  $\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = [\Delta H_f^\circ (\text{SiC}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO})] - [\Delta H_f^\circ (\text{SiO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{C})]$   
 $= [-65,3 + 2 \cdot (-111)] - [-911 + 3 \cdot 0] \text{ kJ/mol} = +623,7 \text{ kJ/mol}$

b) En el equilibrio  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  y por tanto  $\Delta H = T\Delta S$ , despejando  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{623700 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{353 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 1767$

$K = 1494 \text{ }^\circ\text{C}$ , para  $T > 1767 \text{ K}$   $|T\Delta S| > |\Delta H| \Rightarrow \Delta G < 0$ , ya que  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H > 0$ , luego por encima de esa temperatura el proceso es espontáneo.



32) Determina la variación de la energía libre de Gibbs, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , para la reacción de combustión de 1 mol de monóxido de carbono. ¿El proceso será espontáneo?

Datos:  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ \text{CO}(\text{g}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $S^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = 213,6 \text{ J/mol K}$ ;  $S^\circ \text{CO}(\text{g}) = 197,9 \text{ J/mol K}$ ;  $S^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 205,0 \text{ J/mol K}$



Calculamos primero las variaciones de entalpía y entropía del proceso  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \frac{1}{2} \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] = [-393,5] - [-110,5 + \frac{1}{2} \cdot 0] \text{ kJ/mol} = -283 \text{ kJ/mol}$ .

$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum S^\circ(\text{productos}) - \sum S^\circ(\text{reactivos}) = [S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CO}) + \frac{1}{2} \cdot S^\circ(\text{O}_2)] = [213,6] - [197,9 + \frac{1}{2} \cdot 205,0] \text{ J/mol}\cdot\text{K} = -86,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

Y ahora la variación de la energía libre de Gibbs:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -283000 \text{ J/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-86,8) \text{ J/mol}\cdot\text{K} = -257133,6 \text{ J} = -257,1 \text{ kJ}$ , que como es negativa el proceso será espontáneo a esa temperatura.



### Para profundizar

33) El amoníaco (g) reacciona catalíticamente con el oxígeno molecular para dar monóxido de nitrógeno y agua líquida. Determina, a presión atmosférica y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , el calor que se intercambia con el entorno según se realice el proceso a volumen constante o a presión constante.

Datos (kJ/mol):  $\Delta H_f^\circ \text{NH}_3(\text{g}) = -46,2$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{NO}(\text{g}) = +90,3$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$ .



El proceso es:  $2\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Hallamos primero el calor a presión constante que es la variación de entalpía del proceso:

$Q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) + \frac{5}{2} \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] = [2 \cdot (90,3) + 3 \cdot (-285,8)] - [2 \cdot (-46,2) + \frac{5}{2} \cdot 0] \text{ kJ} = -584,4 \text{ kJ}$

Y ahora el calor a volumen constante:

$Q_v = Q_p + \Delta nRT \Rightarrow Q_v = Q_p - \Delta nRT = -584400 \text{ J} - (2 - 2 - \frac{5}{2}) \cdot 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 298 \text{ K} = -578209 \text{ J} = -578,2 \text{ kJ}$ .



③④ Calcula la variación de energía interna que tiene lugar en la combustión de 50 g de ciclohexano (l) si el proceso tiene lugar en condiciones estándar.

Datos (kJ/mol):  $\Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} = -62$  ;  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,8$ .



La variación de energía interna es el calor intercambiado por el proceso a volumen constante, el problema es, pues, similar al anterior.

El proceso es:  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{L}) + 9\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{L})$

Hallamos primero el calor a presión constante que es la variación de entalpía del proceso:

$$Q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] = [6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8)] - [(-62) + 9 \cdot 0] \text{ kJ} = -4013,8 \text{ kJ}$$

Y ahora el calor a volumen constante:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \Rightarrow Q_v = Q_p - \Delta nRT = -4013800 \text{ J} - (6 - 9) \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K} = -4006371 \text{ J} = -4006,4 \text{ kJ/mol.}$$

La variación de energía interna será pues  $\Delta U = Q_v = -4006,4 \text{ kJ/mol}$ , pero nosotros tenemos 50 g de ciclohexano no un mol, luego:

$$\Delta U = \frac{-4006,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}}{84 \text{ g de C}_6\text{H}_{12}} \cdot 50 \text{ g de C}_6\text{H}_{12} = 2384,8 \text{ kJ.}$$



③⑤ Durante la fotosíntesis, las plantas verdes sintetizan la glucosa según la siguiente reacción:



- a) ¿Cuál es la entalpía de formación de la glucosa?
- b) ¿Qué energía se requiere para obtener 50 g de glucosa?
- c) ¿Cuántos litros de oxígeno, en condiciones estándar, se desprenden por cada gramo de glucosa formado?

$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (l)} = -285,8 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$



a)  $\Delta H_{\text{Reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] - [6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})]$ , de donde podemos despejar la entalpía de formación de la glucosa:

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = [\Delta H_{\text{Reacción}} + [6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] = (2815 + 6 \cdot (-393,5 - 285,8)) = -1260,8 \text{ kJ/mol de glucosa.}$$

b) Supongo que se refiere en la reacción de fotosíntesis y no en la de formación de glucosa

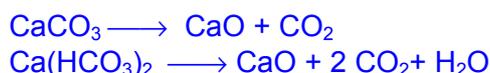
$$\text{Energía} = \frac{2815 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de glucosa}} \cdot \frac{1 \text{ mol de glucosa}}{180 \text{ g de glucosa}} \cdot 50 \text{ g de glucosa} = 782 \text{ kJ se necesitan.}$$

c) Moles de oxígeno =  $1 \text{ g de } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g de } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{6 \text{ moles de } O_2}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6} = 0,033 \text{ moles}$ , que a una presión de  $P = 1 \text{ atm}$  y  $T = 25^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$ , ocupan un volumen:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,033 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 0,81 \text{ L.}$$



36 Una mezcla de 5,00 g de carbonato cálcico e hidrogenocarbonato de calcio se calienta hasta la descomposición de ambos compuestos, obteniéndose 0,44 g de agua. Si las ecuaciones de descomposición son:



- a) Indica cuál es la composición de la mezcla en % en masa.
- b) Calcula el calor que se tiene que suministrar para descomponer 10 g de carbonato de calcio.

Datos:  $\Delta H_f^\circ \text{CaCO}_3 = -1206 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CaO} = -635 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 = -393 \text{ kJ/mol}$ .



a) Como el agua lo produce sólo la descomposición del hidrogenocarbonato:

$$0,44 \text{ g de } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18 \text{ g de } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ca(\text{HCO}_3)_2}{1 \text{ mol de } H_2O} \cdot \frac{162 \text{ g de } Ca(\text{HCO}_3)_2}{1 \text{ mol de } Ca(\text{HCO}_3)_2} = 3,96 \text{ g de } Ca(\text{HCO}_3)_2$$

El % de  $Ca(\text{HCO}_3)_2 = \frac{\text{masa de } Ca(\text{HCO}_3)_2}{\text{masa de mezcla}} \cdot 100 = \frac{3,96 \text{ g}}{5 \text{ g}} \cdot 100 = 79,2 \%$  de  $Ca(\text{HCO}_3)_2$  y, por tanto  $100 - 79,2 = 20,8 \%$  de  $CaCO_3$ .

b) Hallemos la entalpía de reacción de carbonato:

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)] = (-635 - 393) - (-1206) = +178 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Calor suministrado} = 10 \text{ g de } CaCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de } CaCO_3}{100 \text{ g de } CaCO_3} \cdot \frac{178 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } CaCO_3} = 17,8 \text{ kJ.}$$



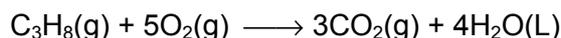
37 En la obtención de CaO a partir de la descomposición del carbonato cálcico se necesitan 179 kJ/mol de CaO. Si se utiliza gas propano como combustible y el rendimiento del proceso es del 75 %, ¿qué cantidad de propano se consume en la obtención de 1 t de CaO?

Datos (kJ/mol):  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,8$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) = -103,8$ .



La reacción de descomposición es:  $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Y la reacción de combustión del propano, que proporciona la energía para la descomposición del carbonato cálcico, es:



Hallamos la entalpía que libera esta reacción de combustión:

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) + 5 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$= [(3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8))] - [(-103,8) + 5 \cdot 0] = -2220 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ t de CaO} = 10^6 \text{ g de CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol de CaO}}{56 \text{ g de CaO}} \cdot \frac{179 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8}{2220 \text{ kJ}} \cdot \frac{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{100}{75} = 84470 \text{ g de propano son necesarios.}$$



**38** La combustión de la glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , en el metabolismo humano genera una energía de 2813 kJ/mol. Si el torrente sanguíneo absorbe 25 moles de oxígeno en 24 horas, ¿cuántos gramos de glucosa se pueden quemar al día? ¿Qué energía se producirá en esa combustión?



La reacción de combustión de la glucosa es:



$$\text{Masa de glucosa} = 25 \text{ moles de O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{6 \text{ moles de O}_2} \cdot \frac{180 \text{ kg}}{1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 750 \text{ g de glucosa.}$$

$$\text{Energía liberada} = 25 \text{ moles de O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{6 \text{ moles de O}_2} \cdot \frac{2813 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 11721 \text{ kJ.}$$



**39** En un hotel hay que calentar diariamente una media de 20000 litros de agua de 18 °C a 45 °C utilizando gas natural (metano) para ello. Calcula:

- a) El consumo diario de gas natural, si el rendimiento del proceso es del 90 %.
- b) El coste económico que eso supone si el  $\text{m}^3$ , medido en condiciones normales, cuesta 0,8 euros.

$$\Delta H_c(\text{metano}) = -890 \text{ kJ/mol}; c_e(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ kJ/kg K}$$



a) Hallemos primero el calor necesario para calentar los 20000 L = 20000 kg de agua desde  $t_0 = 18^\circ\text{C}$  hasta  $t_f = 45^\circ\text{C}$ :

$$Q = m \cdot c_e \cdot (t_f - t_0) = 20000 \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \cdot (318 - 291) = 2257200 \text{ kJ}$$

Este calor lo ha de suministrar la combustión del metano con un rendimiento del 90 %, luego:

$$\text{Masa de metano} = 2257200 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_4}{890 \text{ kJ}} \cdot \frac{100}{90} \cdot \frac{16 \text{ g de CH}_4}{1 \text{ mol de CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg de CH}_4}{1000 \text{ g de CH}_4} = 45,08 \text{ kg de metano.}$$

b) Hallamos los moles de gas metano necesarios y después mediante la ley de los gases perfecto calculamos el volumen que ocupan y su coste:

$$\text{moles de CH}_4(\text{g}) = 2\,257\,200 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_4 \cdot 100 \cdot 22,4 \text{ L de CH}_4}{890 \text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ de CH}_4}{1000 \text{ L de CH}_4} \cdot \frac{0,8 \text{ €}}{1 \text{ m}^3 \text{ de CH}_4} = 50,5 \text{ €}$$



④ ① Dadas las siguientes reacciones, calcula:



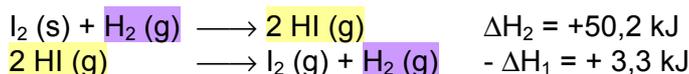
a) El calor latente de sublimación del yodo.

b) La entalpía de disolución del HI (g).

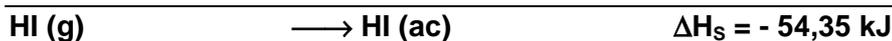
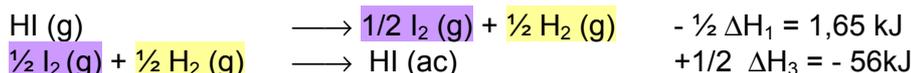
c) La energía necesaria para disociar en sus componentes el yoduro de hidrógeno encerrado en un matraz de 2 litros a 25 °C y 900 mmHg.



a) La reacción de sublimación del yodo es:  $\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{g})$ , para hallar la variación de entalpía de esta reacción utilizamos la ley de Hess, haciendo (2) – (1):



b) La reacción de disolución del yoduro de hidrógeno (a ácido iodhídrico) es  $\text{HI}(\text{g}) \longrightarrow \text{HI}(\text{ac})$ ; para hallar la variación de entalpía de esta reacción utilizamos la ley de Hess haciendo  $-\frac{1}{2}(1) + \frac{1}{2}(3)$ :



c) Hallamos primero los moles de yoduro que tenemos encerrados en el matraz:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\frac{900 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,0969 \text{ moles de HI}(\text{g}), \text{ que según la ecuación (1) necesitarán para}$$

disociarse (en sus componentes en estado gaseoso) una energía:

$$\text{E disociación} = 0,0969 \text{ moles de HI} \cdot \frac{3,3 \text{ kJ}}{2 \text{ moles de HI}} = 0,16 \text{ kJ}$$



④① Halla la variación de entalpía de la reacción:



Sabiendo que al quemar, en condiciones estándar, 1g de etanol y 1g de ácido etanoico, se obtienen 29,8 KJ y 14,5 kJ, respectivamente.



$$1 \text{ g de etanol son} = 1 \text{ g de CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol de etanol}}{46 \text{ g de etanol}} = 0,022 \text{ moles de etanol.}$$

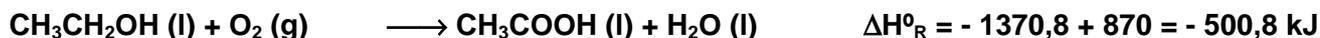
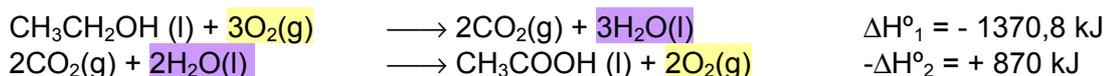
$$1 \text{ g de ácido etanoico son} = 1 \text{ g de CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_3\text{COOH}}{60 \text{ g de CH}_3\text{COOH}} = 0,017 \text{ moles de etanol.}$$

Las reacciones de combustión del etanol y el ácido etanoico son:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H^{\circ}_1 = \frac{-29,8 \text{ kJ}}{0,022 \text{ moles}} = -1370,8 \text{ kJ/mol.}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH (l)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H^{\circ}_2 = \frac{-14,5 \text{ kJ}}{0,017 \text{ moles}} = -870 \text{ kJ/mol.}$$

Para hallar la variación entálpica de la reacción pedida hemos de hacer : Primera – segunda



- Como en la primera reacción hay 3 moles de oxígeno en el primer miembro y en la segunda 2 moles de oxígeno al sumar queda un mol de oxígeno en los reactivos, análogamente 3 moles de agua en los productos de la primera menos un mol en la segunda queda un mol de agua en los productos.



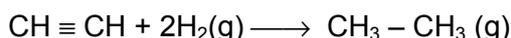
④② Calcula la variación de entalpía estándar de la hidrogenación del etino a etano:

- a) A partir de las energías de enlace.
- b) A partir de las entalpías de formación.

Energías de enlace (kJ/mol): C - H = 415; H - H = 436; C - C = 350; C ≡ C = 825 , ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (kJ/mol): etino = 227; etano = -85



La reacción de hidrogenación del etino es:



a)  $\Delta H_{\text{Hidrogenación}} = \sum(\text{energía enlaces rotos}) - \sum(\text{energía enlaces que se forman}) = [(C \equiv C) + 2(H - H)] - [4(C - H) + (C - C)] = (825 + 2 \cdot 436) - (4 \cdot 415 + 350) = -313 \text{ kJ/mol.}$

b)  $\Delta H_{\text{Hidrogenación}} = \sum\Delta H^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum\Delta H^{\circ}_f(\text{reactivos}) = [\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_3 - \text{CH}_3)] - [\Delta H^{\circ}_f(\text{CH} \equiv \text{CH})] = -85 - 227 = -312 \text{ kJ/mol.}$



④③ Dada la reacción, en condiciones estándar:



Demuestra si el proceso es espontáneo.

Entropías estándar ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ):  $\text{CH}_3\text{OH} (\text{l}) = 126,8$ ;  $\text{O}_2 (\text{g}) = 205,0$ ;  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 70,0$ ;  $\text{CO}_2 (\text{g}) = 213,7$



Para estudiar la espontaneidad de un proceso químico hemos de calcular su  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Como la variación entálpica se nos da, hemos de calcular la variación entrópica:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum S^{\circ}(\text{productos}) - \sum S^{\circ}(\text{reactivos}) = [4 \cdot S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot S^{\circ}(\text{CO}_2)] - [2 \cdot S^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) + 3 \cdot S^{\circ}(\text{O}_2)] = [4 \cdot 70,0 + 2 \cdot 213,7] - [2 \cdot 126,8 + 3 \cdot 205,0] \text{ J/mol} \cdot \text{K} = -161,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Teniendo en cuenta que la variación entálpica por mol de metano es  $\Delta H = \frac{-1553 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = -776,5 \text{ kJ/mol}$ , y que al estar en condiciones estándar  $T = 25^{\circ}\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$  tenemos:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -776 500 \text{ J/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-161,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = -728 462,4 \text{ J/mol}$$

luego la reacción sí es espontánea ya que la variación de energía libre es negativa.



④④ En la fabricación del ácido sulfúrico mediante el método de contacto, a  $400^{\circ}\text{C}$  se produce la oxidación:



a) Si el proceso se realiza a volumen constante, ¿qué calor se desprende en la oxidación de 96 g de  $\text{SO}_2$ ?

b) Justifica por qué la disminución de la temperatura favorece la espontaneidad de dicho proceso.



a) Se nos da la entalpía que es el calor desprendido en el proceso a presión constante  $Q_p = -198,2 \text{ kJ/2 moles de SO}_2 = -99,1 \text{ kJ/mol}$ . Como el incremento en el número de moles gaseosos es  $\Delta n = \text{moles finales} - \text{moles iniciales} = 2 - 3 = -1$ , podemos hallar el calor desprendido a volumen constante mediante:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \text{ es decir } Q_v = Q_p - \Delta nRT = -99100 \text{ J/mol} - (-1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 673 \text{ K}) = -93507,4 \text{ J/mol de SO}_2$$

Como en proceso no interviene un mol de  $\text{SO}_2$  sino 96 g, el calor desprendido será:

$$Q = 96 \text{ g de SO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de SO}_2}{64 \text{ g de SO}_2} \cdot (-93507,4 \text{ J/mol de SO}_2) = -140 261 \text{ J se desprenden}$$

b) Como en los productos hay dos moles de sustancias gaseosas y en los reactivos tres moles, el número de moles disminuye y, por tanto, disminuye el desorden siendo la variación de entropía negativa,  $\Delta S < 0$ , como  $\Delta H < 0$ , la variación de energía libre de la reacción  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , será negativa (proceso espontáneo) cuando  $|T\Delta S| < |\Delta H|$  es decir para temperaturas bajas, menores que  $|\Delta H|/|\Delta S|$  que sería la temperatura de equilibrio.



45) Determina a partir de qué temperatura la combustión del etanol es espontánea:

Sustancia	S° (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>o</sup> <sub>f</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	160,7	- 277,6
O <sub>2</sub>	205	0,0
H <sub>2</sub> O (l)	70,0	- 285,8
CO <sub>2</sub> (g)	213,6	- 393,5



La reacción de combustión del etanol es: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (l) + 3O<sub>2</sub> (g) → 2CO<sub>2</sub> (g) + 3H<sub>2</sub>O(l)  
 Primero hemos de calcular la temperatura de equilibrio, en la cual ΔG = 0, es decir T = ΔH/ΔS para lo cual necesitamos la variaciones entálpica y entrópica del proceso:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}} = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{reactivos}) = [2 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 3 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{O}_2)] = [2 \cdot (- 393,5) + 3 \cdot (-285,8)] - [- 277,6 + 3 \cdot 0] \text{ kJ/mol} = - 1366,8 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{combustión}} = \sum S^{\circ}(\text{productos}) - \sum S^{\circ}(\text{reactivos}) = [2 \cdot S^{\circ}(\text{CO}_2) + 3 \cdot S^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [S^{\circ}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 3 \cdot S^{\circ}(\text{O}_2)] = [2 \cdot 213,6 + 3 \cdot 70,0] - [160,7 + 3 \cdot 205,0] \text{ J/mol} \cdot \text{K} = - 138,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K.}$$

$$\text{Luego } T_{\text{equilibrio}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{- 1366800 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{- 138,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 9 868,6 \text{ K, suponiendo que tanto H como S no varían con la}$$

temperatura.

Como tanto ΔH como ΔS son negativas la reacción será espontánea cuando |TΔS| < |ΔH|, es decir para temperaturas menores de 9 868,6 K que es la de equilibrio que es el valor que hace |TΔS| = |ΔH|.



46)

- a) Justifica si la hidrogenación del eteno a etano es un proceso espontáneo a 25 °C.
- b) Si no lo es, ¿a partir de qué temperatura lo será?

Sustancia	S° (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>o</sup> <sub>f</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	209	52,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229,0	- 84,7
H <sub>2</sub> (g)	130,6	0,0



a) La reacción de hidrogenación del eteno es: CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub>(g) → CH<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub> (g)  
 Para justificar su espontaneidad hemos de calcular la variación de la energía libre ΔG = ΔH - TΔS, y para ello necesitamos los balances entálpico y entrópico:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{hidrogenación}} = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{reactivos}) = [\Delta H^{\circ}_f(\text{C}_2\text{H}_6)] - [\Delta H^{\circ}_f(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2)] = [- 84,7] - [52,3 + 0] \text{ kJ/mol} = - 137 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{hidrogenación}} = \sum S^{\circ}(\text{productos}) - \sum S^{\circ}(\text{reactivos}) = [S^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6)] - [S^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4) + S^{\circ}(\text{H}_2)] = [229] - [209 + 130,6] \text{ J/mol} \cdot \text{K} = - 110,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K.}$$

Ahora ya podemos hallar ΔG = ΔH - TΔS = - 137 000 J/mol – 298 K · (- 110,6 J/mol·K) = - 104041,2 J/mol que como es negativa significa que el proceso es espontáneo a esa temperatura.

b) Hallamos la temperatura de equilibrio  $T_{\text{equilibrio}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-137000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{-110,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 1\ 238,7 \text{ K}$ , suponiendo que

tanto H como S no varían con la temperatura.

Como tanto  $\Delta H$  como  $\Delta S$  son negativas la reacción será espontánea cuando  $|\Delta S| < |\Delta H|$ , es decir para temperaturas menores de 1 238,7 K que es la de equilibrio, valor que hace  $|\Delta S| = |\Delta H|$ .



④⑦ La vaporización de un mol de mercurio a 350 °C y presión atmosférica absorbe 270 J/g. Calcula:

- a) El trabajo de expansión realizado en kJ/mol.
- b) La variación de energía interna experimentada.
- c) EL incremento de entalpía del proceso.
- d) Si la variación de entropía en este proceso es  $\Delta S = 86,5 \text{ J/mol K}$ , ¿a partir de qué temperatura el proceso es espontáneo? Datos:  $M_{\text{at}}(\text{Hg}) = 201$ ; densidad (Hg) = 13,6 g/mL



a) El proceso es  $\text{Hg (L)} \longrightarrow \text{Hg(g)}$

Como inicialmente el mercurio estaba en estado líquido la variación de volumen del gas será, prácticamente, el volumen que ocupa en las condiciones finales, es decir:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1\text{mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot (350 + 273)\text{K}}{1\text{atm}} = 51,086 \text{ L}$$

Luego el trabajo de expansión es:

$$W_{\text{Ex}} = -p \Delta V = -p \cdot V = -1 \text{ atm} \cdot 51,086 \text{ L} = -51,086 \text{ atm}\cdot\text{L} = -51,086 \text{ atm}\cdot\text{L} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ atm}\cdot\text{L}} = -5\ 175 \text{ J} \approx -5,18 \text{ kJ}$$

b) Como el calor del proceso se nos da en J/g sólo haya que pasarlo a kJ/mol:

$$Q_{\text{reacción}} = \frac{270 \text{ J}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{201 \text{ g de Hg}}{1 \text{ mol de Hg}} = 54,270 \text{ kJ/mol}$$

Ahora podemos hallar la variación de energía interna  $\Delta U = W + Q = -5,18 + 54,27 = 49,09 \text{ kJ}$ .

c)  $\Delta H = Q_{\text{reacción}} = 54,27 \text{ kJ/mol}$

d) Hallamos la temperatura del equilibrio  $T_{\text{equilibrio}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{54270 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{86,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 627,39 \text{ K}$ , suponiendo que tanto

H como S no varían con la temperatura. Como tanto  $\Delta H$  como  $\Delta S$  son positivas la reacción será espontánea cuando  $|\Delta S| > |\Delta H|$ , es decir para temperaturas mayores de 627,39 K que es la de equilibrio, valor que hace  $|\Delta S| = |\Delta H|$ .



④⑧ Justifica la veracidad o no de las siguientes afirmaciones:

- a) En algunas reacciones, el calor de reacción a presión constante equivale a la variación de energía interna.
- b) Si un sistema absorbe calor y no realiza trabajo, su energía interna aumenta.
- c) El calor de vaporización siempre es mayor a volumen constante que a presión constante.
- d) Las entalpías de formación de un compuesto pueden ser positivas o negativas.
- e) La entalpía estándar de formación del Hg(s) es cero.
- f) La evaporación es un proceso exotérmico, por eso nos refrescamos cuando estamos mojados, y el agua se evapora con el aire.
- g) La entalpía de disolución del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es de +26,2 kJ/mol; por eso, su disolución se utiliza para enfriar el entorno.
- h) La condensación es un proceso espontáneo.
- i) Todas las reacciones exotérmicas son espontáneas.
- j) En las reacciones espontáneas la variación de entropía es positiva.
- k) La vaporización del agua es un proceso entrópico y endotérmico, por eso solo es espontáneo a partir de cierta temperatura.
- l) La reacción de combustión del butano es espontánea a cualquier temperatura.
- m) Muchas reacciones endotérmicas son espontáneas a altas temperaturas.
- n) Para una determinada reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , un aumento de temperatura favorece la espontaneidad de la reacción.



a) Como  $\Delta U = Q_V = Q_P - \Delta nRT$ , sólo será la variación de energía interna igual a  $Q_P$  en las reacciones en que no haya variación en el número de moles de sustancias en estado gaseoso de los reactivos a los productos es decir cuando  $\Delta n = 0$ .

b) Como  $\Delta U = W + Q$  y  $W = 0$ , entonces  $\Delta U = Q$ , si el sistema absorbe calor  $Q > 0$  y por tanto también  $\Delta U = Q > 0$  y si la variación de energía interna es positiva es por que ha aumentado  $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} > 0 \Rightarrow U_{\text{final}} > U_{\text{inicial}}$ .

c) Como  $Q_V = Q_P - \Delta nRT$ , dependerá de la variación en el número de moles ( de sustancias gaseosas),

$$\text{si } \begin{cases} \text{Si } \Delta n = 0 \Rightarrow Q_V = Q_P \\ \text{Si } \Delta n > 0 \Rightarrow Q_V < Q_P \\ \text{Si } \Delta n < 0 \Rightarrow Q_V > Q_P \end{cases}$$

d) Como  $\Delta H^\circ_f = \sum \Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{reactivos})$  y en una reacción de formación todos los reactivos, por definición, son elementos,  $\Delta H^\circ_f = \sum \Delta H^\circ_f(\text{productos})$  y dependerá de cómo sea el calor que se desprende o absorbe a presión constante, si es absorbido será positivo y si es desprendido o cedido por el sistema será negativo.

e) Como el mercurio en condiciones estándar es líquido es calor de formación del mercurio en estado sólido no será nulo.

f) La evaporación es un aumento de volumen y por tanto una expansión que capta calor del sistema por eso el sistema baja de temperatura y se refresca.

g) El proceso de disolución del nitrato amónico es endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) luego capta calor de la disolución al disolverse pero no del entorno, si entendemos entorno todo lo que no es el sistema.

h) La condensación (paso de vapor a líquido) necesita que el sistema pierda calor para disminuir su temperatura hasta la de rocío luego  $\Delta H < 0$ , además el orden aumenta al pasar de estado gaseoso a estado líquido, luego  $\Delta S < 0$ , por tanto habrá una temperatura por encima de la cual  $|\Delta S| > |\Delta H|$  y  $\Delta G >$

O el proceso no será espontáneo, es decir puede haber sustancias cuya temperatura de rocío haga que  $\Delta G > 0$  y el proceso sería no espontáneo.

i) Las reacciones exotérmicas  $\Delta H < 0$  pero si  $\Delta S < 0$  para valores de la temperatura que  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , entonces  $\Delta G > 0$  y el proceso no será espontáneo en ese sentido.

j) Hay reacciones espontáneas en las que  $\Delta S < 0$  para ello basta sea exotérmica y además la temperatura de la reacción sea tal que  $|T\Delta S| < |\Delta H|$  pues entonces  $\Delta G < 0$ .

k) En proceso de vaporización  $\Delta S > 0$  (paso de líquido a gas, aumento del desorden y de la entropía) y además es endotérmico (el sistema capta calor)  $\Delta H > 0$ , pero, en teoría, pueden darse sustancias en las que su punto de ebullición sea tal que  $|T\Delta S| > |\Delta H|$  y sea espontáneo el proceso, luego es correcto.

l) La reacción de combustión del butano  $C_4H_{10}(g) + 13/2 O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(L)$  es exotérmica  $\Delta H < 0$  y el desorden disminuye es decir  $\Delta S < 0$  luego para temperaturas altas cuando  $|T\Delta S| > |\Delta H|$  entonces el proceso será no espontáneo,  $\Delta G < 0$ , al contrario de lo que dice el enunciado.

m) En una reacción endotérmica  $\Delta H > 0$  y si la variación entrópica también es positiva  $\Delta S > 0$ , a altas temperaturas cuando  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , entonces el proceso será espontáneo, pero si la entropía de la reacción disminuye,  $\Delta S < 0$ , nunca será espontánea.

n) Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y para que sea espontánea esa variación ha de ser negativa cuanto mayor sea el valor de T más negativa será la variación de energía libre y más espontánea será.

