

REFLEXIONA

Fíjate en las siguientes fotos. En cada recipiente se está produciendo una transformación. ¿Qué intercambian entre sí el sistema y el entorno?



En la primera figura el sistema intercambia con el entorno materia y energía el sistema es **abierto**.

En la segunda, si el tapón es hermético sólo se intercambia energía, el sistema es **cerrado**.

En el tercero el sistema es **aislado** pues no intercambia ni materia ni energía.



Actividades

1) Calcula la cantidad de calor que hay que comunicar a 1 mol de agua, en fase líquida a 100 °C para que se transforme en vapor y alcance los 200 °C.

Datos: $L_{\text{vap}} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$; $c_{\text{evap}} = 1850 \text{ J/kg K}$

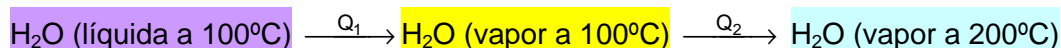


$$m = 1 \text{ mol de H}_2\text{O} = 1 \text{ mol de H}_2\text{O} \cdot \frac{18 \text{ g de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} = 18 \text{ g de H}_2\text{O}.$$

$$t_1 = 100 \text{ °C}; T_1 = 373 \text{ K}$$

$$t_2 = 200 \text{ °C}; T_2 = 473 \text{ K}$$

Partimos de agua líquida a 100°C a la que hay que comunicar un calor Q_1 para transformarla en vapor a 100°C y luego un calor Q_2 para aumentar la temperatura de ese vapor desde 100°C hasta 200°C:



$$Q = Q_1 + Q_2 = m L_{\text{vap}} + m \cdot c_{\text{evap}} \cdot (T_2 - T_1) = 0,018 \text{ kg} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{ J/kg} + 0,018 \text{ kg} \cdot 1850 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (473 - 373) = 39600 \text{ J} + 3330 \text{ J} = 42930 \text{ J}.$$



2) Calcula el trabajo de expansión que experimenta un sistema formado por 1 mol de agua líquida a 100 °C que se calienta hasta que su temperatura pasa a 200 °C. Supón que la presión es, en todo momento, de 1 atm y que el vapor de agua se comporta como un gas ideal.

Dato: considera que $\rho_{\text{agua líquida}} = 1 \text{ g/mL}$ a cualquier temperatura.



Mientras el agua permanece en estado líquido no se expande y una vez convertida a vapor consideramos que se comporta como un gas ideal.

$$W = -p(V_2 - V_1) = -pV_2 + pV_1 = -nRT_2 + nRT_1 = nR(T_1 - T_2) = -1 \cdot 0,082 \cdot 100 = -8,2 \text{ atm} \cdot \text{L} = -8,2 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot 101,3 \text{ J/atm} \cdot \text{L} = -830,66 \text{ J}.$$



3) *Calcula el trabajo de expansión que experimenta un sistema formado por 7 g de nitrógeno gaseoso que se encuentra inicialmente a 1 atm de presión y a una temperatura de 27° C, cuando sigue estos procesos:*

- a) *Expansión a presión constante hasta duplicar su volumen, seguida de una transformación a volumen constante hasta reducir su presión a la mitad.*
- b) *Transformación a volumen constante hasta reducir su presión a la mitad, seguida de expansión a presión constante hasta duplicar el volumen.*
- c) *Expansión isotérmica hasta que la presión se reduce a la mitad.*



Si suponemos para el N₂ comportamiento de gas ideal, una masa m = 7 g a p = 1atm y T = 27 + 273 = 300 K, ocupa un volumen inicial:

$$V_0 = \frac{nRT}{p} = \frac{\frac{m}{PM}RT}{p} = \frac{\frac{7g}{28 \text{ g/mol}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300\text{K}}{1\text{atm}} = 6,15 \text{ L}$$

a) $W_T = W_{p=\text{cte}} + W_{V=\text{cte}} = -p\Delta V + 0 = -p(V_2 - V_1) = -p(2V_0 - V_0) = -2p = -2 \text{ atm}\cdot\text{L} = -2 \text{ atm}\cdot\text{L} \cdot 101,3 \text{ J/atm}\cdot\text{L} = -202,6 \text{ J}.$

b) $W_T = W_{\text{isocórico}} + W_{\text{isobárico}} = 0 + (-\frac{1}{2} p\Delta V) = -101,3 \text{ J}.$

c) Si la presión se reduce a la mitad y T = cte el volumen final V = 2V₀, luego el trabajo:

$$W = -nRT \ln \frac{V}{V_0} = -nRT \ln \frac{2V_0}{V_0} = -nRT \ln 2 = -1 \cdot 0,082 \cdot 300 \cdot \ln 2 = -17,05 \text{ atm}\cdot\text{L} = -17,05 \text{ atm}\cdot\text{L} \cdot 101,3 \text{ J/atm}\cdot\text{L} = -1727,3 \text{ J}.$$



4) **PAU** *Calcula la variación de energía interna que experimenta un sistema formado por 1 mol de agua líquida a 100 °C que se calienta hasta que su temperatura pasa a 200 °C. Se considera que la presión se mantiene en todo momento igual a 1 atm y que el vapor de agua se comporta siempre como un gas ideal.*

Datos: c_{evap} = 1 850 J/(kg K); L_{vap} = 2,2 · 10⁶ J/kg; ρ_{agua líquida} = 1 g/mL a cualquier temperatura.



El proceso tiene dos fases, en la primera el agua líquida se transforma a T = cte en vapor y después el vapor de agua se expansiona a presión constante hasta que su T = 473 K:



En el proceso isotérmico ΔU = 0 y en el isobárico ΔU = Q_p - p ΔV = m · c_{e vap} · (T₂ - T₁) - p(V₂ - V₁)

$$= m \cdot c_{e \text{ vap}} \cdot (T_2 - T_1) - pV_2 + pV_1 = -nRT_2 + nRT_1 = m \cdot c_{e \text{ vap}} \cdot (T_2 - T_1) + nR(T_1 - T_2) = 0,018\text{kg} \cdot 1850 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot (473 - 373) - 1 \cdot 0,082 \cdot 100 = 3330 \text{ J} - 8,2 \text{ atm}\cdot\text{L} = 3330 \text{ J} - 8,2 \text{ atm}\cdot\text{L} \cdot 101,3 \text{ J/atm}\cdot\text{L} = 3330 \text{ J} - 830,66 \text{ J} = 2500 \text{ J}.$$



5 PUA Razona si es posible que un sistema realice trabajo sin que se le comunigue calor. ¿Podrá hacerlo indefinidamente?



Si a expensas de su energía interna, pero cuando esta se agote no podrá continuar realizando trabajo.



6 PUA ¿Qué relación hay en un proceso isotérmico entre el calor y el trabajo que el sistema intercambia con su entorno?



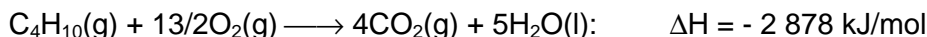
Según el primer principio $\Delta U = Q + W$ y si la transformación es isotérmica $\Delta U = 0$, luego $Q = -W$, es decir si capta calor realiza trabajo y si recibe trabajo cede calor.



7 PUA La variación de entalpía del proceso en el que se quema 1 mol de gas butano para dar dióxido de carbono y agua líquida es de $-2\,878\text{ kJ/mol}$. Determina el calor que se desprenderá si el proceso tiene lugar a volumen constante y a 25°C .



La reacción de combustión es:



La variación del número de moles de las sustancias gaseosas es $\Delta n = \text{moles finales} - \text{moles iniciales} = 4 - (1 + 13/2) = 4 - 15/2 = -7/2$.

Luego como $Q_p = \Delta H = Q_v + \Delta nRT \Rightarrow Q_v = \Delta H - \Delta nRT = -2\,878\,000\text{ J} - (-7/2) \cdot 0,082 \cdot 298 \cdot 101,3\text{ J} = -2\,878\,000\text{ J} + 8\,664\text{ J} = -2\,869\,336\text{ J}$.

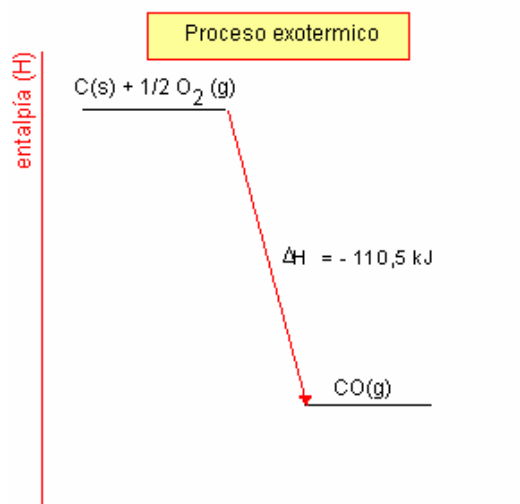


8 PUA Cuando se realiza la combustión de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en una bomba calorimétrica de volumen constante, se observa que se desprenden 2559 kJ por cada mol de azúcar que se quema con producción de dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua. Determina la variación de la entalpía del proceso de combustión de la glucosa a 25°C .

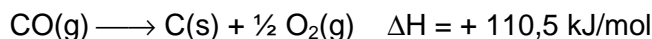


La reacción es: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, luego la variación en el número de moles gaseosos es $\Delta n = 12 - 6 = 6$.

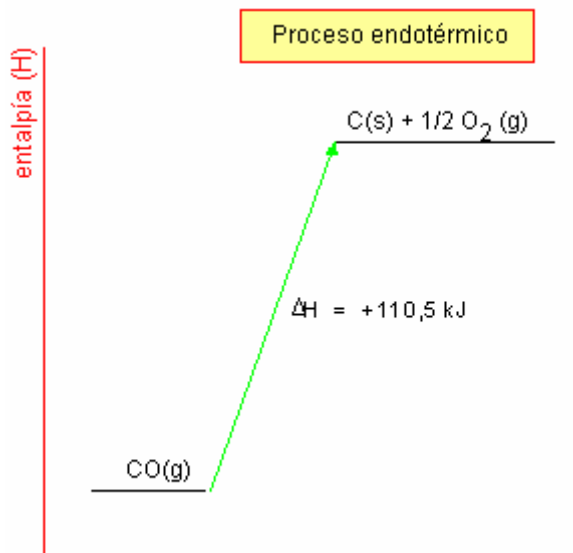
$\Delta H = Q_v + \Delta nRT = -2\,559\,000\text{ J} + 6 \cdot 0,082 \cdot 298 \cdot 101,3\text{ J} = -2\,544\,148\text{ J}$.



9 PUA Teniendo en cuenta los datos de la figura de la izquierda, escribe la ecuación termoquímica y representa el diagrama entálpico del proceso de descomposición del $\text{CO}(\text{g})$ en sus elementos.



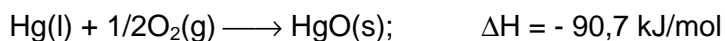
Y el diagrama entálpico se representa en la figura siguiente:



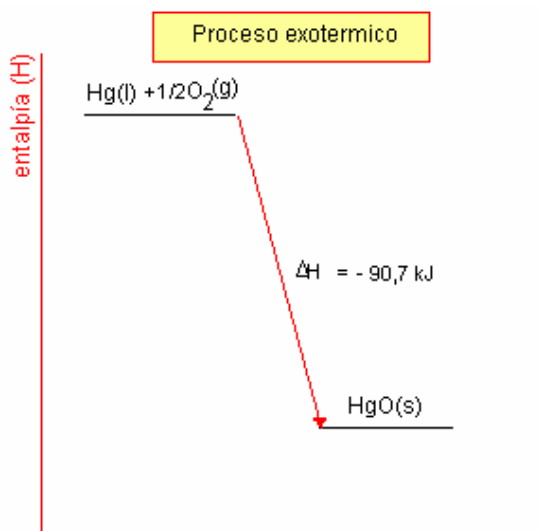
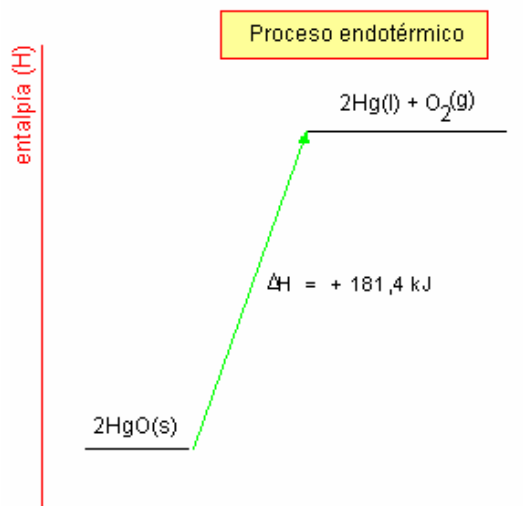
110 PAU Con los datos de la figura adjunta escribe la ecuación termoquímica y representa el diagrama entálpico del proceso en el que se forma 1 mol de HgO a partir de los elementos que lo integran.



La ecuación termoquímica del proceso de formación del HgO es:



El diagrama entálpico se representa en la figura siguiente:



III PAU Para conocer la entalpía de disolución del NaOH (s), se realiza la siguiente experiencia. En un calorímetro cuyo equivalente en agua es 25 g se introducen 100 ml de agua y se comprueba que la temperatura del sistema es 18 °C. Se añaden 2 g de lentejas de NaOH que, al disolverse, hacen que la temperatura del sistema llegue a 20 °C. Determina la variación de entalpía del proceso.

Dato: supóngase que el calor específico de la disolución y su densidad coinciden con los del agua: $c_e = 4\,180\text{ J/kg K}$; $\rho = 1\text{ g/mL}$



El calor desprendido en el proceso es la suma de los calores que absorbe el propio calorímetro y el que absorbe la propia disolución:

$$\Delta H = Q_p = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{disolución}} = m_e \cdot c \cdot \Delta T + m_d \cdot c \cdot \Delta T$$

En donde:

m_e = equivalente en agua del calorímetro = 25 g de H₂O = 0,025 kg de H₂O.

c = calor específico del agua y de la disolución = 4 180 J/kg·K.

$\Delta T = T_2 - T_1 = (20 + 273) - (18 + 273) = 20 - 18 = 2\text{ K}$.

m_d = masa de la disolución = masa del soluto + masa del disolvente = 2 g de NaOH + 100 g de agua = 102 g de disolución = 0,102 kg.

Sustituyendo estos datos en la fórmula anterior tenemos:

$\Delta H = Q_p = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{disolución}} = m_e \cdot c \cdot \Delta T + m_d \cdot c \cdot \Delta T = c \cdot \Delta T (m_e + m_d) = 4\,180 \cdot 2 (0,025 + 0,102) = 1\,061,7\text{ J}$, que serían negativos pues son energía desprendida.

Si tenemos en cuenta que 1 mol de NaOH = 40 g de NaOH, para expresar la entalpía molar:

$$\Delta H = \frac{-1061,7\text{ J}}{2\text{ g de NaOH}} \cdot \frac{40\text{ g de NaOH}}{1\text{ mol de NaOH}} = -21,234\text{ kJ/mol.}$$

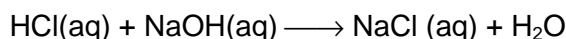


I2 PAU En un calorímetro cuyo equivalente en agua es 25 g se introducen 100 ml de disolución de HCl 0,5 M y se añaden 2 g de lentejas de NaOH. Se observa que, al disolverse estas, la temperatura del sistema, que era de 18 °C, pasa a 27 °C. Determina la variación de entalpía del proceso.

Dato: supóngase que el calor específico de la disolución y su densidad coinciden con los del agua: $c_e = 4\,180\text{ J/kg K}$; $\rho = 1\text{ g/mL}$



El ejercicio es similar al anterior pero ahora ocurre una reacción química en lugar de una disolución:



Moles de HCL = $M \cdot V = 0,5\text{ mol/L} \cdot 0,100\text{ L} = 0,05\text{ moles de HCl}$, que neutralizan $2/40 = 0,05\text{ moles de NaOH}$, la neutralización es estequiométrica.

El calor desprendido en el proceso es la suma de los calores que absorbe el propio calorímetro y el que absorbe la propia disolución:

$$\Delta H = Q_p = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{disolución}} = m_e \cdot c \cdot \Delta T + m_d \cdot c \cdot \Delta T$$

En donde:

m_e = equivalente en agua del calorímetro = 25 g de H₂O = 0,025 kg de H₂O.

c = calor específico del agua y de la disolución = 4 180 J/kg·K.

$$\Delta T = T_2 - T_1 = (27 + 273) - (18 + 273) = 27 - 18 = 9 \text{ K.}$$

m_d = masa de la disolución = masa de la base + masa de la disolución de ácido = 2 g de NaOH + 100 g de disolución de HCl (supuesta densidad igual a la del agua) = 102 g de disolución = 0,102 kg.

Sustituyendo estos datos en la fórmula anterior tenemos:

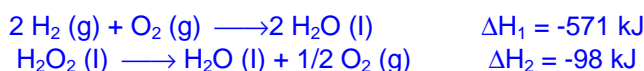
$$\Delta H = Q_p = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{disolución}} = m_e \cdot c \cdot \Delta T + m_d \cdot c \cdot \Delta T = c \cdot \Delta T (m_e + m_d) = 4 \cdot 180 \cdot 9 (0,025 + 0,102) = 4777,8 \text{ J, que serían negativos pues son energía desprendida.}$$

Si tenemos en cuenta que esa energía es la desprendida por 0,05, por mol será:

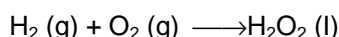
$$\Delta H = \frac{-4777,8 \text{ J}}{0,05 \text{ moles}} = -95,555 \text{ kJ/mol.}$$



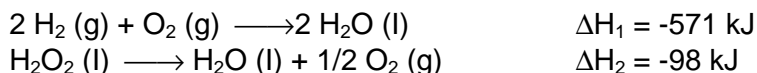
13 PAU El peróxido de hidrógeno, conocido como agua oxigenada, se descompone fácilmente, transformándose en agua y oxígeno. Calcula la entalpía del proceso en el que se forma agua oxigenada a partir del hidrógeno y el oxígeno, utilizando los siguientes datos:



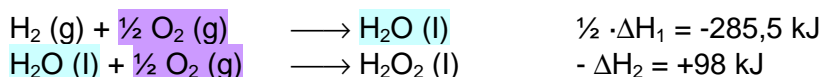
Queremos conocer la variación entálpica del proceso:



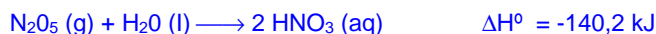
a partir de los procesos:



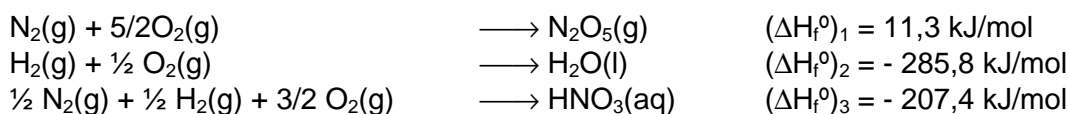
Luego hay que aplicar la ley de Hess, haciendo $\frac{1}{2} \cdot 1^a - 2^a$:



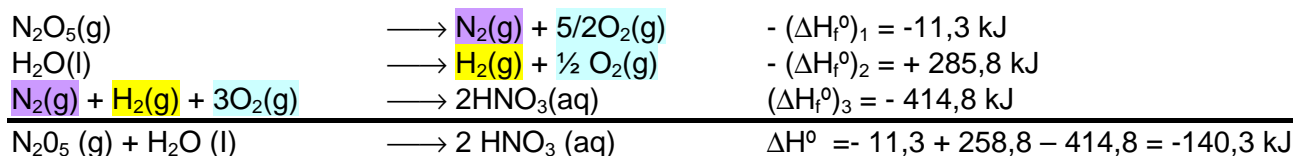
14 PAU Utilizando los datos de entalpías de formación que aparecen en la tabla 4.2, comprueba esta reacción:



Partimos de las reacciones de formación de los compuestos que intervienen en la reacción cuyas entalpías de formación tomamos de la tabla:



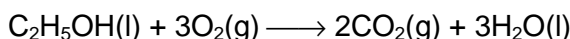
Y combinamos según la ley de Hess $-1^a - 2^a + 2 \cdot 3^a$:



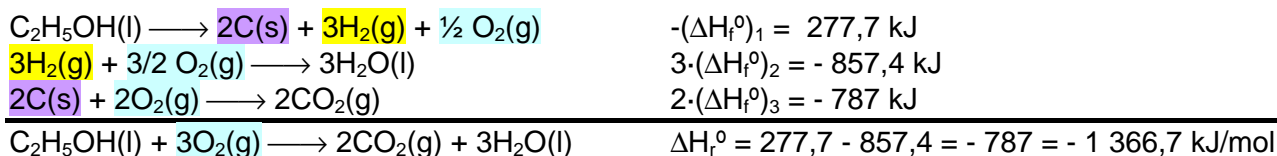
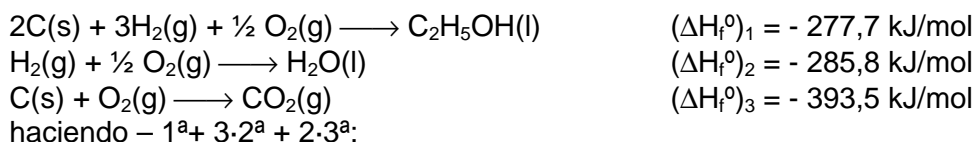
15 PAU Utilizando los datos de entalpías de formación de la tabla 4.2, calcula la variación de entalpía del proceso en el que se quema 1 mol de etanol [$C_2H_5OH(l)$] para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. ¿Sería la misma si el agua se obtuviese en estado de vapor?



La reacción de combustión del etanol es:



cuya variación entálpica deseamos calcular a partir de:



Si el agua se obtiene en estado vapor la segunda reacción sería:



Y la combustión del etanol desprendería $\Delta H_r^\circ = 277,7 - 725,4 = - 787 = - 1 234,7 \text{ kJ/mol}$



16 PAU Con los datos de las entalpías de combustión de la tabla 4.3, indica qué compuesto es más eficaz como combustible: el propano o el butano. Para ello, calcula la cantidad de calor que se obtiene al quemar 100 kg de cada una de estas sustancias.



$$100 \text{ kg de } C_3H_8 = 100 \text{ kg de } C_3H_8 \cdot \frac{1000 \text{ g de } C_3H_8}{1 \text{ kg de } C_3H_8} \cdot \frac{- 2219,2 \text{ kJ}}{44 \text{ g de } C_3H_8} = - 5 043 636,4 \text{ kJ}$$

$$100 \text{ kg de } C_4H_{10} = 100 \text{ kg de } C_4H_{10} \cdot \frac{1000 \text{ g de } C_4H_{10}}{1 \text{ kg de } C_4H_{10}} \cdot \frac{- 2877,6 \text{ kJ}}{58 \text{ g de } C_4H_{10}} = - 4 961 379,3 \text{ kJ}$$

Luego es más eficaz el propano.



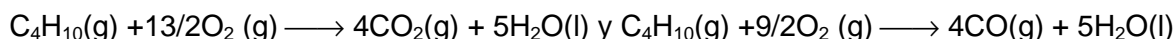
17 Si hay oxígeno suficiente, en la combustión de un compuesto orgánico se obtiene CO_2 en lugar de CO . Justifica esto utilizando los datos de la tabla 4.2. Aplica este razonamiento a la combustión del butano (C_4H_{10}).



Según vemos en la tabla 4.2 las entalpías de formación son:

$\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5$ luego se formará el compuesto más energético que es el CO_2 .

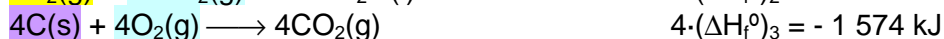
Queremos hallar la variación entálpica de:



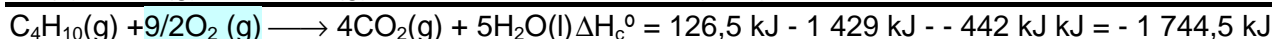
A partir de:



Que combinamos, $-1^a + 5 \cdot 2^a + 4 \cdot 3^a$:



Si en vez de CO_2 se formase CO , las reacciones serían:



Que nos daría menor poder calorífico.



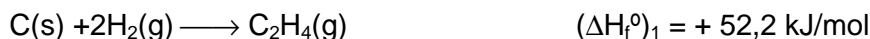
18 PAU Utilizando los datos de entalpía de formación que aparecen en la tabla 4.2, calcula la entalpía de hidrogenación del eteno y compárala con el valor que se recoge en la tabla 4.4 calcula, también, a partir de los datos de la tabla 4.2, la entalpía de hidrogenación del acetileno (etino) para dar etano y del benceno para dar ciclohexano.



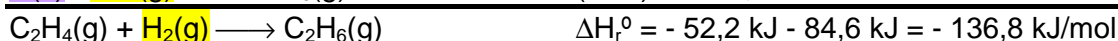
Hidrogenación del eteno

Queremos hallar la variación entálpica de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

Partiendo de las reacciones de formación:



luego tenemos que hacer, $-1^a + 2^a$:



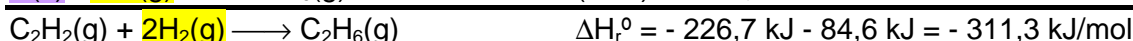
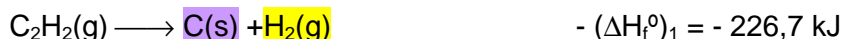
En la tabla 4.4 se nos da el valor -137 kJ/mol, hay, pues, una diferencia (error absoluto) de $0,2$ kJ/mol.

Hidrogenación del acetileno (etino)

Queremos hallar la variación entálpica de $C_2H_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
Partiendo de las reacciones de formación:



luego tenemos que hacer, $-1^a + 2^a$:

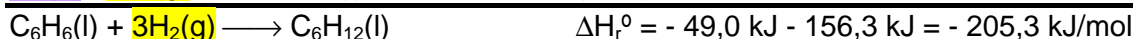


Hidrogenación del benceno

Queremos hallar la variación entálpica de $C_6H_6(l) + 3H_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}(l)$
Partiendo de las reacciones de formación:



luego tenemos que hacer, $-1^a + 2^a$:



PAU Utilizando los valores de las entalpías de enlace (tabla 4.5), calcula la entalpía de hidrogenación del eteno y la de formación del vapor de agua.



Hidrogenación del eteno

Queremos hallar la variación entálpica de $H_2C = CH_2(g) + H - H(g) \longrightarrow H_3C - CH_3(g)$

$$\Delta H_r = \sum E_{\text{rotos}} - \sum E_{\text{formados}} = E(C=C) + 4 \cdot E(C-H) + E(H-H) - [E(C-C) + 6 \cdot E(C-H)] = E(C=C) + E(H-H) - E(C-C) - 2 \cdot E(C-H) = 612 + 435 - 348 - 2 \cdot 412 = - 124 \text{ kJ/mol.}$$

Formación de vapor de agua

Deseamos hallar la formación entálpica de $H - H(g) + \frac{1}{2} O = O(g) \longrightarrow H - O - H(g)$

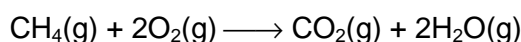
$$\Delta H_r = \sum E_{\text{rotos}} - \sum E_{\text{formados}} = E(H-H) + \frac{1}{2} E(O=O) - 2 \cdot E(O-H) = 436 + \frac{1}{2} 496 - 2 \cdot 463 = - 242 \text{ kJ/mol.}$$



210 **PAU** Determina, con los datos de la tabla de entalpías de enlace, qué sustancia es más eficaz como combustible (energía desprendida por gramo): el metano (CH_4) o el metanol (CH_3OH). Supón que ambas se encuentran en estado gaseoso.



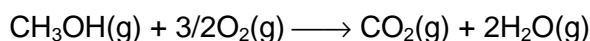
Combustión del metano



$$\Delta H_r = \sum E_{\text{rotos}} - \sum E_{\text{formados}} = 4 \cdot E(\text{C}-\text{H}) + 2 \cdot E(\text{O}=\text{O}) - [2 \cdot E(\text{C}=\text{O}) + 4 \cdot E(\text{H}-\text{O})] = 4 \cdot 412 + 2 \cdot 496 - (2 \cdot 743 + 4 \cdot 463) = -698 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Por gramo: } \frac{-698 \text{ kJ}}{16 \text{ g}} = -43,375 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$$

Combustión del metanol



$$\Delta H_r = \sum E_{\text{rotos}} - \sum E_{\text{formados}} = 3 \cdot E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{O}) + E(\text{O}-\text{H}) + 3/2 E(\text{O}=\text{O}) - [2 \cdot E(\text{C}=\text{O}) + 4 \cdot E(\text{H}-\text{O})] = 2 \cdot 803 - 3 \cdot 338 = -535 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Por gramo: } \frac{-535 \text{ kJ}}{32 \text{ g}} = -16,72 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$$

Se desprende más energía por gramo en la combustión del metano



211 Calcula la variación de entropía que experimenta 1 mol de agua a 100°C cuando se evapora y queda a la misma temperatura.

Dato: $L_{\text{vap}} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$



$$m = 1 \text{ mol de agua} = 18 \text{ g} = 0,018 \text{ kg}; T = 100 + 273 = 373 \text{ K.}$$

$$\text{Como } T = \text{cte } \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L_v}{T} = \frac{0,018 \text{ kg} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{373 \text{ K}} = 39600 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



212 Calcula la variación de entropía que experimenta 1 mol de vapor de agua a 100°C cuando su temperatura pasa a 200°C .

Dato: $c_{\text{evap}} = 1850 \text{ J/(kg K)}$



Ahora la temperatura es variable y por tanto:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m \cdot c_e \cdot dT}{T} = m \cdot c_e \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m \cdot c_e \ln T \Big|_{373}^{473} = 0,018 \cdot 1850 \cdot \ln 100 = 153 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



23 PAU *Predice, de forma razonada, el signo que tendrá la variación de entropía de los siguientes procesos:*

- a) $\text{CaCO}_3 (s) \longrightarrow \text{CO}_2 (g) + \text{CaO} (s)$
- b) $\text{N}_2 (g) + 3 \text{H}_2 (g) \longrightarrow 2 \text{NH}_3 (g)$
- c) $\text{I}_2 (g) \longrightarrow \text{I}_2 (s)$
- d) $\text{S} (s) + \text{O}_2 (g) \longrightarrow \text{SO}_2 (g)$



- a) Como los reactivos están más ordenados que los productos (se rompen enlaces) la entropía aumenta, aumenta el desorden, luego $\Delta S > 0$.
- b) Ahora es al contrario, se forman enlaces y aumenta el orden, $\Delta S < 0$.
- c) El sólido está más ordenado que el gas, luego $\Delta S < 0$.
- d) Aumenta el orden, luego $\Delta S < 0$.



24 PAU *Teniendo en cuenta los datos de la tabla 4.6, calcula la variación de entropía de los procesos siguientes y justifica el resultado:*

- a) $\text{N}_2\text{O}_5 (g) + \text{H}_2\text{O} (l) \longrightarrow 2 \text{HNO}_3 (aq)$
- b) $\text{C}_2\text{H}_4 (g) + \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (g)$



a) Queremos hallar la variación entrópica del proceso: $\text{N}_2\text{O}_5 (g) + \text{H}_2\text{O} (l) \longrightarrow 2 \text{HNO}_3 (aq)$ a partir de:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 2 \cdot S^\circ(\text{HNO}_3(aq)) - [S^\circ(\text{N}_2\text{O}_5 (g)) + S^\circ(\text{H}_2\text{O} (l))] = 2 \cdot 146,4 - (209,2 + 188,8) = -105,2 \text{ J/K.}$$

b) Queremos hallar la variación entrópica del proceso: $\text{C}_2\text{H}_4 (g) + \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (g)$ a partir de:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6 (g)) - [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4 (g)) + S^\circ(\text{H}_2 (g))] = 229,6 - (219,5 + 130,7) = -120,6 \text{ J/K.}$$



25 PAU *Predice el signo de la variación de entropía en los siguientes procesos:*

- a) $\text{NH}_4\text{NO}_2 (s) \longrightarrow \text{N}_2 (g) + 2 \text{H}_2\text{O} (g)$
- b) $\text{C}_8\text{H}_8 (l) + 25/2 \text{O}_2 (g) \longrightarrow 8 \text{CO}_2 (g) + 9 \text{H}_2\text{O} (l)$



- a) Es una descomposición, aumenta el desorden, la entropía aumenta, $\Delta S > 0$.
- b) También aumenta el desorden, $\Delta S > 0$.



26 **PAU** Predice el signo de la variación de entropía en los siguientes procesos y confirma el resultado con los datos de la tabla 4.6:

- a) $SO_3(g) + H_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g)$
- b) $2 O_3(g) \longrightarrow 3 O_2(g)$
- c) $Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$



a) Aumenta el desorden, $\Delta S > 0$

Queremos hallar la variación entrópica del proceso: $SO_3(g) + H_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g)$ a partir de:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S^\circ(SO_2(g)) + S^\circ(H_2O(g)) - [S^\circ(SO_3(g)) + S^\circ(H_2(g))] = 248,2 + 188,8 - (256,8 + 130,7) = + 49,5 \text{ J/K.}$$

b) Aumenta el desorden, al final hay 3 moléculas diatómicas y al principio, dos triatómicas, $\Delta S > 0$.

Queremos hallar la variación entrópica del proceso: $2 O_3(g) \longrightarrow 3 O_2(g)$ a partir de:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 3 \cdot S^\circ(O_2(g)) - 2 \cdot S^\circ(O_3(g)) = 3 \cdot 205,1 - 2 \cdot 239,9 = 135,5 \text{ J/K.}$$

c) Ahora aumenta el desorden luego, $\Delta S > 0$.

Queremos hallar la variación entrópica del proceso: $Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ a partir de:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 2 \cdot S^\circ(HCl(g)) - [S^\circ(Cl_2(g)) + S^\circ(H_2(g))] = 2 \cdot 186,9 - (223,7 + 130,7) = 19,4 \text{ J/K.}$$



27 **PAU** Teniendo en cuenta los datos que figuran en las tablas 4.2 y 4.6, determina la temperatura a la que deja de ser espontánea la formación del NH_3 a partir de sus elementos.



Reacción de formación: $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$

La espontaneidad se mide por la energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Hallamos ΔH a partir de la tabla 4.2: $\Delta H = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = H^\circ(NH_3) - \frac{1}{2} H^\circ(N_2) - \frac{3}{2} H^\circ(H_2) = - 46,1 - \frac{1}{2}(0,0) - \frac{3}{2}(0,0) = - 46,1 \text{ kJ/mol} = - 46 100 \text{ J/mol.}$

Hallamos ΔS mediante la tabla 4.6: $\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S^\circ(NH_3) - \frac{1}{2} S^\circ(N_2) - \frac{3}{2} S^\circ(H_2) = 192,5 - \frac{1}{2} (191,6) - \frac{3}{2}(130,7) = - 99,35 \text{ J/K}$

Luego $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = - 46 100 + 99,35T$, que igualado a cero nos da $T = \frac{46100}{99,35} = 464 \text{ K}$, para

temperaturas superiores el término $T\Delta S$ prima sobre ΔH y se hace $\Delta G > 0$ dejando de ser espontánea la reacción.



28 PAU Sin hacer ningún cálculo, evalúa si los siguientes procesos serán siempre espontáneos, si no lo serán nunca o si lo serán dependiendo de la temperatura:

- a) $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ $\Delta H = + 196 \text{ kJ}$
 b) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H = +57,1 \text{ kJ}$
 c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -24,8 \text{ kJ}$



Como la espontaneidad se mide por la energía libre de Gibas: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

a) $\Delta H = + 196 \text{ kJ} > 0$ y $\Delta S < 0$ ya que aumenta el orden de los productos respecto de los reactivos, luego $\Delta G = \Delta H (> 0) - T\Delta S (< 0) > 0$ ya que los dos sumandos son positivos, proceso no espontánea siempre, el inverso sería espontánea a cualquier temperatura.

b) $\Delta H = + 57,1 \text{ kJ} > 0$ y $\Delta S > 0$ ya que aumenta el desorden de los productos respecto de los reactivos, luego $\Delta G = \Delta H (> 0) - T\Delta S (> 0)$, depende de la temperatura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo} \\ \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \end{array} \right.$$

c) $\Delta H = - 24,8 \text{ kJ} < 0$ y $\Delta S < 0$ ya que aumenta el orden de los productos respecto de los reactivos, luego $\Delta G = \Delta H (< 0) - T\Delta S (< 0)$, depende de la temperatura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \\ \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo} \end{array} \right.$$



CUESTIONES Y PROBLEMAS

Cuestiones generales

1) *¿De dónde procede la energía que se intercambia en una reacción química?*



Procede de la ruptura y formación de los enlaces de las especies que intervienen, si la energía que se requiere para romper los enlaces es menor que la energía que se desprende al formar los enlaces de los productos, se desprenderá energía y la reacción será exotérmica, en caso contrario habrá que comunicar energía y la reacción será endotérmica.



2) *De las siguientes variables, indica cuáles se utilizan para determinar el estado de un sistema y cuáles para conocer el proceso que experimenta: volumen, trabajo, cantidad de sustancia, temperatura, calor, entropía, energía interna, energía libre, entalpía.*



Variables de estado: Volumen, cantidad de sustancia, temperatura, energía interna y energía libre.

Variables de proceso: Trabajo, calor, entropía y entalpía.



③ Indica, según el criterio de la IUPAC, qué signo tienen el trabajo que realiza un sistema y el calor que cede a su entorno.



El criterio de la IUPAC es el apodado “egoísta” ya que son positivos el calor y el trabajo que recibe el sistema y negativos si los cede.



④ Explica qué representa la energía interna de un sistema, cómo se puede conocer su valor en un estado determinado y en qué unidades del sistema internacional se mide.



La energía interna es la suma de las energías de las partículas que lo componen, es imposible establecer con exactitud el valor de la energía interna de un sistema en un estado, pero puede conocerse la que varía dicha energía interna cuando evoluciona de un estado a otro. En el sistema internacional se mide en julios (J).



⑤ ¿Con qué magnitud termodinámica se relaciona el calor que intercambia un sistema cuando sufre un proceso a presión constante? ¿Y si el proceso es a volumen constante?



Cuando se intercambia calor a presión constante (proceso isobárico) el calor se relaciona con la variación de entalpía ($Q_p = \Delta H$) y si el proceso es a volumen constante (isócoro), el calor se relaciona con la variación de energía interna ($Q_v = \Delta U$), pudiendo establecer una relación entre ambos para gases ideales: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$.



⑥ **PAU** Indica si, para un sistema cualquiera, el calor que intercambia con su entorno cuando experimenta un proceso a volumen constante es igual, mayor o menor que cuando el proceso tiene lugar a presión constante.

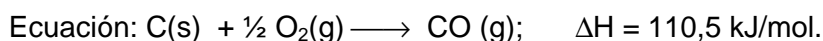


Depende del estado, si el proceso ocurre en estado sólido o líquido, como no son compresibles y no hay trabajo de expansión $Q_p = Q_v$ es decir $\Delta H = \Delta U$.

Si el proceso ocurre en estado gaseoso, como $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$, depende de la variación del número de moles entre los estados inicial y final $\Delta n = n^\circ$ moles finales – n° de moles iniciales. Si no hay variación en el número de moles entre el estado inicial y el final $\Delta n = 0$ y $\Delta H = \Delta U$, si el número de moles aumenta $\Delta H > \Delta U$ y si disminuye es al contrario $\Delta H < \Delta U$.



⑦ Transforma la siguiente reacción en una ecuación termoquímica y elabora el diagrama correspondiente:



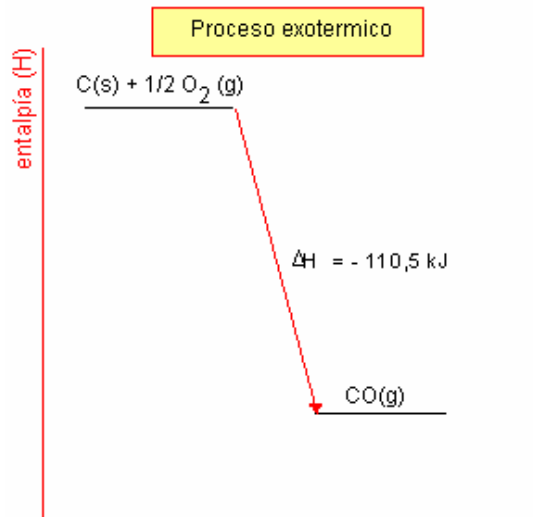


Diagrama entálpico



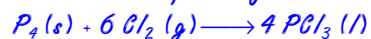
Ⓜ Explica qué representa la entropía de un sistema, cómo puedes conocer su valor en un estado determinado y en qué unidades se mide cuando trabajas en el SI.



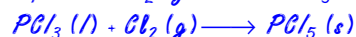
La entropía es la medida del grado de desorden de un sistema. Ludwig Boltzmann estableció el procedimiento para medir la entropía de un sistema a partir del número de estados microscópicos que son compatibles con un estado macroscópico dado $S = k \ln W$, en donde k es la constante de Boltzmann y equivale a $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, y W es el número de estados microscópicos que describen un estado macroscópico determinado.



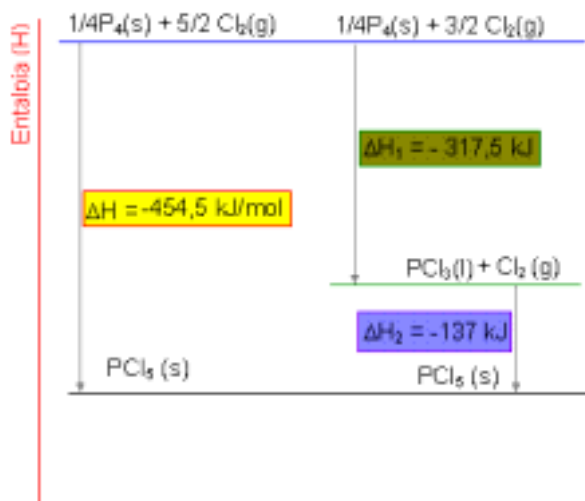
Ⓜ PAU Representa el diagrama entálpico de los siguientes procesos. Utiliza la ley de Hess para obtener, a partir de ellos, la entalpía de formación del PCl_5 .

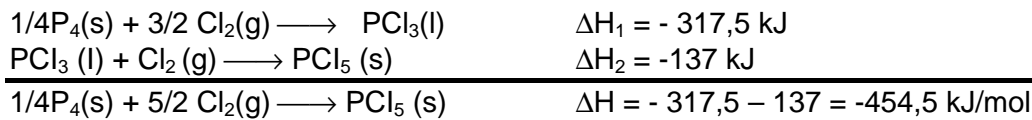


$\Delta H = -1270 \text{ kJ}$



$\Delta H = -137 \text{ kJ}$





11 En la siguiente tabla se indican la ΔH , la ΔS y la ΔG del proceso de hidrogenación del acetileno. Escribe el valor de estas magnitudes para el resto de los procesos:

| | $\Delta H(\text{kJ})$ | $\Delta S(\text{J/K})$ | $\Delta G(\text{kJ})$ |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| $C_2H_2(g) + 2 H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$ | -310,7 | -232,7 | -241,2 |
| $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_2(g) + 2 H_2(g)$ | | | |
| $1/2 C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 1/2 C_2H_6(g)$ | | | |
| $2 C_2H_6(g) \longrightarrow 2 C_2H_2(g) + 4 H_2(g)$ | | | |



| | $\Delta H(\text{kJ})$ | $\Delta S(\text{J/K})$ | $\Delta G(\text{kJ})$ | |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| $C_2H_2(g) + 2 H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$ | -310,7 | -232,7 | -241,2 | (1) |
| $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_2(g) + 2 H_2(g)$ | 310,7 | 232,7 | 241,2 | (2) |
| $1/2 C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 1/2 C_2H_6(g)$ | -155,35 | -116,35 | -120,6 | (3) |
| $2 C_2H_6(g) \longrightarrow 2 C_2H_2(g) + 4 H_2(g)$ | 621,4 | 465,4 | 482,4 | (4) |

Ya que :

- 1 La reacción **(2)** es inversa de la **(1)**.
- 2 En la reacción **(3)** sus componentes están divididos por 2, respecto de **(1)**.
- 3 La **(4)** es el doble de la **(2)**.



11 PAU Explica si un proceso exotérmico es siempre espontáneo.



* $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H (< 0) - T\Delta S (< 0)$, depende de la temperatura:

$$\begin{cases}
 \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \\
 \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo}
 \end{cases}$$

* $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, $\Delta G = \Delta H (< 0) - T\Delta S (> 0) < 0$, proceso siempre espontáneo.



12 PAU Indica si un proceso que suponga un aumento del desorden es siempre espontáneo.



Si el desorden aumenta, la variación de entropía es positiva $\Delta S > 0$, pero la espontaneidad depende también de la variación de la entalpía según $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, luego podrán darse dos casos:

✿ Si $\Delta H < 0$ entonces $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ y el proceso es espontáneo siempre.

✿ Si $\Delta H > 0$, $\Delta G = \Delta H (> 0) - T\Delta S (> 0)$, depende de la temperatura:

$$\begin{cases} \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo} \\ \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

13 PAU *¿Por qué hay procesos que son espontáneos a una temperatura y no lo son a otra?*



La espontaneidad se mide por la variación de energía interna que depende de la temperatura según $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, las posibilidades son:

a) $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, luego $\Delta G = \Delta H (> 0) - T\Delta S (< 0) > 0$ ya que los dos sumandos son positivos, proceso no espontánea siempre, el inverso sería espontánea a cualquier temperatura.

b) $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, luego $\Delta G = \Delta H (> 0) - T\Delta S (> 0)$, depende de la temperatura:

$$\begin{cases} \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo} \\ \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

c) $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, luego $\Delta G = \Delta H (< 0) - T\Delta S (< 0)$, depende de la temperatura:

$$\begin{cases} \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \\ \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo} \end{cases}$$

d) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$ entonces $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ y el proceso es espontáneo siempre



14 PAU *Un proceso que es espontáneo en condiciones estándar ¿lo es también en cualquier otra condición?*



Como hemos visto en el ejercicio anterior la variación de energía interna depende de la temperatura, luego aunque se espontánea a la temperatura estándar puede no serlo a temperaturas distintas.



Primer principio de la termodinámica

15 PAU *En un recipiente cilíndrico de émbolo móvil tenemos un gas que ocupa, en cierto momento, 3 L. Lo calentamos con 300 J, y el gas, sometido a una presión constante de 1,5 atm, se expande hasta duplicar su volumen. Halla la variación de energía interna experimentada por el gas.*



Como se nos da la presión constante $p = 1,5 \text{ atm}$ (proceso isobárico) y la variación de volumen, $V_1 = 3 \text{ L}$ y $V_2 = 6 \text{ L}$, podemos hallar el trabajo de expansión:

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) = 1,5 \cdot (6 \text{ L} - 3 \text{ L}) = 45 \text{ atm} \cdot \text{L} = 45 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 455,85 \text{ J}.$$

$$\text{Ahora como } \Delta U = Q_p - W = 300 \text{ J} - 455,85 \text{ J} = -155,85 \text{ J}.$$



16 PAU En una bomba calorimétrica, a volumen constante y a 25°C , se queman 5 g de octano, un combustible de fórmula C_8H_{18} similar a la gasolina, y se desprenden 240 kJ. Calcula la ΔU y la ΔH de combustión del octano a 25°C .



El proceso es: $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 8\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\text{Que, al realizarse a volumen constante (isócoro) es } \Delta U = Q_v = \frac{240 \text{ kJ}}{5 \text{ g}} \cdot \frac{114 \text{ g}}{\text{mol}} = 5\,472 \text{ kJ/mol}.$$

$$\text{Por otro lado, } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT = 5\,472 \text{ kJ/mol} + \frac{7}{2} \cdot 0,082 \cdot 298 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 5\,481 \text{ kJ/mol}$$

Ya que $\Delta n = \text{moles de los productos} - \text{moles de los reactivos} = (9+8) - (1 + 25/2) = 17 - 27/2 = 7/2$ y el factor de conversión de las unidades atm·L a J es 101,3 J/atm·L.



Cálculos estequiométricos

17 PAU En los viajes espaciales se utiliza la hidracina (N_2H_4) como combustible y el N_2O_4 como comburente. Con los datos de la tabla 4.3, compara la eficacia de la hidracina frente a otros combustibles, como el C_3H_8 o el CH_3OH . Determina la cantidad de calor que se puede obtener con 1 kg de cada uno de ellos.



Como nos sugiere el ejercicio hallamos el calor desprendido por kg de combustible en cada uno de los tres:

✱ **Hidracina** (N_2H_4)

$$1\,049 \frac{\text{kJ}}{2 \text{ moles}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 16\,390,6 \text{ kJ/kg}$$

✱ **Propano** (C_3H_8)

$$2\,219,2 \frac{\text{kJ}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 50\,436,4 \text{ kJ/kg}$$

✱ **Metanol** (CH_3OH)

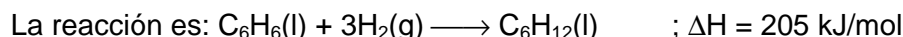
$$726,1 \frac{\text{kJ}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 22\,691 \text{ kJ/mol}$$

Luego el mejor combustible sería el propano.



18 PAU La hidrogenación del benceno para transformarlo en ciclohexano constituye un proceso endotérmico que consume 205 kJ/mol de benceno. Calcula:

- a) La cantidad (en gramos) de ciclohexano que se podrá obtener si se consumen 50 L de hidrógeno medidos en condiciones normales.
 b) La cantidad de energía que se precisa en ese caso.



a) $50 \text{ L de } H_2 = 50 \text{ L de } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de } H_2}{22,4 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}}{3 \text{ moles de } H_2} \cdot \frac{84 \text{ g de } C_6H_{12}}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}} = 62,5 \text{ g de } C_6H_{12}$

b) $50 \text{ L de } H_2 = 50 \text{ L de } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de } H_2}{22,4 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_6H_6}{3 \text{ moles de } H_2} \cdot \frac{205 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } C_6H_6} = 152,5 \text{ kJ.}$



19 PAU Al añadir 10 g de NH_4Cl a 100 g de agua, la temperatura del sistema desciende $6^\circ C$. Indica si se trata de un proceso exotérmico o endotérmico y calcula la entalpía de disolución molar del cloruro de amonio.

Datos: supón que la densidad y el calor específico de la disolución coinciden con los del agua: $\rho = 1 \text{ g/mL}$; $c_e = 4,10 \cdot 10^3 \text{ J/kg K}$.



Puesto que la temperatura desciende el proceso absorbe calor y si un proceso absorbe calor es endotérmico.

Masa de disolución = m = masa de soluto + masa de disolvente = 10 g de NH_4Cl + 100 g de H_2O = 110 g = 0,110 kg.

Calor captado por la disolución = $Q = mc_e\Delta T = 0,110 \text{ kg} \cdot 4,1 \cdot 10^3 \text{ J/kg}\cdot K \cdot 279 \text{ K} = 12 5829 \text{ J}$

Como ese calor es captado al disolver 10 g de cloruro amónico:

$\frac{125829 \text{ J}}{10 \text{ g de } NH_4Cl} \cdot \frac{53,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 673 185 \text{ J/mol}$

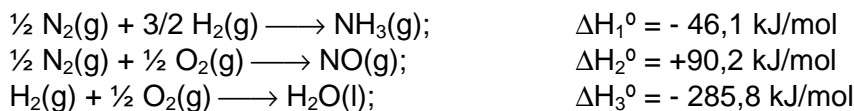


Ley de Hess

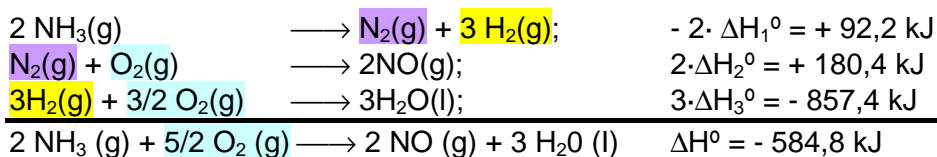
20 PAU Utilizando los datos de entalpías de formación que se recogen en la tabla 4.2, determina la variación de entalpía del siguiente proceso:



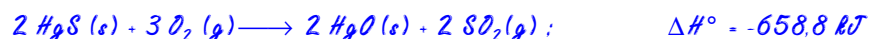
Partimos de las reacciones de formación, cuyas entalpías tomamos de la tabla:



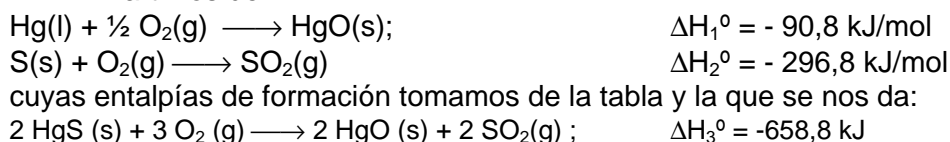
Que combinamos, $-2 \cdot 1^a + 2 \cdot 2^a + 3 \cdot 3^a$:



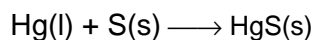
21 PAU *Calcula la entalpía de formación del HgS (s) con los datos de entalpía de formación de la tabla 4.2 y la variación de entalpía de la siguiente reacción:*



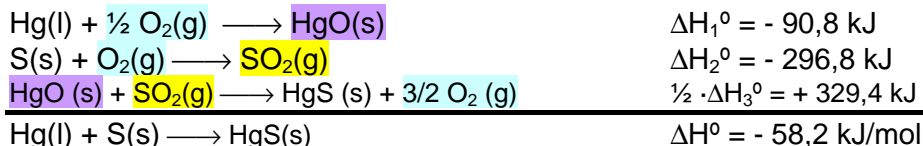
Partimos de:



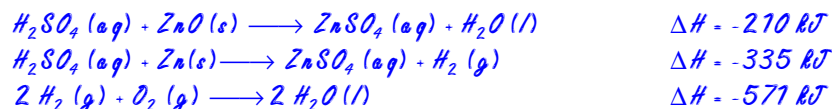
a partir de las cuales queremos hallar la entalpía de:



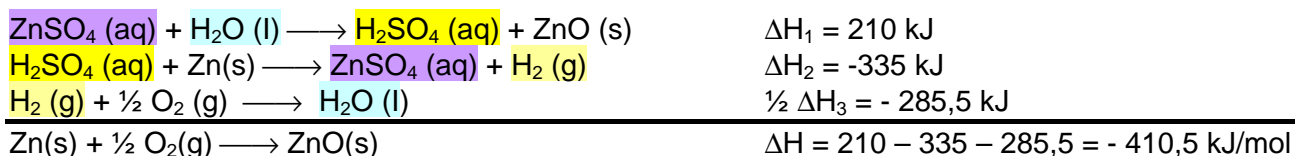
para lo que hacemos $1^a + 2^a - 1/2 \cdot 3^a$:



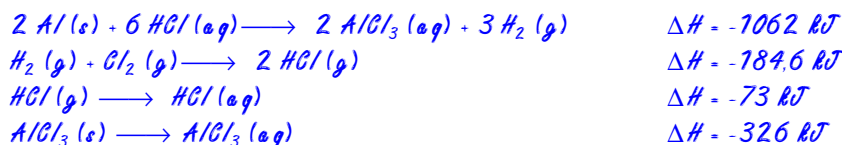
22 PAU *Calcula la entalpía de formación del óxido de cinc a partir de los siguientes datos:*



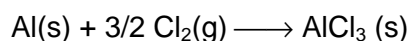
Deseamos hallar la variación entálpica de $\text{Zn}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s})$ para lo cual hemos de hacer la combinación $- 1^a + 2^a + 1/2 \cdot 3^a$



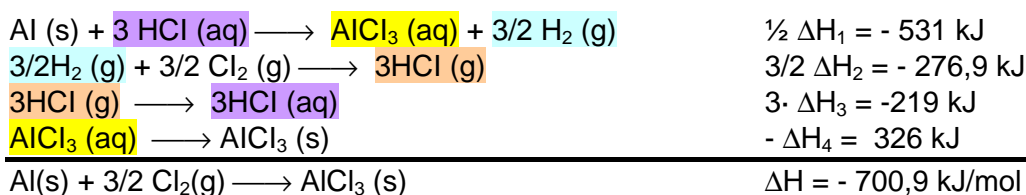
23 PAU Calcule la entalpía de formación del tricloruro de aluminio teniendo en cuenta estos datos:



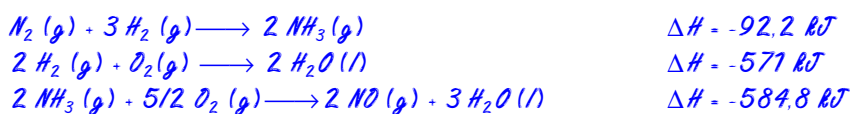
La reacción de formación pedida es:



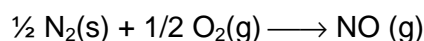
Cuya variación entálpica deseamos calcular a partir de las reacciones dadas, combinando $\frac{1}{2} 1^a + 3/2 2^a + 3 \cdot 3^a - 4^a$:



24 PAU Determine la entalpía de formación del gas monóxido de nitrógeno, utilizando los siguientes datos:



La reacción de formación pedida es:



Cuya variación entálpica deseamos calcular a partir de las reacciones dadas, combinando $\frac{1}{2} 1^a - 3/4 2^a + 1/2 \cdot 3^a$:

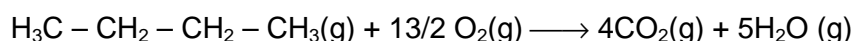


Entalpías de combustión, hidrogenación y enlace

25 PAU Consulta los datos de entalpías de enlace de la tabla 4.5 y calcula la entalpía de combustión del butano. ¿Coincide con el valor que está en la tabla 4.3? ¿Por qué?



La reacción de combustión del butano es:



$$\Delta H_r = \sum E_{\text{rotos}} - \sum E_{\text{formados}} = 3 \cdot E(\text{C}-\text{C}) + 10 \cdot E(\text{C}-\text{H}) + 13/2 \cdot E(\text{O}=\text{O}) - [8 \cdot E(\text{C}=\text{O}) + 10 \cdot E(\text{H}-\text{O})] =$$

$$= 3 \cdot 348 + 10 \cdot 412 + 13/2 \cdot 496 - (8 \cdot 743 + 10 \cdot 463) = -2186 \text{ kJ/mol}$$

No coincide con el valor de la tabla de energías de combustión (-2877,6 kJ/mol) porque se trata de valores de energía de enlace promedio y porque en esta reacción se forma también carbón en polvo que no hemos tenido en cuenta.



26 PAU En la combustión en condiciones estándar de 1 g de etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) se desprenden 29,8 kJ y en la combustión de 1 g de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) se desprenden 14,5 kJ. Con estos datos, calcula la variación de entalpía estándar de la siguiente reacción:



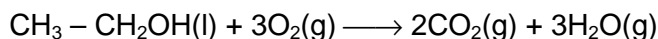
Hallamos las entalpías de combustión del etanol:

$$29,8 \frac{\text{kJ}}{1\text{g}} \cdot \frac{46\text{g}}{1\text{mol}} = 1370,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

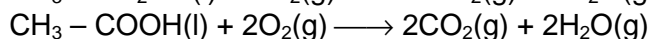
y del ácido acético:

$$14,5 \frac{\text{kJ}}{1\text{g}} \cdot \frac{60\text{g}}{1\text{mol}} = 870 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Luego:

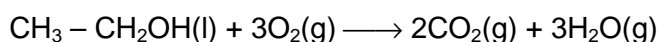


$$\Delta H_1^0 = -1370,8 \text{ kJ/mol}$$

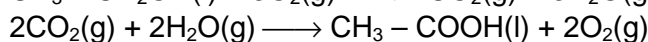


$$\Delta H_2^0 = -870 \text{ kJ/mol}$$

combinando $1^a - 2^a$:



$$\Delta H_1 = -1370,8 \text{ kJ}$$



$$-\Delta H_2 = 870 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^0 = -1370,8 + 870 = -500,8 \text{ kJ/mol}$$



Variación de entropía

27 PAU Calcula e interpreta el signo de la variación de entropía de los siguientes procesos:

a) 100 g de agua a 0°C se convierten en hielo manteniendo su temperatura. $L_{\text{fus}} = 0,33 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

b) 100 g de agua a 100°C se convierten en vapor manteniendo su temperatura. $L_{\text{vap}} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$



a) $m = 100 \text{ g} = 0,1 \text{ kg}$; $T = 0^\circ\text{C} + 273 = 273 \text{ K}$.

$$\text{Como } T = \text{cte } \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L_{\text{fus}}}{T} = \frac{0,100\text{kg} \cdot 0,33 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{273\text{K}} = -120,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

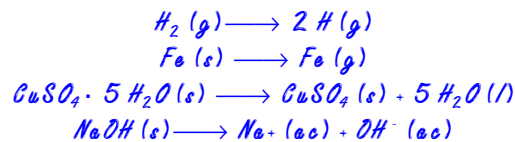
ya que el orden aumenta, la entropía disminuye.

b) $m = 100 \text{ g} = 0,1 \text{ kg}$; $T = 100^\circ\text{C} + 273 = 373 \text{ K}$.

Como $T = \text{cte}$ $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L_{\text{vap}}}{T} = \frac{0,100 \text{ kg} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{373 \text{ K}} = +589,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ ya que el desorden aumenta, la entropía aumenta.



28 PAU Predice el signo de la ΔS° de los siguientes procesos:



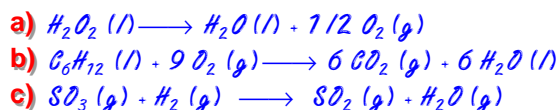
n moléculas del gas A, en un recipiente de 2 L, a 25°C \longrightarrow n moléculas del gas A, en un recipiente de 10 L, a 25°C
 n moléculas del sólido A, en un recipiente de 2 L, a 25°C \longrightarrow n moléculas del sólido A, en un recipiente de 10 L, a 25°C



- ☀ $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}(\text{g}) \Rightarrow$ la entropía aumenta ya que se rompen enlaces, $\Delta S^\circ > 0$.
- ☀ $\text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{g}) \Rightarrow$ al pasar de sólido a gas aumenta el desorden la entropía aumenta, $\Delta S^\circ > 0$
- ☀ $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Rightarrow$ aumenta el desorden, $\Delta S^\circ > 0$.
- ☀ $\text{NaOH}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \Rightarrow$ se rompen enlaces y aumenta el desorden, $\Delta S^\circ > 0$.
- ☀ n moléculas del gas A, en un recipiente de 2 L, a 25°C \longrightarrow n moléculas del gas A, en un recipiente de 10 L, a 25°C , \Rightarrow el volumen aumenta, aumenta el desorden, $\Delta S^\circ > 0$.
- ☀ n moléculas del sólido A, en un recipiente de 2 L, a 25°C \longrightarrow n moléculas del sólido A, en un recipiente de 10 L, a 25°C \Rightarrow pasa de gas a sólido, disminuye el desorden, aumenta el orden luego la entropía disminuye, $\Delta S^\circ < 0$.



29 PAU Consulta los datos de la tabla 4.6 y determina la variación de entropía para los siguientes procesos:



a) $\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 1/2 S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - [S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}))] = 69,9 + 1/2 \cdot 205,1 - 109,6 = + 62,85 \text{ J/K}$.

b) $\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 6 \cdot S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - [S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) + 9 \cdot S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] = 6 \cdot 213,7 + 6 \cdot 69,9 - (204,4 + 9 \cdot 205,1) = - 348,7 \text{ J/K}$.

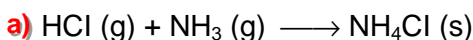
c) $\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - [S^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) + S^\circ(\text{H}_2(\text{g}))] = 248,2 + 188,8 - (256,8 + 130,7) = + 49,5 \text{ J/K}$.



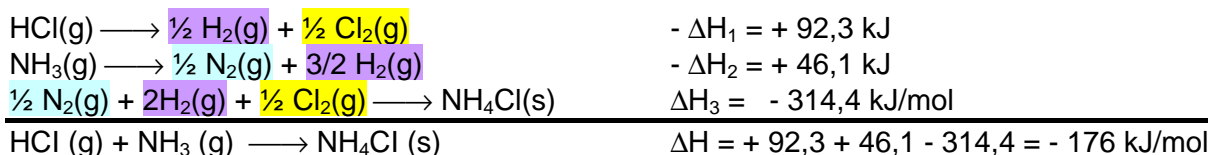
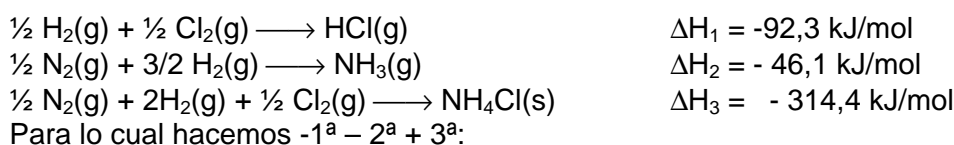
Espontaneidad de un proceso

3 1 PAU Con los datos de las tablas 4.2 y 4.6, calcula la ΔH° y la ΔS° para los siguientes procesos. Utiliza esos datos para hallar la ΔG° a 25°C de cada proceso y comprueba la coincidencia entre estos resultados y los que puedes obtener usando los valores de la ΔG° de la tabla 4.7.

- a) $\text{HCl (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl (s)}$
- b) $\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} + 9 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 6 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2\text{O (l)}$
- c) $\text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$



Hallamos, a partir de la tabla 4.2, la variación entálpica de la reacción:



Ahora la variación entrópica a partir de la tabla 4.6:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl (s)}) - [S^\circ(\text{HCl (g)}) + S^\circ(\text{NH}_3 \text{ (g)})] = 94,6 - (186,9 + 192,5) = -284,8 \text{ J/K.}$$

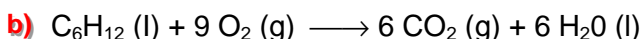
Por último hallamos la variación de la energía libre:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -176 \text{ 000 J} - (25^\circ\text{C} + 273) \text{ K} \cdot (-284,8 \text{ J/K}) = -91 \text{ 129,6 J}$$

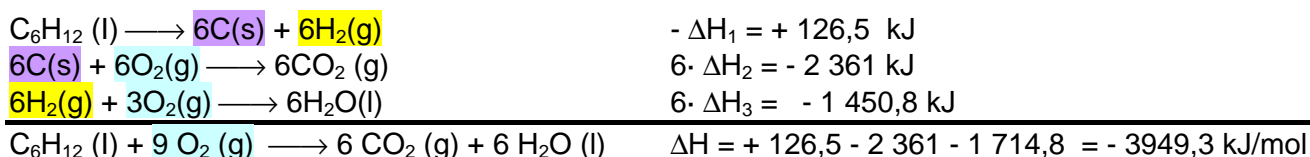
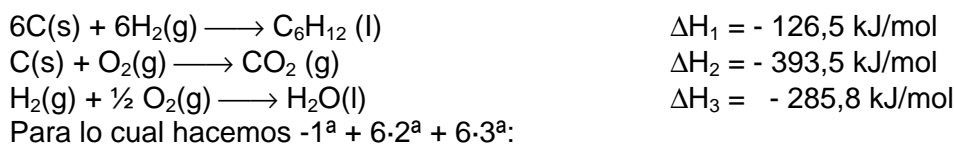
Ahora comparamos este valor con el obtenido a partir de la tabla 4.7:

$$\Delta G = \sum G_{\text{Productos}} - \sum G_{\text{Reactivos}} = G(\text{NH}_4\text{Cl (s)}) - [G(\text{HCl (g)}) + G(\text{NH}_3 \text{ (g)})] = -202,9 - (-95,3 + (-16,4)) = -91,2 \text{ kJ} = -91 \text{ 200 J.}$$

Los valores obtenidos son parecidos.



Hallamos, a partir de la tabla 4.2, la variación entálpica de la reacción:



Ahora la variación entrópica a partir de la tabla 4.6:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = 6 \cdot S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - [S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) + 9 \cdot S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] = 6 \cdot 213,7 + 6 \cdot 69,9 - (204,4 + 9 \cdot 205,1) = -348,7 \text{ J/K.}$$

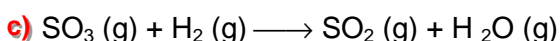
Por último hallamos la variación de la energía libre:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -3\,949\,300 \text{ J} - (25^\circ\text{C} + 273) \text{ K} \cdot (-348,7 \text{ J/K}) = -3\,845\,387,4 \text{ J/mol}$$

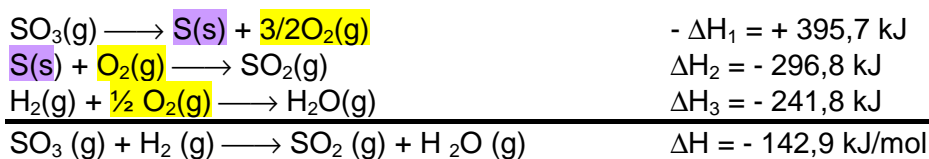
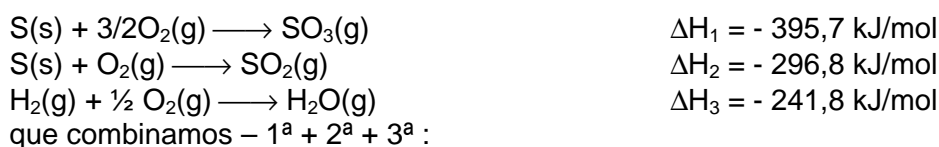
Ahora comparamos este valor con el obtenido a partir de la tabla 4.7:

$$\Delta G = \sum G_{\text{Productos}} - \sum G_{\text{Reactivos}} = 6 \cdot G(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \cdot G(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - [G(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) + 9 \cdot G(\text{O}_2(\text{g}))] = 6 \cdot (-394,4) + 6 \cdot (-237,1) - (26,7 + 9 \cdot (0,0)) = -3\,815,7 \text{ kJ/mol}$$

Hay alguna diferencia.



Para hallar la variación entálpica partimos de las reacciones de formación:



La variación entrópica la hemos hallado en el ejercicio anterior:

$$\Delta S_r = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = S^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - [S^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) + S^\circ(\text{H}_2(\text{g}))] = 248,2 + 188,8 - (256,8 + 130,7) = +49,5 \text{ J/K.}$$

Por último hallamos la variación de la energía libre:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -142\,900 \text{ J} - (25^\circ\text{C} + 273) \text{ K} \cdot (49,5 \text{ J/K}) = -157\,651 \text{ J/mol}$$

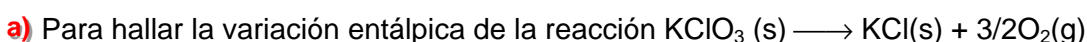
Ahora comparamos este valor con el obtenido a partir de la tabla 4.7:

$$\Delta G = \sum G_{\text{Productos}} - \sum G_{\text{Reactivos}} = G(\text{SO}_2(\text{g})) + G(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - [G(\text{SO}_3(\text{g})) + G(\text{H}_2(\text{g}))] = -300,2 - 228,6 - (-371,1 + 0,0) = -157,7 \text{ kJ/mol}$$



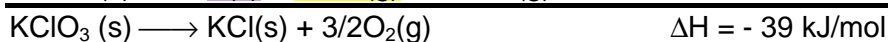
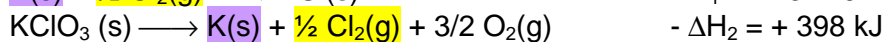
3 1 PAU El clorato de potasio se descompone en cloruro de potasio y oxígeno. Las ΔH_f° del KCl y el KClO_3 , a 25°C , son, respectivamente, -437 kJ/mol y -398 kJ/mol .

- a) Calcula la variación de entalpía de la reacción e indica si es exotérmica o endotérmica.
- b) Determina cuál será el signo de la variación de entropía estándar de la reacción.
- c) Justifica si la reacción será o no espontánea en condiciones estándar.





Que combinamos 1ª – 2ª:



b) Como se trata de una reacción de descomposición se rompen enlaces y la entropía aumenta, $\Delta S > 0$.

c) Como la espontaneidad se mide mediante la energía libre de Gibbs, de fórmula $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ luego es espontánea.



32 PUA La reacción $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$, a 25°C , presenta una $\Delta G^\circ = -37,2 \text{ kJ}$ y una $\Delta H^\circ = -87,9 \text{ kJ}$.

Calcula:

a) La ΔS° la temperatura a partir de la cual el proceso no es espontáneo.

b) El intervalo de temperaturas en el que puede almacenarse $\text{PCl}_5(\text{g})$ sin peligro de que se descomponga.



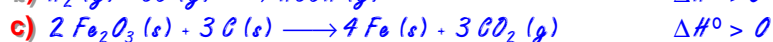
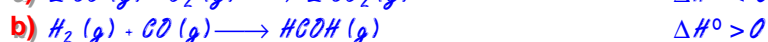
$$\text{a) } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-87,9 - (-37,2)}{298} = -0,170 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = -170 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-87900}{-170} = 517 \text{ K} = 517 - 273 = 244^\circ\text{C}$$

b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ luego como hemos visto en el apartado anterior será espontánea para temperaturas inferiores a 244°C .



33 PUA Sin efectuar cálculo alguno indica en qué condiciones serán espontáneos los siguientes procesos:



a) Como el número de moles gaseosos disminuye $\Delta S < 0$ y como $\Delta H < 0$ como $\Delta G = \Delta H (< 0) - T\Delta S (< 0)$, luego depende de la temperatura:

$$\begin{cases} \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \\ \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo} \end{cases}$$

b) Como el número de moles gaseosos disminuye $\Delta S < 0$ y como $\Delta H > 0$ luego $\Delta G = \Delta H (> 0) - T\Delta S (< 0) > 0$ ya que los dos sumandos son positivos, proceso no espontánea siempre, el inverso sería espontánea a cualquier temperatura.

c) Aumenta el número de moles gaseosos $\Delta S > 0$ y como $\Delta H > 0$ luego $\Delta G = \Delta H (> 0) - T\Delta S (> 0)$, depende de la temperatura:

$$\begin{cases} \text{Si } |\Delta H| > |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo} \\ \text{Si } |\Delta H| < |T\Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

d) Aumenta el número de moles gaseosos $\Delta S > 0$ y como $\Delta H < 0$ entonces $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ y el proceso es espontáneo siempre.

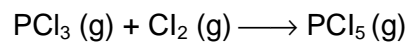


34 PAU En un recipiente de 2 L y a 100 °C, hay 5,5 mol de PCl_5 , $5 \cdot 10^{-3}$ mol de PCl_3 y 0,01 mol de Cl_2 , todos en estado gaseoso. Para el proceso $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$, la $\Delta H^\circ = -87,9 \text{ kJ}$ y la $\Delta S^\circ = -170 \text{ J/K}$:

a) Halla la ΔG en esas condiciones.

b) Justifica si, al cabo de un tiempo, la cantidad de gas cloro habrá aumentado, disminuido o no habrá variado.

Dato: supón que la ΔH° y la ΔS° para este proceso no cambian con la temperatura.



a) En condiciones estándar $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -87\,900 \text{ J} - (25 \text{ °C} + 273) \text{ K} \cdot (-170 \text{ J/K}) = -37\,240 \text{ J}$, luego el proceso es espontáneo en condiciones estándar.

En las condiciones del problema:

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{PCl}_5}}{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}$$

Como la ecuación de los gases ideales o perfectos es $PV = nRT$, si la aplicamos a los gases del problema:

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5} RT}{V} = \frac{5,5 \cdot 0,082 \cdot 373}{2} = 84,11 \text{ atm.}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = \frac{n_{\text{PCl}_3} RT}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 373}{2} = 0,076 \text{ atm.}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{V} = \frac{0,01 \cdot 0,082 \cdot 373}{2} = 0,153 \text{ atm.}$$

Luego:

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{PCl}_5}}{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}} = -37\,240 \text{ J} + 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 101,3 \frac{\text{J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} \cdot 373 \text{ K} \cdot \ln \frac{84,11}{0,076 \cdot 0,153} = -9706,5 \text{ J}$$

b) Como la reacción es espontánea en esas condiciones los moles disminuyen ya que por cada dos moles que reaccionan se obtiene un mol de productos.

