

4

Termoquímica

PRESENTACIÓN

- En una reacción química, además de producirse una transformación de reactivos en productos se experimenta una variación de energía que se puede manifestar por la emisión o absorción de calor. Este hecho fundamental, utilizado especialmente desde la Revolución Industrial, ha servido para mejorar el bienestar (sistemas de calefacción, calderas...) e impulsar el desarrollo industrial (maximización de eficiencia de motores y generadores). Es importante subrayar, además, la influencia de los combustibles fósiles en la economía mundial a pesar de sus efectos negativos para el medio ambiente.
- Ciertos conceptos incluidos en el tema han sido ya introducidos en 1.º de Bachillerato al estudiar las transformaciones calor-trabajo, pero el enfoque que hay que darle es muy diferente, ya que de todos los posibles procesos en los que se genera o absorbe calor, el alumno debe fijarse solo en los químicos.
- De todos los conceptos, los más difíciles de entender para los alumnos son la energía interna y el concepto de trabajo de expansión-compresión de un sistema, ya que son los que menor aplicación tienen en los problemas de termoquímica a este nivel.
- Es interesante resaltar el concepto de entropía como desorden molecular y mencionar la teoría de Gaia propuesta por Lovelock como un sistema que se autorregula porque, entre otras muchas cosas, cuando disminuye la entropía en una parte del sistema, aumenta al mismo tiempo en otra.

OBJETIVOS

- Conocer los conceptos básicos y las principales transformaciones de la termodinámica.
- Relacionar el trabajo, el calor y la energía interna mediante el primer principio de la termodinámica.
- Diferenciar entre Q_v y Q_p e identificarlos con ΔU y ΔH , respectivamente.
- Conocer los conceptos de ΔH_f° , ΔH_e° y ΔH_r° , y relacionarlos aplicando la ley de Hess.
- Relacionar el concepto de entropía con el grado de desorden de los sistemas.
- Interpretar el significado del valor de ΔG para predecir la espontaneidad de un proceso químico.
- Construir diagramas entálpicos diferenciando entre procesos endotérmicos y exotérmicos.
- Conocer y valorar el papel de la termoquímica en la tecnología y la sociedad.

CONTENIDOS

Conceptos

- Introducción a la termoquímica. Sistemas, variables y transformaciones termodinámicas. Trabajo de expansión-compresión de un gas. Calor. Procesos exotérmicos y endotérmicos.
- Primer principio de la termodinámica. Transferencia de calor a presión constante (Q_p) y a volumen constante (Q_v).
- Entalpías de formación, reacción y enlace. Ley de Hess. Utilización de la ley de Hess en el cálculo de entalpías de reacción a partir de entalpías de formación, reacción y enlace. Diagramas entálpicos.
- Entropía. Segundo principio de la termodinámica. Entropía molar estándar. Tercer principio. Entropía de reacción.
- Energía libre de Gibbs. Condiciones de equilibrio y espontaneidad. Energía libre de Gibbs de formación y reacción.
- Aplicaciones energéticas de las reacciones químicas. Combustibles. Dispositivos de frío-calor. Valor energético de los alimentos.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Cálculo de la U , W , Q en un proceso químico, a partir del primer principio.
- Estudio de la relación entre Q_p y Q_v para sólidos, líquidos y gases ideales.
- Cálculo de la entalpía de una reacción, utilizando las entalpías de enlace o de formación.
- Cálculo de la entalpía de una reacción mediante la ley de Hess.
- Predicción y cálculo de la variación de entropía y de la energía libre de Gibbs para un proceso químico.
- Predicción de la espontaneidad de un proceso químico en función de su ΔH y ΔS .
- Interpretación de los diagramas entálpicos para procesos endotérmicos y exotérmicos.

Actitudes

- Valoración de la importancia de las aplicaciones de la termoquímica en la tecnología y en la industria, lo que ha contribuido al desarrollo del bienestar social.
- Reconocimiento de los efectos nocivos sobre el medio ambiente, el clima y la salud derivados del uso de los combustibles fósiles.
- Toma de conciencia del carácter limitado de los combustibles fósiles (gas natural, butano, gasóleo, gasolina) y, por tanto, de la necesidad de desarrollar fuentes de energía renovables (biomasa, eólica, solar, hidráulica).

EDUCACIÓN EN VALORES**1. Educación del consumidor**

Concienciar a los alumnos de la necesidad de la revisión de las calderas y de los sistemas de combustión domésticos de propano, butano o gas natural, debido a la peligrosidad de que se produzca una combustión incompleta, con la emisión de CO, gas altamente tóxico e incluso mortal en concentraciones relativamente bajas.

2. Educación ambiental

Reflexionar sobre cómo el uso de los combustibles fósiles genera una gran cantidad de emisión de CO₂ a la atmósfera que contribuye al efecto invernadero. Se hace necesario también resaltar la necesidad de llevar a cabo un consumo responsable de este tipo de combustibles, ya que constituyen una energía no renovable. Proponer a los alumnos como medida que pueden tomar ellos y sus familias el uso del transporte público.

3. Educación para la salud

Analizar con los alumnos el contenido energético de algunos de los alimentos que ingieren de forma habitual, resaltando el alto nivel calórico de alguno de ellos, sin que aporten ningún otro beneficio. Potenciar el consumo de alimentos saludables. Y la importancia de comenzar el día con un buen desayuno que permita afrontar las clases con suficiente energía.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Diferenciar entre los sistemas termoquímicos y las transformaciones que pueden sufrir.
2. Enunciar el primer principio de la termodinámica y aplicarlo a un proceso químico.
3. Relacionar Q_v con Q_p e identificarlos con ΔU y ΔH , respectivamente.
4. Calcular ΔH_f° de un proceso químico aplicando la ley de Hess.
5. Aplicar el segundo principio de la termodinámica a la predicción de la evolución de los sistemas.
6. Razonar la espontaneidad de un proceso en función de ΔG ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$).
7. Interpretar la información proporcionada por los diagramas entálpicos.
8. Valorar las aplicaciones de la termoquímica en la tecnología y la sociedad.

1. **Calcula el trabajo realizado cuando se comprime un gas desde un volumen de $5,0 \text{ dm}^3$ hasta un volumen de $1,0 \text{ dm}^3$, a una presión constante de 10^5 Pa .**

Interpreta el resultado obtenido.

A partir de la expresión del trabajo efectuado sobre el sistema, y sustituyendo los datos del enunciado, se obtiene un valor de 400 J.

$$W = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = -10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (1,0 - 5,0) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 400 \text{ J}$$

El trabajo realizado sobre el sistema es una medida de la energía transmitida. El signo positivo indica que aumenta la energía interna del sistema.

2. **Si los procesos reversibles no existen realmente, ¿por qué se les concede tanta importancia? Si queremos calentar agua de 0 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por vía reversible, ¿cómo se debería hacer?**

Porque sirven para deducir las leyes universales que rigen los procesos termodinámicos y que cumplen aproximadamente todos los fenómenos reales.

Calentar el agua de forma exactamente reversible es irrealizable; ahora bien, para realizarlo de forma prácticamente reversible se dispone de un termostato muy bien regulado en el que se pueda ir aumentando gradualmente la temperatura. Se introduce el agua dentro del termostato a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, y entonces, poco a poco, se va incrementando la temperatura de forma que constantemente sea un infinitésimo superior a la temperatura del agua; así hasta llegar a alcanzar los $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. **En una bomba calorimétrica se queman totalmente 100 g de un combustible, originando un aumento en la temperatura de 1 litro de agua de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcula el calor desprendido en la reacción de combustión.**

Datos: $c_e(\text{H}_2\text{O}) = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La variación de calor se obtiene de la expresión:

$$\Delta Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

donde sustituyendo la masa, el calor específico y el incremento de la temperatura, queda:

$$\Delta T = (T_f - T_i) = 30 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ que equivale a una diferencia de } 30 \text{ K}$$

Se obtiene que el calor desprendido es:

$$\Delta Q = 0,1 \text{ kg} \cdot 4180 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 30 \text{ K} = 12\,540 \text{ J}$$

4. En cuanto a la energía interna de un sistema: (Selecciona la respuesta válida).
- Su variación en el transcurso de una transformación depende del camino seguido en la transformación.
 - Es igual al calor máximo que puede dar el sistema.
 - Corresponde a la energía potencial de las moléculas del sistema.
 - Solo podemos conocer su variación en el transcurso de un proceso y nunca su valor absoluto.

(Cataluña, 2007)

- Falso. Es una función de estado y, por tanto, no depende del camino seguido.
- Falso. Es igual a la suma del trabajo y del calor intercambiado.
- Falso. Comprende todas las energías de los componentes del sistema, no solo la potencial.
- Verdadero. Solo se puede determinar sus variaciones a partir de otras magnitudes, como el trabajo y el calor.

5. A presión constante tienen lugar las siguientes transformaciones:

- $\text{Hg} (l) \rightarrow \text{Hg} (g)$
- $3 \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{O}_3 (g)$
- $\text{H}_2 (g) + \text{F}_2 (g) \rightarrow 2 \text{HF} (g)$

¿En qué caso el sistema realiza trabajo sobre el entorno?

¿En cuál lo realiza el entorno sobre el sistema?

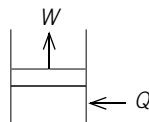
¿En cuál no se realiza trabajo?

La variación en el número de moles gaseosos (Δn) entre productos y reactivos, indica que:

- Para la primera reacción: $\Delta n = 1$; tiene lugar una expansión o aumento del volumen en el sistema y, por tanto, el sistema realiza trabajo sobre el entorno. $W < 0$.
- Para la segunda reacción: $\Delta n = -1$; se produce una disminución de volumen del sistema, que se manifiesta por una compresión del mismo; en este caso, el entorno realiza trabajo sobre el sistema. $W > 0$.
- En la tercera reacción: $\Delta n = 0$; no hay variación en el número de moles de gas ni en el volumen del sistema. Por tanto, ni se expande ni se comprime, no se realiza trabajo. $W = 0$.

6. Responde a las siguientes cuestiones:

- a) Calentamos el gas de un cilindro metálico vertical dotado de un pistón de 3 kN de peso y el pistón se desplaza 20 cm. Considerando que el calor absorbido por el gas ha sido de 40 J, calcule la variación de energía interna del gas.



- b) ¿Qué significado físico tiene la energía interna de un sistema?
 c) ¿Qué significa que la energía interna es una función de estado?
 d) ¿Se puede determinar la energía interna de un sistema?
 Razone la respuesta.

(Cataluña, 2007)

- a) El primer principio de la termodinámica establece que la variación de energía interna del sistema es la suma del calor absorbido y el trabajo realizado por el sistema.

$$\Delta U = Q + W$$

Primero se calcula el trabajo de expansión:

$$W = -F_{\text{ext}} \cdot \Delta x = -3000 \text{ N} \cdot 0,2 \text{ m} = -600 \text{ J}$$

Teniendo en cuenta que el calor absorbido es de 40 J: $Q = 40 \text{ J}$.

Sustituyendo ambos valores:

$$\Delta U = 40 \text{ J} - 600 \text{ J} = -560 \text{ J}$$

Como resultado, la energía interna del sistema disminuye en 560 J.

- b) La energía interna incluye todas las formas de energía que tiene un sistema, y se puede considerar como la suma de las energías potencial y cinética de las moléculas que forman el sistema.
 c) Las funciones de estado solo dependen del estado inicial y final de una transformación, siendo independiente del camino seguido.
 d) No se pueden determinar los valores absolutos de la energía interna de un sistema. Pero sí es posible determinar experimentalmente las variaciones de energía interna cuando el sistema experimenta una transformación.

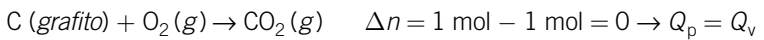
7. Escribe una reacción química para la que el calor de reacción a volumen constante sea igual que el calor de reacción a presión constante.

Suponiendo un comportamiento ideal, el calor a presión constante se relaciona con el calor a volumen constante a partir de la ecuación:

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

Para que ambos calores tengan el mismo valor debe cumplirse que el número de moles de los componentes gaseosos del sistema no cambie al producirse la reacción; de esta forma $\Delta n = 0$ y se cumple que $Q_p = Q_v$.

Por ejemplo:

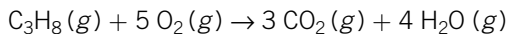


8. A la temperatura de 200 °C y presión atmosférica se quema un mol de propano desprendiéndose 1700 kJ de energía calorífica:

a) Escribe ajustada la ecuación termoquímica de combustión.

b) Calcula la variación de energía interna del proceso.

a) Ecuación química ajustada:



b) De la ecuación ajustada se obtiene la variación en el número de moles gaseosos:

$$\Delta n = 3 \text{ mol} - 6 \text{ mol} = -3 \text{ mol}$$

A partir de la ecuación que relaciona energía interna y entalpía:

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

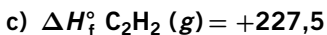
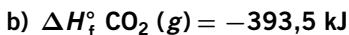
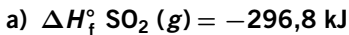
Y sustituyendo los valores:

$$R = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}; T = 473 \text{ K}; \Delta n = -3 \text{ mol}$$

se obtiene que la energía interna del sistema disminuye en 1688 kJ.

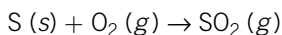
$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = \\ &= -1700000 \text{ J} - (-3 \text{ mol}) \cdot 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 473 \text{ K} \\ \Delta U &= -1688 \text{ kJ} \end{aligned}$$

9. ¿Qué significado tienen los siguientes datos? Escribe las ecuaciones termoquímicas correspondientes a cada apartado.



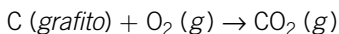
Se define la entalpía de formación (ΔH_f°) como el calor que se absorbe o desprende cuando se forma un mol de compuesto a partir de los elementos que lo constituyen en su estado natural.

a) Formación del dióxido de azufre:



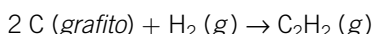
El dato indica que en la formación de un mol de dióxido de azufre se desprende una energía calorífica de 296,8 kJ.

- b) Formación del dióxido de carbono:



En la formación de un mol de dióxido de carbono se desprende una energía calorífica de 393,5 kJ.

- c) Formación del acetileno:



En la formación de un mol de acetileno se absorbe una energía de 227,5 kJ.

10. Sabiendo que la combustión de 1 kg de TNT libera 4600 kJ y teniendo en cuenta los datos que se adjuntan, calcule:

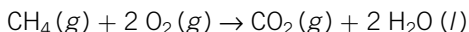
a) La entalpía estándar de combustión del metano.

b) El volumen de metano medido a 25 °C y 1 atm de presión que es necesario para producir la misma energía que 1 kg de TNT.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $\text{CH}_4 (\text{g}) = -75$; $\text{CO}_2 (\text{g}) = -394$; $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) = -242$.

(C. Madrid, 2006)

- a) Reacción de combustión del metano:



$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_p \cdot \Delta H_f^\circ p) - \sum (n_r \cdot \Delta H_f^\circ r)$$

$$\Delta H = (-394 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol} - 2 \text{ mol} \cdot 242 \text{ kJ/mol}) - (-75 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol})$$

$$\Delta H = -803 \text{ kJ}$$

- b) Teniendo en cuenta que en la combustión de 1 mol de metano se liberan 803 kJ, para que se liberen 4600 kJ serán necesarios $4600/803 = 5,7$ mol de metano.

A partir de la ecuación de los gases ideales se obtiene el volumen que corresponde a los 5,7 mol de metano:

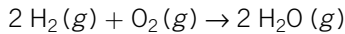
$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5,7 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 139,3 \text{ L de CH}_4$$

11. Calcule la entalpía de formación del agua utilizando energías de enlace promedio y luego calcule la energía producida en los motores de un cohete por la combustión de los 150 m³ de hidrógeno de sus depósitos (200 atm y 10 °C), suponiendo un comportamiento ideal del gas.

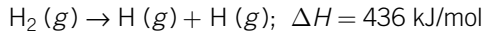
Datos: energías de enlace promedio en kJ/mol: O=O, 498; O-H, 463; H-H, 436.

(C. F. Navarra, 2006)

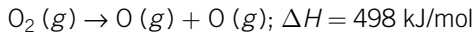
Ecuación de formación del agua:



La energía necesaria para romper el enlace entre átomos de hidrógeno (H–H) es de 436 kJ/mol, y corresponde a la ecuación:



La energía necesaria para romper el enlace entre átomos de oxígeno (O=O) es de 498 kJ/mol, según la ecuación:



A partir de la ecuación ajustada se observa que se rompen dos enlaces H–H y un enlace O=O, y se forman cuatro enlaces O–H.

$$\Delta H_f^\circ = \Sigma (\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma (\text{energía de enlaces formados})$$

Sustituyendo los datos de las energías de enlace:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= (2 \cdot 436 \text{ kJ} + 1 \cdot 498 \text{ kJ}) - (4 \cdot 463 \text{ kJ}) \\ \Delta H_f^\circ &= 1370 \text{ kJ} - 1852 \text{ kJ} = -482 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, este valor corresponde a la entalpía de formación de dos moles de agua; por tanto, para la formación de un mol de agua:

$$\Delta H_f^\circ = -241 \text{ kJ/mol}$$

Suponiendo un comportamiento ideal del hidrógeno, se calcula el número de moles contenidos en 150 m³ a 200 atm y temperatura de 10 °C. Para ello previamente se expresan los 150 m³ en litros, y la temperatura, en kelvin:

$$150 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ L}; T = 273 + 10 = 283 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} n &= \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{200 \text{ atm} \cdot 1,5 \cdot 10^5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 283 \text{ K}} \rightarrow \\ &\rightarrow n = 1,3 \cdot 10^6 \text{ moles de hidrógeno} \end{aligned}$$

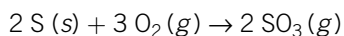
A partir de la energía liberada por cada mol de agua formada (241 kJ/mol) se obtiene la cantidad total de energía desprendida:

$$Q = -241 \text{ kJ/mol} \cdot 1,3 \cdot 10^6 \text{ mol} = -3,13 \cdot 10^8 \text{ kJ}$$

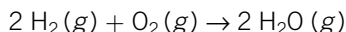
12. Explica si los procesos siguientes representan un aumento o una disminución de la entropía del sistema.

- a) Formación de trióxido de azufre a partir de sus elementos.**
b) Formación de cristales de sulfato de cobre (II).

a) En la formación de trióxido de azufre se produce un aumento de entropía debido a la desorganización de la estructura cristalina del azufre y a que el número de moléculas en estado gaseoso disminuye, según la reacción:



- b) En la fusión del agua se produce un aumento del desorden del sistema y de la entropía. Las moléculas en el estado sólido están más ordenadas que cuando se encuentran en estado líquido.
- c) En la combustión del hidrógeno se produce una mayor organización del sistema; el número de moléculas en estado gaseoso disminuye, pasando de 3 moléculas gaseosas a solo dos moléculas gaseosas, por lo que la entropía disminuye:



- d) En la formación del sulfato de cobre se forma una estructura cristalina ordenada con disminución de la entropía del sistema.

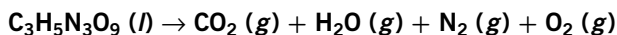
13. Comenta la veracidad de la frase: «Es imposible realizar una transformación que vaya acompañada de disminución de entropía».

Falsa, ya que entonces sería imposible, por ejemplo, enfriar un cuerpo, ordenar un sistema, construir una casa, etc. Lo que sucede es que dicha transformación no puede realizarse jamás de forma espontánea, sino que ha de ser provocada, es decir, producida por un agente exterior que, al realizarla, aumenta de entropía en una proporción superior a la disminución de dicha magnitud en la transformación considerada. En dicha transformación la entropía del sistema puede disminuir, pero la entropía total del universo crece, como exige el segundo principio de la termodinámica.

14. Explica termodinámicamente la expresión: «El universo tiende hacia el caos».

Según el segundo principio de la termodinámica, en toda transformación espontánea la entropía aumenta (el desorden del sistema). En el caso del universo todas las transformaciones naturales son espontáneas, y por tanto, la entropía, es decir, el desorden, tiende hacia un máximo.

15. Sabiendo que el proceso de explosión de la nitroglicerina sigue la siguiente ecuación (sin ajustar):

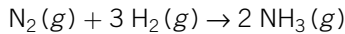


¿Tendrá alguna relación la potencia de la explosión con la variación de entropía de la reacción?

En la explosión de la nitroglicerina se produce un gran aumento de entropía al pasar de un mol de reactivo en estado líquido a cuatro moles de productos gaseosos. La rápida liberación de estos gases y del calor origina una onda expansiva de gran energía, responsable de la potencia destructora del explosivo.

16. Predice cómo será la variación de entropía para la reacción de formación del NH₃ y calcula luego su valor numérico a partir de los datos de la tabla.

En la síntesis de amoníaco se produce una reorganización de moléculas; de cuatro moléculas gaseosas se pasa a solo dos moléculas en estado gaseoso, originándose una disminución de entropía al disminuir el desorden molecular.



$$\Delta S_r^\circ = (n \text{ NH}_3 \cdot S^\circ \text{ NH}_3) - (n \text{ N}_2 \cdot S^\circ \text{ N}_2 + n \text{ H}_2 \cdot S^\circ \text{ H}_2)$$

$$\Delta S_r^\circ = (2 \text{ mol} \cdot 192,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - \\ - (1 \text{ mol} \cdot 191,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \text{ mol} \cdot 130,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Para la formación de dos moles de amoníaco:

$$\Delta S_r^\circ = -198,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Y para la formación de un mol de amoníaco:

$$\Delta S_r^\circ = -99,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17. Utilizando los datos de la tabla de entropías molares de formación en condiciones estándar, calcula la variación de entropía para la reacción:



Tenemos:



$$\Delta S_r^\circ = (n \text{ CO}_2 \cdot S^\circ \text{ CO}_2 + n \text{ CaO} \cdot S^\circ \text{ CaO}) - (n \text{ CaCO}_3 \cdot S^\circ \text{ CaCO}_3)$$

$$\Delta S_r^\circ = (1 \text{ mol} \cdot 213,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \cdot 39,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - \\ - (1 \text{ mol} \cdot 92,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \rightarrow \\ \rightarrow \Delta S_r^\circ = 160,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

18. Una reacción es espontánea a 800 °C, pero es no espontánea a 25 °C. Indica razonadamente qué signo (+ o -) tendrán ΔH y ΔS de dicha reacción.

(Castilla-La Mancha, 2007)

Cuando la temperatura es de 800 °C (1073 K), la reacción es espontánea:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \rightarrow \Delta H - 1073 \text{ K} \cdot \Delta S < 0$$

Al disminuir la temperatura hasta 25 °C (298 K), la reacción no es espontánea:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0 \rightarrow \Delta H - 298 \text{ K} \cdot \Delta S > 0$$

Ambas igualdades solo se cumplen para valores positivos de la entalpía y de la entropía: $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$.

Es decir, cuando la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y la variación de entropía es positiva ($\Delta S > 0$). A temperaturas elevadas, como 800°C , el producto $T \cdot \Delta S$ puede ser mayor que la entalpía (ΔH); en estas condiciones, la variación de energía libre es negativa, y el proceso, espontáneo. En las mismas condiciones, pero a bajas temperaturas, como a 25°C , el producto $T \cdot \Delta S$ podría ser menor que la entalpía; de esta forma la variación de energía libre es positiva y el proceso no es espontáneo.

19.

Para una reacción química $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$.

a) Calcule el intervalo de temperatura en el que la reacción es espontánea si: $\Delta H = -70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

b) Calcule la temperatura a la que se alcanza el equilibrio si $\Delta H = 70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

c) ¿Qué significan en los apartados anteriores los signos de ΔH y ΔS ?

(R. Murcia, 2006)

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que la energía libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) sea menor que cero ($\Delta G < 0$). Por tanto, también debe cumplirse que:

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

Al sustituir los datos conocidos de entalpía y entropía se obtiene la temperatura a la que el proceso se produce de forma espontánea:

$$-7 \cdot 10^4 \text{ J} - T \cdot (-140 \text{ J/K}) < 0 \rightarrow T < 500 \text{ K}$$

De donde se deduce que para valores de $T < 500 \text{ K}$ la energía libre es negativa y la reacción se produce de forma espontánea. Por encima de esa temperatura la reacción no sería espontánea. A la temperatura de 500 K el sistema se encuentra en equilibrio.

b) Un proceso en que se produce una absorción de energía (reacción endotérmica: $\Delta H > 0$) y una disminución en la entropía (disminuye el desorden: $\Delta S < 0$) no se produce de forma espontánea a ninguna temperatura ($\Delta G > 0$) y, como conclusión, no se llega a alcanzar el equilibrio.

c) En el primer apartado, el valor negativo de la variación de entalpía significa que la energía sale del sistema, se desprende energía y la reacción es de tipo exotérmico. El valor negativo de la variación de entropía significa que se produce un aumento en el orden del sistema. De manera que el factor entálpico favorece la espontaneidad, pero el factor entrópico se opone.

En el segundo apartado, el signo positivo de la variación de entalpía quiere decir que el proceso se produce con absorción de calor del entorno y es de tipo endotérmico. El valor negativo de la variación de entropía significa que no aumenta el desorden. En este caso, tanto la variación de entalpía como la de entropía se oponen a la espontaneidad del proceso.

20. Las reacciones químicas siempre son espontáneas si: (Elige la correcta).

- a) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.
- b) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.
- c) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.
- d) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.

(Cataluña, 2007)

- a) Falso. En dichas condiciones no es espontánea a ninguna temperatura; solo será espontánea la reacción química inversa.
- b) Falso. La reacción es espontánea solo a temperaturas altas en que se cumpla que:

$$|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|; \text{ de esta forma } \Delta G < 0$$

- c) Verdadero. La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- d) Falso. La reacción solo es espontánea a temperaturas bajas en que se cumpla que:

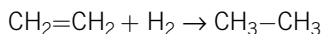
$$|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|; \text{ de manera que } \Delta G < 0$$

21. Para la reacción: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$

($\Delta H^\circ = -137 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -121 \text{ J/mol K}$), comente su espontaneidad a $25,0^\circ\text{C}$, $859,2^\circ\text{C}$ y a $1000,0^\circ\text{C}$. Sugiera qué temperatura sería más adecuada para la obtención de etano.

(C. F. Navarra, 2007)

Reacción de hidrogenación del eteno:



Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que la energía libre ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$) sea menor que cero. Sustituyendo los datos, debe cumplirse que:

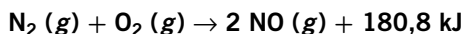
$$-137,00 \text{ J} - T \cdot (-121 \text{ J/K}) < 0$$

De dicha expresión se deduce que para valores de $T < 1132,2 \text{ K}$ ($859,2^\circ\text{C}$), la energía libre es negativa, y el proceso, espontáneo. Por encima de $859,2^\circ\text{C}$ la reacción no será espontánea.

Como conclusión: a la temperatura de 25°C la reacción es espontánea; a $859,2^\circ\text{C}$ el sistema se encuentra en equilibrio; y a 1000°C la reacción no se produce espontáneamente.

Desde el punto de vista termodinámico, para la obtención del etano la temperatura adecuada sería la de 25°C .

22. Determinar a qué temperatura es espontánea la reacción:



Datos: $S^\circ (\text{NO}) = 0,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ (\text{O}_2) = 0,20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ (\text{N}_2) = 0,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Extremadura, 2005)

La reacción tendrá lugar de forma espontánea cuando la energía libre de Gibbs sea menor que cero: $\Delta G^\circ < 0$, lo que significa que el proceso será espontáneo cuando $\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$. Despejando la temperatura se obtienen los valores en que la reacción se producirá espontáneamente:

$$T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

Como el valor de la entalpía es conocido 180,8 kJ (proceso endotérmico), necesitamos calcular previamente la variación de la entropía de la reacción:

$$\begin{aligned} \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) &\rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + 180,8 \text{ kJ} \\ \Delta S_r^\circ &= (n \text{ NO} \cdot S^\circ \text{ NO}) - (n \text{ N}_2 \cdot S^\circ \text{ N}_2 + n \text{ O}_2 \cdot S^\circ \text{ O}_2) \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta S_r^\circ = (2 \text{ mol} \cdot 210 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - \\ &- (1 \text{ mol} \cdot 190 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \cdot 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta S_r^\circ = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Sustituyendo los valores de la entalpía y de la entropía de la reacción:

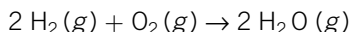
$$T > \frac{108\,800 \text{ J}}{30 \text{ J/K}} \rightarrow T > 3627 \text{ K}$$

resulta que a temperaturas superiores a 3627 K el proceso sucede de forma espontánea.

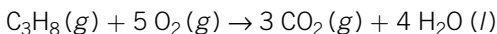
- 23. Escribe las reacciones de combustión de los siguientes combustibles: hidrógeno, propano y metano. Indica razonadamente cuál de ellos desprende mayor cantidad de calor por gramo quemado y cuál es el que menos contamina.**

$$\Delta H_{\text{comb}}: \text{H}_2(\text{g}) = -286 \text{ kJ/mol}, \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = -2220 \text{ kJ/mol}, \text{CH}_4(\text{g}) = -890 \text{ kJ/mol}$$

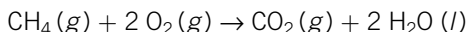
- 1) Combustión del hidrógeno:



- 2) Combustión del propano:



- 3) Combustión del metano:



Calor de combustión liberado por cada gramo de cada combustible quemado:

- $Q_1 = -286 \text{ kJ}/2 \text{ g} = -143 \text{ kJ/g}$ de hidrógeno.
- $Q_2 = -2220 \text{ kJ}/44 \text{ g} = -50,5 \text{ kJ/g}$ de propano.
- $Q_3 = -890 \text{ kJ}/16 \text{ g} = -55,6 \text{ kJ/g}$ de metano.

Es decir, el que más calor proporciona por gramo es el hidrógeno, siendo a la vez el que menos contamina, porque no libera dióxido de carbono a la atmósfera, gas responsable del efecto invernadero.

24. Las entalpías de combustión del propano y el butano, a 25 °C y 1 atm, son -2220 kJ/mol y -2658 kJ/mol , respectivamente.

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

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

(Aragón, 2008)

a) Calor de combustión al quemar 10 g de propano y 10 g de butano:

- Para el C_3H_8 :

$$Q_1 = \frac{2220 \text{ kJ}}{44 \text{ g}} \cdot 10 \text{ g} = 504,5 \text{ kJ}$$

- Para el C_4H_{10} :

$$Q_2 = \frac{2658 \text{ kJ}}{58 \text{ g}} \cdot 10 \text{ g} = 458,3 \text{ kJ/g}$$

- Por tanto:

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 = 504,5 \text{ kJ} - 458,3 \text{ kJ} = 46,2 \text{ kJ}$$

El propano libera más cantidad de calor, siendo la diferencia de energía calorífica de 46,2 kJ.

b) A partir de la ecuación general de los gases ideales se obtienen los moles de gas contenidos en los 10 litros a 25 °C y 1 atm:

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

$$\rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,41 \text{ mol}$$

Calor de combustión para 0,41 mol de combustible.

- Para el C_3H_8 :

$$Q_1 = 2220 \text{ kJ/mol} \cdot 0,41 \text{ mol} = 910,2 \text{ kJ}$$

- Para el C_4H_{10} :

$$Q_2 = 2658 \text{ kJ/mol} \cdot 0,41 \text{ mol} = 1089,8 \text{ kJ}$$

- Por tanto:

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = 1089,8 \text{ kJ} - 910,2 \text{ kJ} = 179,6 \text{ kJ}$$

El butano libera más cantidad de calor. La diferencia de calor entre ambos es de 179,6 kJ.

25. Indica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Un sistema aislado es aquel que no puede intercambiar materia con el entorno, pero sí energía.

b) La densidad es una propiedad intensiva de un sistema.

c) El trabajo es una función de estado.

d) En determinadas condiciones, el calor es una función de estado.

- a) Falso. El sistema aislado no intercambia ni materia ni energía.
 b) Verdadero. La densidad no depende de la masa del sistema.
 c) Falso. El trabajo depende del camino seguido en una transformación.
 d) Verdadero. Por ejemplo, el calor a presión constante (entalpía de reacción).

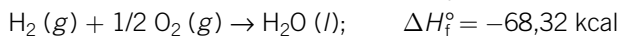
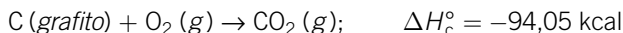
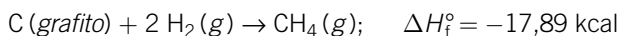
26. A partir de los siguientes datos termoquímicos: calor de formación del metano (g) partiendo del carbono (grafito), $-17,89$; calor de combustión del carbono (grafito), $-94,05$; calor de formación del agua (l), $-68,32$, todos ellos expresados en kcal/mol y a 298 K . Calcule:

a) El calor de combustión del metano.

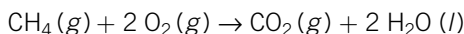
b) Cuántos gramos de metano harían falta para calentar 30 litros de agua de densidad 1 g/cm^3 desde la temperatura de $15\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$. Para ello considere que la caloría es el calor necesario para elevar un grado a un gramo de agua en el intervalo del problema.

(Castilla y León, 2005)

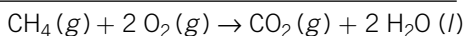
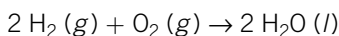
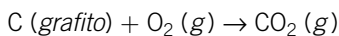
Reacciones químicas y datos termodinámicos:



La reacción de combustión del metano:



se puede obtener a partir de la inversa de la primera ecuación, de la segunda ecuación y de la tercera ecuación multiplicada por dos. Sumando algebraicamente estas reacciones y simplificando se obtiene la ecuación buscada y el calor que acompaña al proceso:



Por tanto:

$$\Delta H_f = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2 \cdot \Delta H_3 = \\ = 17,89\text{ kcal} - 94,05\text{ kcal} + 2 \cdot (-68,32\text{ kcal}) = -212,8\text{ kcal/mol}$$

A partir de la equivalencia $1\text{ cal} = 4,18\text{ J}$ se obtiene el resultado en kJ:

$$Q = -212,8\text{ kcal} \cdot \frac{4,18\text{ kJ}}{1\text{ kcal}} = -889,5\text{ kJ}$$

Como un litro de agua equivale a un kilogramo, la masa contenida en 30 L es de 30 kg.

Conocido el calor específico del agua se puede calcular la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura $65\text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 3 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \cdot 65 \text{ K} = 8151 \text{ kJ}$$

De esta forma se obtienen los moles y los gramos de metano necesarios:

$$Q = n \cdot \Delta H_c^\circ \rightarrow n = \frac{8151 \text{ kJ}}{889,5 \text{ kJ/mol}} = 9,2 \text{ mol CH}_4$$

$$9,2 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{16 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} = 146,6 \text{ g CH}_4$$

27. En termodinámica (selecciona la respuesta válida).

- a) El calor absorbido por el sistema siempre es negativo.
- b) El trabajo de expansión de un gas siempre es negativo.
- c) La variación de entalpía coincide con el calor intercambiado a volumen constante.
- d) La variación de energía interna coincide con el calor intercambiado a presión constante.

(Cataluña, 2007)

- a) Falso. El calor absorbido se considera positivo.
- b) Verdadero. $W = -P \cdot \Delta V$; en una expansión, $\Delta V > 0$. Por tanto, el trabajo es negativo.
- c) Falso. La variación de entalpía coincide con el calor intercambiado a presión constante.
- d) Falso. La variación de energía interna es igual al calor intercambiado a volumen constante.

28. Razona la veracidad o falsedad de las afirmaciones:

- a) Para las transformaciones en que intervienen gases, siempre se cumple que $\Delta H > \Delta U$.
- b) En una transformación adiabática se cumple que $\Delta U = -W$.
- c) En un proceso endotérmico se cumple que $\Delta H > 0$.
- d) En un proceso en que el estado final es el mismo que el inicial se cumple que $\Delta H = 0$.
 - a) Falso. La variación de la entalpía puede ser mayor, menor o igual a la variación de energía interna, ya que $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$.
 - b) Falso. En un proceso adiabático se cumple que $Q = 0$ y, por tanto, $\Delta U = W$.
 - c) Verdadero. En los procesos endotérmicos la variación de entalpía es mayor que cero.
 - d) Verdadero. La entalpía es una función de estado y solo depende del estado final e inicial. En un proceso cíclico ambos estados son iguales; por tanto, $\Delta H = 0$.

29. Calcular la variación de energía interna para la reacción de combustión del benceno, $C_6H_6(l)$, si el proceso se realiza a la presión de 1 atm y 25 °C de temperatura.

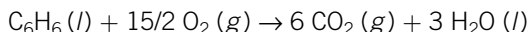
Datos: ΔH_f° (kJ/mol): dióxido de carbono: -393 ; ΔH_f° agua (l): -286 ; ΔH_f° benceno: 49 .

(Extremadura, 2006)

Para obtener la variación de energía interna debemos calcular antes la variación de entalpía:

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

Ecuación de combustión del benceno:



A partir de las entalpías de formación de productos y reactivos se calcula la variación de entalpía del proceso:

$$\Delta H^\circ = (\sum n^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

Sustituyendo las entalpías de formación en la ecuación, y recordando que la entalpía de formación para el oxígeno es cero, se obtiene que:

$$\Delta H^\circ = [6 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ CO_2(g) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ H_2O(l)] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ C_6H_6(l)] \rightarrow \Delta H^\circ = -3265 \text{ kJ}$$

La variación de la energía interna se obtiene sustituyendo el resultado obtenido y los valores:

$$R = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}; T = 298 \text{ K}; \Delta n = (6 - 7,5) \text{ mol} = -1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = -3265000 \text{ J} - 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K} \cdot (-1,5 \text{ mol}) \rightarrow \Delta U = -3261,3 \text{ kJ}$$

30. a) Enunciar la ley de Hess. ¿Qué aplicación tiene esta ley?
 b) Decir que una reacción A es más exotérmica que otra B, ¿significa que las entalpías de formación de los productos finales son en el caso A más negativas que en el B? Razonar la respuesta.

(Extremadura, 2006)

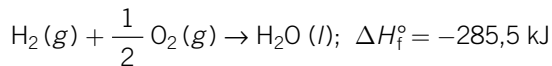
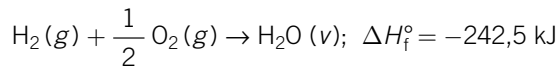
- a) La ley de Hess afirma que la variación de calor de una reacción química depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, siendo independiente de los estados intermedios por los que ha transcurrido. Esta ley permite tratar las ecuaciones termoquímicas como ecuaciones algebraicas, siendo un procedimiento útil para calcular los calores de reacción cuando una reacción no se puede realizar directamente en condiciones experimentales sencillas.
- b) No necesariamente. La entalpía de reacción se obtiene a partir de la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y las de los reactivos, multiplicadas por el número de moles que indica la estequiometría de la reacción ajustada,

ya que depende de la cantidad de materia. Por tanto, no solo depende de las entalpías de formación de los productos, sino que también deben tenerse en cuenta las entalpías de formación de los reactivos y el número de moles de cada sustancia que interviene en la reacción.

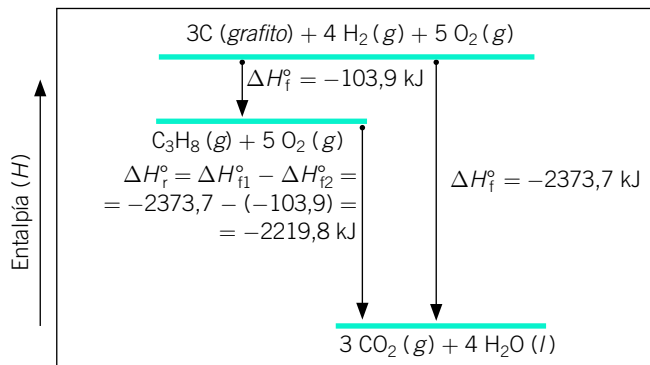
31. **Tenemos dos datos de la entalpía estándar de formación del agua a una temperatura dada: A) = -285,5 kJ/mol. B) = -242,5 kJ/mol. Razonadamente, ¿qué valor asignaría a la entalpía de formación del agua en estado vapor y cuál a la entalpía del agua en estado líquido?**

(Cantabria, 2006)

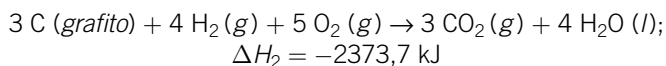
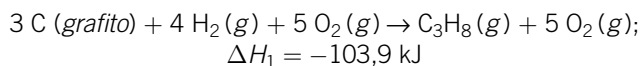
En el proceso de formación de la molécula de agua se produce una cierta cantidad de energía. Una parte de esta energía permanece en las moléculas de agua, en forma de agitación molecular. En estado de vapor, el grado de agitación de las moléculas es máximo; en estado líquido, tiene un valor intermedio; y en estado sólido, un valor mínimo. Consecuentemente, la energía que se libera por la reacción en forma de calor será menor cuando se forma agua en estado de vapor que cuando se forma agua líquida.



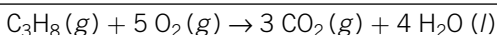
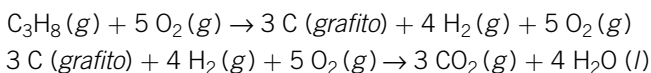
32. **Deduce la entalpía de combustión del propano.**



Reacciones químicas representadas en el diagrama de entalpía:

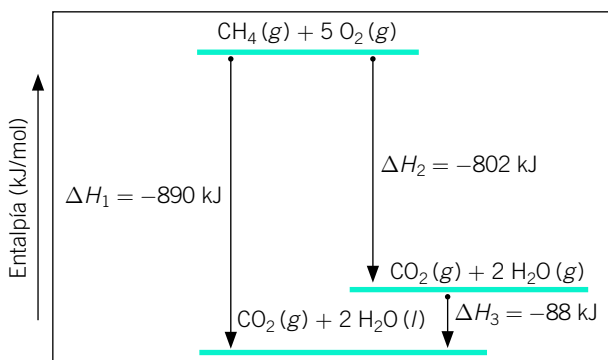


Aplicando la ley de Hess se obtiene la reacción de combustión del propano. Para ello se cambia de sentido a la primera reacción y la sumamos a la segunda:

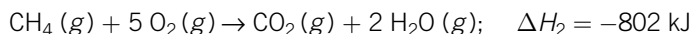
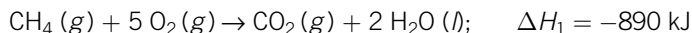


$$\Delta H_r = \Delta H_2 - (-\Delta H_1) = -2373,7 \text{ kJ} - (-103,9 \text{ kJ}) = -2219,8 \text{ kJ}$$

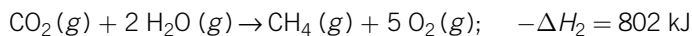
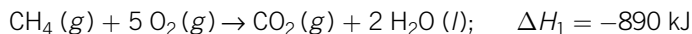
- 33. Escribe las ecuaciones termoquímicas representadas en la figura y deduce la variación de entalpía para la transformación: $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$.**



Reacciones químicas del diagrama entálpico:



La reacción de condensación se obtiene sumando la primera ecuación a la inversa de la segunda:



Como el valor de la entalpía de la reacción va referido a dos moles de vapor de agua, dividiendo dicho valor entre dos se obtiene la variación de entalpía de la reacción:



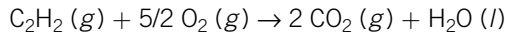
- 34. La combustión del acetileno, $\text{C}_2\text{H}_2(g)$, produce dióxido de carbono y agua:**
- Escribe la ecuación química correspondiente al proceso.
 - Calcula el calor molar de combustión del acetileno y el calor producido al quemar 1,00 kg de acetileno.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): dióxido de carbono: $-393,5$;

ΔH_f° del agua (g): $-241,8$; ΔH_f° del acetileno: $223,75$.

(Galicia, 2006)

Ecuación química de la combustión del acetileno:



a) El calor molar de combustión a presión constante se denomina entalpía molar de combustión, y se obtiene a partir de las entalpías de reactivos y productos:

$$\Delta H^\circ = (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

$$\Delta H^\circ = [2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l})] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})]$$

Sustituyendo las entalpías de formación de las sustancias que intervienen se obtiene:

$$\Delta H^\circ = -1252,6 \text{ kJ/mol}$$

El signo negativo indica que la reacción se produce con desprendimiento de energía en forma de calor (exotérmica), al igual que en toda combustión.

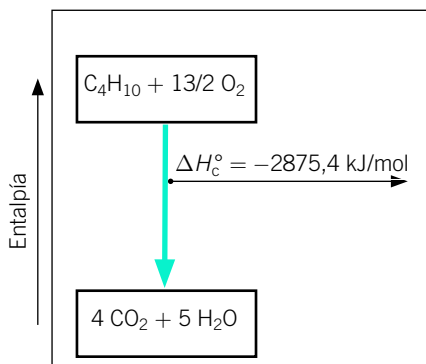
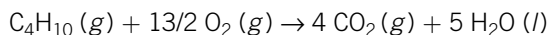
b) Como la masa molecular del acetileno es de 26 g/mol, el calor que se desprende al quemar 1 kg de acetileno se obtiene de las siguientes relaciones:

$$Q = -1252,6 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{26 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -48 177 \text{ kJ/kg}$$

35. Escribe ajustada la reacción de combustión del butano y dibuja el diagrama entálpico. Calcula el calor desprendido en la combustión de una bombona que contiene 3 kg de butano.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $\text{CO}_2(\text{g}) = 393,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,5$; $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) = -126,1$.

Ecuación de combustión del butano:



$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= (5 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} + 4 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2) - (\Delta H_f^\circ \text{C}_4\text{H}_{10}) = \\ &= (-285,5 \text{ kJ/mol} \cdot 5 \text{ mol} - 393,5 \text{ kJ/mol} \cdot 4 \text{ mol}) - \\ &\quad - (-126,1 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol}) \rightarrow \Delta H_c^\circ = -2875,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

En 3 kg de butano se encuentran 51,7 mol de butano:

$$\frac{3000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g/mol}} = 51,7 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}$$

Por tanto, en la combustión de dichos moles se desprenderán:

$$Q = 51,7 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot (-2875,4 \text{ kJ/mol}) = -148\,727,6 \text{ kJ}$$

- 36. Calcular el incremento de entalpía en condiciones estándar en la reacción de formación del metano (gas) a partir de los siguientes datos:**

ΔH_f° dióxido de carbono = $-393,5 \text{ kJ/mol}$,

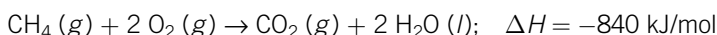
ΔH_f° agua (l) = $-285,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ metano = -840 kJ/mol .

Escriba todas las reacciones para las que se aportan datos.

En todos los casos considérese el agua en estado líquido.

(Cantabria, 2007)

Ecuación de combustión del metano:



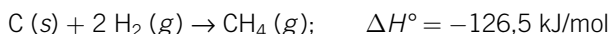
Conocida la entalpía de combustión del metano se puede calcular su entalpía de formación a partir de la ecuación:

$$\Delta H^\circ = (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

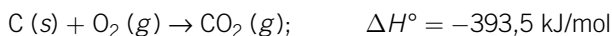
Sustituyendo los datos de las entalpías de formación conocidas y despejando la entalpía de formación del metano, se tiene:

$$\begin{aligned} -840 \text{ kJ} &= [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (g) + 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (l)] - \\ &- [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CH}_4 (g)] \rightarrow \Delta H_f^\circ \text{CH}_4 (g) = -126,5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

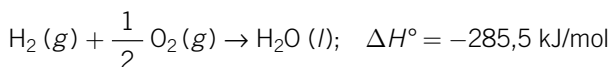
Ecuación termoquímica de formación del metano:



Ecuación de formación del dióxido de carbono:



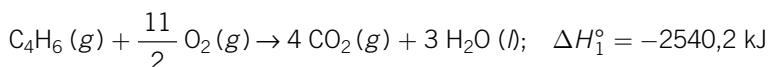
Ecuación de formación del agua:



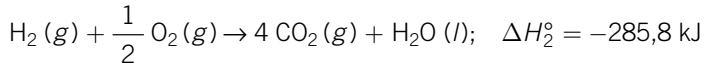
- 37. Los calores de combustión del 1,3-butadieno, butano e hidrógeno son $-2540,2$; $-2877,6$ y $-285,8 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. Utilice estos datos para calcular el calor de hidrogenación del 1,3-butadieno.**

(La Rioja, 2005)

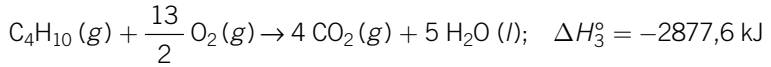
Ecuación de combustión del butadieno:



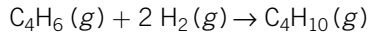
Ecuación de combustión del hidrógeno:



Ecuación de combustión del butano:



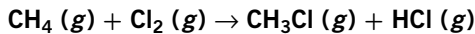
El calor a presión constante o entalpía de la reacción de hidrogenación del butadieno:



se puede calcular a partir de la ley de Hess, sumando la primera ecuación a la segunda multiplicada por dos y a la inversa de la tercera ecuación.

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \Delta H_1 + 2 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3 \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H_r &= -2540,2 \text{ kJ} + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-2877,6 \text{ kJ}) = -234,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

38. Dada la reacción:



Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando:

a) Las entalpías de enlace.

b) Las entalpías de formación estándar (tablas).

Datos: entalpías de enlace en kJ/mol: (C–H) = 414; (Cl–Cl) = 243; (C–Cl) = 339; (H–Cl) = 432.

(Andalucía, 2007)

- a) Teniendo en cuenta que para la ruptura de enlaces hay que suministrar energía, mientras que al formarse nuevos enlaces se desprende energía, se deduce que la entalpía de la reacción se puede calcular a partir de las energías de enlace:

$$\Delta H^\circ = \Sigma (\text{Enlaces rotos}) - \Sigma (\text{Enlaces formados})$$

A partir de la ecuación ajustada se observan las siguientes roturas de enlaces en las moléculas de los reactivos y formación de nuevos enlaces en las moléculas de los productos:

- Enlaces que se rompen de los reactivos: 1 enlace C–H y un enlace Cl–Cl.
- Enlaces que se forman de los productos: 1 enlace C–Cl y un enlace H–Cl.

Sustituyendo el valor de la energía correspondiente a los enlaces indicados, resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E(\text{C–H}) + E(\text{Cl–Cl})] - [E(\text{C–Cl}) + E(\text{H–Cl})] \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H^\circ &= (414 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ}) - (339 \text{ kJ} + 432 \text{ kJ}) = -114 \text{ kJ} \end{aligned}$$

El signo negativo indica que por cada mol de metano que reacciona se desprenden 114 kJ de energía.

- b) Para calcular la entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación partimos de la expresión:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Sigma (n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - \Sigma (n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ \text{ HCl} (g) + \Delta H_f^\circ \text{ CH}_3\text{Cl} (g)] - \\ &\quad - [\Delta H_f^\circ \text{ CH}_4 (g) + \Delta H_f^\circ \text{ Cl}_2 (g)]\end{aligned}$$

El valor de la entalpía de la reacción se obtiene sustituyendo las entalpías de formación estándar tomadas de las tablas y teniendo en cuenta que la entalpía de los elementos químicos en su forma más estable y en condiciones estándar se considera cero, como es el caso del $\text{Cl}_2 (g)$:

$$\Delta H^\circ = [-92,3 \text{ kJ} + (-82 \text{ kJ})] - [-74,9 \text{ kJ} + 0] = -99,4 \text{ kJ}$$

Observa que el resultado obtenido por ambos métodos no es el mismo. Esto es debido a que el cálculo a partir de las energías de enlace es aproximado, ya que hay que tener en cuenta que los datos que se indican en las tablas son de valores medios de energías de enlace.

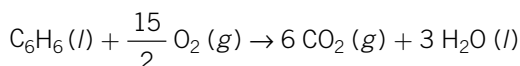
39.

Los valores de las entalpías estándar de combustión del C (s) y del benceno (l) son, respectivamente, $-393,7 \text{ kJ/mol}$ y -3267 kJ/mol , y el valor de la entalpía estándar de formación para el agua líquida es $-285,9 \text{ kJ/mol}$.

- a) **Calcula la entalpía de formación del benceno (l).**
 b) **¿Cuántos kJ se desprenderán o absorberán en la combustión de 0,5 kg de benceno?**

(Islas Baleares, 2005)

- a) Ecuación de combustión del benceno:



Conocida la entalpía estándar de combustión del benceno, se puede calcular su entalpía de formación a partir de la ecuación:
 $\Delta H_c^\circ = (\Sigma n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\Sigma n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$
 Sustituyendo el valor de la entalpía de combustión y las entalpías de formación en la ecuación, y teniendo en cuenta que la entalpía de formación para el oxígeno es cero y que la entalpía de formación del dióxido de carbono tiene el mismo valor que su entalpía de combustión, se obtiene el resultado de la entalpía de combustión para el benceno.

$$\begin{aligned}-3267 \text{ kJ} &= [6 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 (g) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} (l)] - \\ &- [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ C}_6\text{H}_6 (l)] \rightarrow \Delta H_f^\circ \text{ C}_6\text{H}_6 (l) = 47,1 \text{ kJ}\end{aligned}$$

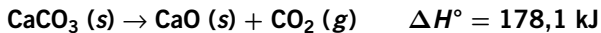
El signo positivo indica que la formación del benceno es un proceso endotérmico, que tiene lugar con absorción de energía térmica.

- b) El calor que se desprende en la combustión de un mol de benceno es de -3267 kJ. Teniendo en cuenta que la masa molecular del benceno es de 78 g/mol, se obtiene que la energía desprendida en la combustión de 500 g de benceno es de $20\,942$ kJ.

$$Q = -3267 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol benceno}}{78 \text{ g benceno}} \cdot 500 \text{ g} = -20\,942 \text{ kJ}$$

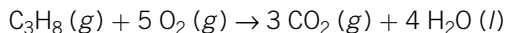
40. Las entalpías de formación estándar del CO_2 , H_2O y C_3H_8 son, respectivamente, $-393,5$ kJ/mol; $-285,8$ kJ/mol y $-103,852$ kJ/mol.

- a) Escriba la reacción de combustión del propano.
 b) Calcule la entalpía estándar de combustión del propano.
 c) Determine la masa de gas necesaria para obtener 1000 kg de óxido de calcio por descomposición térmica del carbonato de calcio, si:



(R. Murcia, 2006)

- a) Ecuación de combustión del propano:



- b) La entalpía de combustión del propano se calcula a partir de los datos de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en la reacción en condiciones estándar, teniendo en cuenta que la entalpía de formación del gas oxígeno es cero:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - \\ &- (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) \rightarrow \Delta H^\circ = [3 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (g) + \\ &+ 4 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (l)] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{C}_3\text{H}_8 (g)] \end{aligned}$$

Sustituyendo las entalpías de formación en la ecuación resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 4 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol})] - \\ &- [1 \text{ mol} \cdot (-103,852 \text{ kJ/mol})] \rightarrow \Delta H^\circ = -2111,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

El valor negativo de la entalpía indica que es un proceso exotérmico que tiene lugar con desprendimiento de energía en forma de calor.

- c) En la descomposición de 1 mol de carbonato de calcio se absorben $178,1$ kJ. Teniendo en cuenta que su masa molecular es de 100 g/mol, se obtiene que por cada gramo de carbonato de calcio se necesita un calor de $1,781$ kJ, de manera que en la de 10^6 g de carbonato se necesita aportar una energía de $1,781 \cdot 10^6$ kJ.

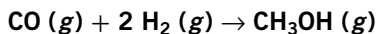
Como en la combustión de un mol de propano se desprenden $2111,9$ kJ, para obtener $1,781 \cdot 10^6$ kJ harán falta $843,3$ mol:

$$\begin{aligned} 1,781 \cdot 10^6 \text{ kJ} &= n.^\circ \text{ moles} \cdot 2111,9 \text{ kJ/mol} \rightarrow \\ &\rightarrow n.^\circ \text{ moles de propano} = 843,3 \text{ mol} \end{aligned}$$

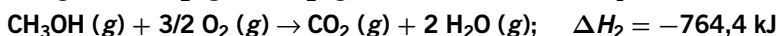
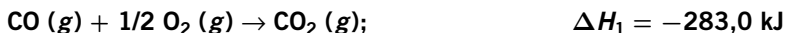
Moles que expresados en masa equivalen a:

$$843,3 \text{ mol propano} \cdot \frac{44 \text{ g propano}}{1 \text{ mol propano}} = 37\,106 \text{ g} = 37,106 \text{ kg de propano}$$

41. El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción:



Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



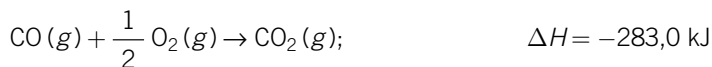
Calcular:

- a) El cambio de entalpía para la reacción de síntesis industrial de metanol, indicando si la reacción es exotérmica o endotérmica.
 b) Calcula la energía calorífica implicada en la síntesis de 1 kg de metanol, indicando si es calor absorbido o desprendido en la reacción.

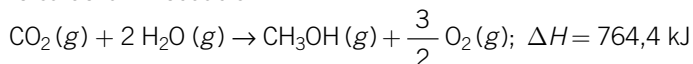
(P. Asturias, 2007)

- a) Aplicando la ley de Hess podemos obtener la síntesis del metanol por combinación lineal de las ecuaciones que aparecen en los datos. Para ello se multiplica la tercera ecuación por dos, se cambia de sentido la segunda ecuación y se suma el resultado así obtenido con la primera ecuación.

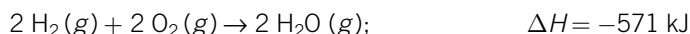
1.ª ecuación:



Inversa de la 2.ª ecuación:



3.ª ecuación multiplicada por dos:



Suma de las ecuaciones: $\text{CO} (g) + 2 \text{H}_2 (g) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (g)$

Por tanto:

$$\Delta H = -283,0 \text{ kJ} + 764,4 \text{ kJ} - 571 \text{ kJ} = -89,6 \text{ kJ}$$

El signo del resultado indica que es un proceso exotérmico en el que se desprende energía térmica.

- b) En la síntesis de un mol de metanol se desprenden 89,6 kJ. Como la masa molecular del etanol es de 32 g, se tiene que por cada gramo de etanol se liberan 2,8 kJ.

$$89,6 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol metanol}}{32 \text{ g metanol}} = 2,8 \text{ kJ/g}$$

Y en la formación de 1000 g se desprenderá una energía calorífica de 2800 kJ:

$$Q = -2,8 \text{ kJ/g} \cdot 1000 \text{ g} = -2800 \text{ kJ}$$

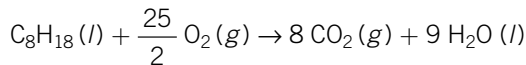
42. El octano, C_8H_{18} (*l*), es un hidrocarburo líquido de densidad $0,79 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ y el componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta las entalpías de formación estándar que se dan al final del enunciado, calcule:

- La entalpía molar de combustión del octano (c.s.).
- Si 1 L de octano cuesta 0,87 euros, ¿cuál será el coste de combustible necesario para producir 10^6 J de energía en forma de calor?
- ¿Cuál será el volumen de octano que debe quemarse para fundir 1 kg de hielo si la entalpía de fusión del hielo es $6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$?

Datos: ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): C_8H_{18} (*l*) = $-249,9$; CO_2 (*g*) = $-395,5$; H_2O (*l*) = $-285,8$.

(C. Valenciana, 2007)

a) Reacción de combustión del octano:



$$\Delta H = (8 \text{ mol} \cdot [-393,5 \text{ kJ/mol}] + 9 \text{ mol} \cdot [-285,8 \text{ kJ/mol}]) - [1 \text{ mol} \cdot (-249,9 \text{ kJ/mol})] \rightarrow \Delta H = -5470,3 \text{ kJ/mol}$$

b) Moles de octano necesarios para originar 10^6 J de energía calorífica:

$$n = 10^6 \cancel{\text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{5470300 \cancel{\text{ J}}} = 0,183 \text{ mol } C_8H_{18}$$

Masa de octano:

$$m = 0,183 \cancel{\text{ mol octano}} \cdot \frac{114 \text{ g } C_8H_{18}}{1 \cancel{\text{ mol } C_8H_{18}}} = 20,86 \text{ g } C_8H_{18}$$

Volumen de octano:

$$V = 20,86 \cancel{\text{ g octano}} \cdot \frac{1 \text{ L } C_8H_{18}}{790 \cancel{\text{ g } C_8H_{18}}} = 0,026 \text{ L } C_8H_{18}$$

Coste en euros del octano:

$$0,026 \cancel{\text{ L octano}} \cdot \frac{0,87 \text{ €}}{1 \cancel{\text{ L } C_8H_{18}}} = 0,02 \text{ euros}$$

c) Moles de agua contenidos en 1 kg de hielo:

$$n = 1000 \cancel{\text{ g } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \cancel{\text{ g } H_2O}} = 55,6 \text{ mol } H_2O$$

Energía calorífica necesaria para fundir 1 kg de hielo:

$$Q = n \cdot L_f = 55,6 \cancel{\text{ mol } H_2O} \cdot \frac{6,01 \text{ kJ}}{1 \cancel{\text{ mol } H_2O}} = 334,2 \text{ kJ}$$

Moles de octano que se necesitan para fundir todo el hielo:

$$n = 334,2 \cancel{\text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{5470,3 \cancel{\text{ kJ}}} = 0,061 \text{ mol } C_8H_{18}$$

Masa de octano necesaria para fundir el hielo:

$$m = 0,061 \frac{\text{mol } \cancel{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{\cancel{\text{mol } \text{C}_8\text{H}_{18}}} \cdot \frac{114 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_{18}}{1 \cancel{\text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18}}} = 6,96 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_{18}$$

Volumen de octano necesario para fundir 1 kg de hielo:

$$\begin{aligned} V &= 6,96 \frac{\text{g } \cancel{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{\cancel{\text{g } \text{C}_8\text{H}_{18}}} \cdot \frac{1000 \text{ mL } \text{C}_8\text{H}_{18}}{790 \frac{\text{g } \cancel{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{\cancel{\text{L } \text{C}_8\text{H}_{18}}}} = 8,8 \text{ mL } \text{C}_8\text{H}_{18} = \\ &= 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ L } \text{C}_8\text{H}_{18} \end{aligned}$$

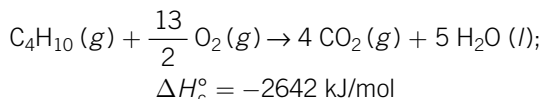
43. La entalpía de combustión del butano es de $\Delta H_c^\circ = -2642 \text{ kJ/mol}$. Si todo el proceso tiene lugar en fase gaseosa.

a) Calcula la energía media del enlace O–H.

b) Determina el número de bombonas de butano (6 kg butano/bombona) que hacen falta para calentar una piscina de 50 m^3 de 14°C a 27°C .

(C. Madrid, 2003)

a) Ecuación de combustión del butano:



$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= \Sigma (\text{energía de enlaces rotos}) - \\ &\quad - \Sigma (\text{energía de enlaces formados}) \rightarrow \\ &\rightarrow -2642 \text{ kJ} = [3 \cdot E(\text{C}-\text{C}) + 10 \cdot E(\text{H}-\text{H}) + \\ &\quad + \frac{13}{2} \cdot E(\text{O}=\text{O})] - [8 \cdot E(\text{C}=\text{O}) + 10 \cdot E(\text{O}-\text{H})] \end{aligned}$$

de donde, sustituyendo los datos y despejando, se obtiene la energía media del enlace oxígeno-hidrógeno:

$$E(\text{O}-\text{H}) = 513 \text{ kJ/mol}$$

b) Una piscina de 50 m^3 de agua contiene 50 000 litros de agua. Suponiendo que la densidad de dicha agua sea de 1000 kg/m^3 , la masa de agua que contiene es de 50 000 kg, o lo que es lo mismo, $5 \cdot 10^7 \text{ g}$ de agua.

A continuación se calcula la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura 13°C ($27^\circ\text{C} - 14^\circ\text{C} = 13^\circ\text{C}$):

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 5 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \cdot 13 \text{ K} = 2,72 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Y el número de moles de butano que se necesitan es:

$$Q = n \cdot \Delta H_c^\circ \rightarrow n = \frac{2,72 \cdot 10^6 \text{ kJ}}{2642 \text{ kJ/mol}} = 1028,4 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}$$

Por último, se calcula el número de bombonas que contienen los moles de butano calculados:

$$\begin{aligned} 1028,4 \frac{\text{mol } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\cancel{\text{mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}} \cdot \frac{5,8 \cdot 10^{-2} \text{ kg } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{1 \cancel{\text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}} \cdot \frac{1 \text{ bombona}}{6 \cancel{\text{ kg}}} = \\ = 10 \text{ bombonas} \end{aligned}$$

44. Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

- Toda reacción exotérmica es espontánea.
- En toda reacción química espontánea la variación de entropía es positiva.
- En el cambio de estado $\text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (g)$ se produce un aumento de entropía.

(Andalucía, 2006)

- Falso. No es suficiente que una reacción sea exotérmica para que sea espontánea, ya que además intervienen la entropía y la temperatura a la que tiene lugar el proceso. Una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) acompañada de una disminución del valor de la entropía ($\Delta S < 0$) y a temperatura suficientemente baja puede ser no espontánea.
- Falso. En una reacción en que la entropía aumente ($\Delta S > 0$) y se desprenda calor ($\Delta H < 0$) se cumple a cualquier temperatura que la reacción es espontánea. Pero si la reacción absorbe calor ($\Delta H > 0$), aunque se produzca un aumento de entropía, a temperaturas bajas el producto $T \cdot \Delta S$ podría ser menor que ΔH ; en este caso, $T \cdot \Delta S < \Delta H$, y la reacción sería no espontánea.
- Verdadero. Al aumentar el desorden molecular; por ejemplo, en el cambio del estado líquido al estado gaseoso, se produce un aumento en la entropía.

45. Razona cuál de los datos que se indican de la entropía corresponde al bromo en estado líquido y cuál al bromo gaseoso:

A) $S^\circ = 152 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, B) $S^\circ = 245 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Las fuerzas intermoleculares en el bromo líquido son más fuertes que en el bromo gaseoso, y como consecuencia, el desorden y el valor de la entropía es mayor en el bromo gaseoso.

$$S^\circ \text{Br}_2(l) = 152 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}); S^\circ \text{Br}_2(g) = 245 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

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

- Determine el valor de ΔH° para la misma.
- Calcule el calor transferido cuando se produce la descomposición de 3,25 g de Ag_2O en condiciones normales. Razone si se desprende o se absorbe calor durante este proceso.
- ¿Cuál es el signo que tiene ΔS° en esta reacción?

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

(La Rioja, 2005)

- a) En las reacciones químicas se cumple:

$$\Delta H^\circ = (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

Como la entalpía de formación de los elementos químicos en condiciones estándar es cero, resulta que:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) = \\ &= -2 \text{ mol} \cdot (-30,6 \text{ kJ/mol}) = 61,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

El resultado indica que en la descomposición de dos moles de óxido de plata se absorbe (proceso endotérmico) una energía de 61,2 kJ.

- b) Utilizando la masa molecular del Ag_2O (231,6 g/mol) y el dato de la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de calor necesaria para descomponer 3,25 g del reactivo:

$$Q = 30,6 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ag}_2\text{O}}{231,6 \text{ g } \text{Ag}_2\text{O}} \cdot 3,25 \text{ g} = 0,43 \text{ kJ}$$

- c) Durante la reacción se descompone un sólido en dos sustancias, una sólida y la otra gaseosa. Como consecuencia se producirá un aumento en el desorden del sistema y la entropía será positiva, $\Delta S^\circ > 0$.

47.

Conteste de un modo razonado a las siguientes preguntas:

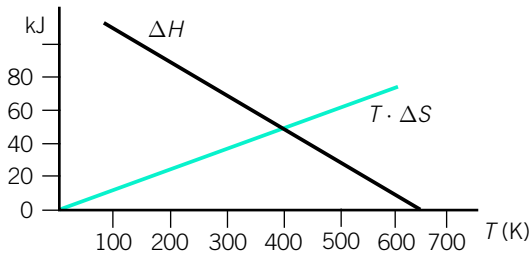
- a) **¿Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?**
- b) **¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a 25 °C fuese espontánea a temperatura más alta?**

(Castilla y León, 2005)

- a) Una reacción será espontánea cuando la variación de energía libre de Gibbs sea menor que cero ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$). Esto se cumple a cualquier temperatura cuando en una reacción se desprende calor ($\Delta H < 0$, reacción exotérmica) y a la vez se produce un aumento de entropía ($\Delta S > 0$), ya que si a una cantidad negativa se le resta otra cantidad positiva, el resultado siempre es un valor negativo y la reacción es espontánea.
- b) Sí se podría. Si la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y se produce un aumento de entropía ($\Delta S > 0$), a temperaturas bajas el producto $T \cdot \Delta S$ es menor que ΔH , y la diferencia entre ambos términos es positiva, siendo el proceso no espontáneo. Pero si calentamos a temperaturas elevadas, el producto $T \cdot \Delta S$ puede superar al término ΔH , y la diferencia $H - T \cdot \Delta S$ podría ser negativa, siendo en estas condiciones el proceso espontáneo.

48. Teniendo en cuenta la gráfica que representa los valores de ΔH y $T \cdot \Delta S$ para la reacción $A \rightarrow B$, razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- A 500 K la reacción es espontánea.
- El compuesto A es más estable que el B a temperaturas inferiores a 400 K.
- A 400 K el sistema se encuentra en equilibrio.
- La transformación de A en B es exotérmica a 600 K.



(C. Madrid, 2002)

- Verdadero. A 500 K, $\Delta H < T \cdot \Delta S$, y se cumple que $\Delta G < 0$, con lo que la reacción es espontánea.
- Verdadero. A $T < 400$ K, $\Delta G > 0$. Como consecuencia no es espontánea la reacción $A \rightarrow B$ y, por tanto, A es más estable que B.
- Verdadero. A la temperatura de 400 K el sistema se encuentra en equilibrio, ya que $\Delta H = T \cdot \Delta S$ y, por tanto, $\Delta G = 0$.
- Falso. Solamente es exotérmica a temperaturas superiores a 650 K.

49. Indique, razonando la respuesta, en cada caso, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- La entalpía estándar de formación del Hg (s) es cero.
- Todas las reacciones químicas en las que $\Delta G < 0$ son muy rápidas.
- La absorción de calor por parte de un sistema contribuye al aumento de su energía interna.

(Castilla y León, 2006)

- Falso. La entalpía normal de formación de cualquier elemento en su estado más estable es cero. En el caso del mercurio, la forma más estable es el estado líquido, no el sólido.
- Falso. No existe una relación directa entre la espontaneidad de un proceso y su velocidad de reacción. Pueden existir reacciones espontáneas que sean muy rápidas y otras que sean muy lentas.

c) Verdadero. Matemáticamente, el primer principio se expresa como: $\Delta U = Q + W$.

Si un sistema absorbe calor del entorno (proceso endotérmico: $Q > 0$) o se realiza un trabajo sobre el sistema ($W > 0$), la energía interna del sistema aumenta.

50. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) **No basta que una reacción química sea exotérmica para que sea espontánea.**
- b) **La variación de entropía de una reacción espontánea puede ser negativa.**
- c) **Muchas reacciones endotérmicas transcurren espontáneamente a bajas temperaturas.**

(Aragón, 2005)

- a) Verdadero. Si la reacción es exotérmica ΔH es negativa, pero ΔG podría ser mayor que cero si el factor $-T \cdot \Delta S$ se hace positivo y mayor, en valor absoluto, que ΔH . Esto podrá suceder si disminuye el desorden (ΔS negativo) y las temperaturas son elevadas. Solo si la variación de entropía es positiva podemos afirmar que las reacciones exotérmicas son espontáneas a todas las temperaturas.
- b) Verdadero. Aunque el factor $-T \cdot \Delta S$ se hace positivo al ser negativo ΔS , si la reacción es exotérmica y el valor negativo de ΔH es mayor en valor absoluto que $-T \cdot \Delta S$, la reacción, aunque tenga una variación de entropía negativa, será espontánea.
- c) Falso. En las reacciones endotérmicas la tendencia a ser espontáneas crece con entropías positivas elevadas y temperaturas altas. Como consecuencia, solo aquellas reacciones en que se cumpla que la variación de entalpía sea pequeña y la variación de entropía grande podrían ser espontáneas a baja temperatura.

51. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

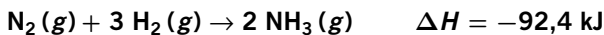
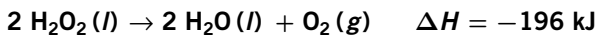
- a) **La entalpía no es una función de estado.**
- b) **Si un sistema realiza un trabajo, se produce un aumento de su energía interna.**
- c) **Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea a cualquier temperatura.**

(Andalucía, 2007)

- a) Falso. La entalpía es una función de estado porque su valor únicamente depende de la situación o estado del sistema y no del camino o proceso seguido para llegar a ese estado.

- b) Falso. El primer principio de la termodinámica establece que $\Delta U = Q + W$. Por tanto, el cambio de energía interna depende del calor y del trabajo. En el supuesto de que el proceso sea adiabático ($\Delta Q = 0$) y no exista intercambio de energía en forma de calor, entonces la afirmación es falsa, ya que si el sistema realiza un trabajo, entonces $W < 0$ y, por tanto, $\Delta U < 0$; es decir, habrá una disminución de su energía interna.
- c) Verdadero. Para que una reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G < 0$; es decir, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Por tanto, si ΔH es negativo y ΔS positivo, como T es siempre positiva, se cumplirá que $\Delta H - T \cdot \Delta S$ es negativo para cualquier valor de la temperatura.

52. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:



- a) **Define el concepto de entropía y explica el signo que probablemente tendrá la variación de entropía en cada una de ellas.**
- b) **Explica si los procesos representados serán o no espontáneos a cualquier temperatura, a temperaturas altas o temperaturas bajas, o no serán nunca espontáneos.**

(País Vasco, 2006)

- a) La entropía es una función de estado que, en los procesos reversibles y que se realizan a temperatura constante, se obtiene del cociente entre el calor intercambiado por el sistema y la temperatura absoluta a la que se realiza el proceso. La entropía constituye una medida del desorden de un sistema. Cuanto mayor sea el desorden de un sistema, mayor es su entropía.
- b) En la descomposición del peróxido de hidrógeno, la variación de entalpía es menor que cero ($\Delta H < 0$) y la variación de entropía aumenta ($\Delta S > 0$). Ambos factores favorecen la espontaneidad del proceso, por lo que será espontáneo a cualquier temperatura.
- En la síntesis del amoníaco, el factor entálpico ($\Delta H < 0$) favorece la espontaneidad, pero el factor entrópico la dificulta ($\Delta S < 0$), de manera que el proceso será espontáneo solo a bajas temperaturas en que se cumpla que el valor absoluto del término $T \cdot \Delta S$ sea menor que el valor absoluto de ΔH ($|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$), y de esta forma $\Delta G < 0$.

53. Explica razonadamente las siguientes cuestiones:

- a) **Cómo variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción en la que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, siendo estas dos magnitudes constantes con la temperatura.**
- b) **La entalpía de formación del agua a 298 K es -286 kJ/mol. Sin embargo, cuando se mezclan a 298 K el hidrógeno y el oxígeno, no se observa reacción apreciable.**
- c) **La ley de Hess es una consecuencia directa de que la entalpía es una función de estado.**

(Aragón, 2003)

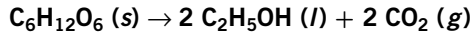
- a) El término ΔH es negativo (reacción exotérmica), pero al ser ΔS negativo, el término $-T \cdot \Delta S$, que tiene un signo negativo delante, se convierte en positivo y, consecuentemente, habrá una temperatura determinada para la cual la energía libre será nula y el sistema estará en equilibrio.

Para temperaturas mayores de ese valor de equilibrio la variación de energía libre será positiva; por tanto, no espontánea.

Y por debajo de esa temperatura de equilibrio la energía libre será negativa, y la reacción, espontánea. Como conclusión, a temperaturas bajas la reacción es espontánea, y a temperaturas altas disminuirá la espontaneidad hasta un valor en que la reacción no es espontánea.

- b) En la reacción $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$, la variación de entalpía es negativa y se obtienen 2 moles de líquido a partir de 3 moles gaseosos; es decir, se produce una disminución de desorden, siendo ΔS negativo. Como conclusión: solo a temperaturas bajas la reacción se producirá espontáneamente, al resultar la variación de energía libre negativa.
- c) Verdadero. Si una reacción química pasa de un estado A hasta otro diferente C, por un camino directo (ruta 1), o bien se llega desde el estado A al C por otro camino pasando por otro (u otros) estado intermedio B (ruta 2), al ser la variación de entalpía una función de estado, su variación dependerá exclusivamente del estado inicial A y del estado final C, y no del camino directo o indirecto que hayamos seguido. Por tanto, si sumamos la variación de entalpía asociada al paso de A hasta B y la asociada del paso de B hasta C, deberá sumar lo mismo que la energía asociada para pasar de A hasta C directamente, como afirma la ley de Hess.

54. En la fabricación del vino, la glucosa de la uva es transformada en etanol mediante la acción de levaduras, según la reacción:



La energía libre estándar de esta reacción es $-222,76$ kJ/mol.

Con los datos dados, calcula: a) ΔS estándar de la reacción;

b) la entalpía estándar de formación del etanol líquido.

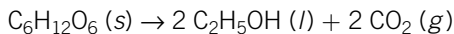
Datos: ΔH_f° en kJ \cdot mol $^{-1}$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (s) = -1274,4$;

$\text{CO}_2 (g) = -393,51$; S° en J \cdot mol $^{-1} \cdot$ K $^{-1}$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (s) = 212,1$;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (l) = 160,7$; $\text{CO}_2 (g) = 213,74$.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) Fermentación de la glucosa:



$$\Delta S_r^\circ = \Sigma (n_p \cdot S^\circ p) - \Sigma (n_r \cdot S^\circ r) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = (2 \text{ mol} \cdot 160,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} +$$

$$+ 2 \text{ mol} \cdot 213,74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) - (1 \text{ mol} \cdot 212,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = 536,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Se produce un aumento del desorden del sistema, como consecuencia de que la glucosa se encuentra en estado sólido y se transforma en una sustancia líquida y otra gaseosa.

- b) A partir de la expresión de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$$

Sustituyendo los datos conocidos y despejando se obtiene la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ + T \cdot \Delta S_r^\circ = -222,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} +$$

$$+ 298 \text{ K} \cdot 0,5368 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -62,79 \text{ kJ}$$

Con este resultado, y a partir de los datos de entalpías de formación de la glucosa y del dióxido de carbono, se obtiene la entalpía de formación del etanol.

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma (n_p \cdot \Delta H_f^\circ p) - \Sigma (n_r \cdot \Delta H_f^\circ r) \rightarrow -62,79 \text{ kJ} =$$

$$= [2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (l) + 2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] -$$

$$- [1 \text{ mol} \cdot (-1274,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] \rightarrow \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (l) = -275,1 \text{ kJ/mol}$$

55. Para la reacción de hidrogenación del eteno determine:

a) La entalpía de reacción a 298 K.

b) El cambio de energía de Gibbs de reacción a 298 K.

c) El cambio de entropía de reacción a 298 K.

El intervalo de temperaturas para el que dicha reacción no es espontánea.

Datos a 298 K	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CH_3-CH_3
ΔH_f° (kJ/mol)	52,3	-84,7
ΔG_f° (kJ/mol)	68,1	-32,9

(C. Madrid, 2008)

- a) Reacción de hidrogenación del eteno:

$$\begin{aligned}\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 &\rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \Delta H_r^\circ &= \Sigma(n_p \cdot \Delta H_f^\circ p) - \Sigma(n_r \cdot \Delta H_f^\circ r) = \\ &= -84,7 \text{ kJ} - 52,3 \text{ kJ} = -137 \text{ kJ}\end{aligned}$$

- b) Tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Sigma(n_p \cdot \Delta G_f^\circ p) - \Sigma(n_r \cdot \Delta G_f^\circ r) = \\ &= -32,9 \text{ kJ} - 68,1 \text{ kJ} = -101 \text{ kJ}\end{aligned}$$

- c) Ahora:

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \rightarrow \Delta S_r^\circ = -\frac{\Delta G_r^\circ - \Delta H_r^\circ}{T} \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta S_r^\circ = -120,8 \text{ J/K}\end{aligned}$$

- d) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que la energía libre ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$) sea menor que cero. Sustituyendo los datos, debe cumplirse que:

$$-137\,000 \text{ J} - T \cdot (-120,8 \text{ J/K}) < 0$$

De dicha expresión se deduce que para valores de $T < 1134,1 \text{ K}$, la energía libre es negativa y el proceso es espontáneo. A la temperatura de $1134,1 \text{ K}$ el proceso se encuentra en equilibrio; y por encima de la temperatura de $1134,1 \text{ K}$ la reacción no se produce de forma espontánea.

56. En relación con la energía libre estándar de reacción:

- a) Defina dicho concepto.

- b) Calcule el cambio de energía libre estándar para la reacción de combustión del metano.

Datos: ΔG_f° (kJ · mol⁻¹): CH₄ = -50,8; H₂O = -237,2; CO₂ = -394,4.

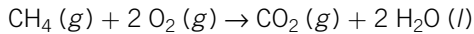
(Castilla y León, 2007)

- a) La variación de la energía libre de Gibbs de un sistema indica la espontaneidad de una reacción química a una determinada temperatura englobando dos aspectos: el calor transferido y el grado de desorden del sistema. Matemáticamente se expresa:

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

Una reacción será espontánea cuando la variación de energía libre de Gibbs sea menor que cero. Si la variación de energía libre de Gibbs es cero, la reacción estará en estado de equilibrio. Cuando la variación de energía libre de Gibbs sea mayor que cero, la reacción no se producirá de manera espontánea.

b) Ecuación de combustión del metano:



La variación de la energía libre se obtiene a partir de la expresión:

$$\Delta G_r = \Sigma(n_p \cdot \Delta G_f^\circ \text{ productos}) - \Sigma(n_r \cdot \Delta G_f^\circ \text{ reactivos})$$

Sustituyendo los datos de energías libres de formación se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= [-394,4 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-237,2 \text{ kJ/mol})] - (-50,8 \text{ kJ/mol}) = \\ &= -818 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ la reacción se produce de forma espontánea.

57. **La reacción principal del método de contacto en la fabricación de ácido sulfúrico es la oxidación catalítica del dióxido de azufre que se lleva a cabo a una temperatura de unos 400 °C.**



- a) **¿Qué cantidad de energía se desprendería en la oxidación de 74,6 g de dióxido de azufre si la reacción se realiza a volumen constante?**
 b) **Predecir justificadamente el signo de la variación de entropía de dicha reacción.**
 c) **Justificar por qué la disminución de la temperatura favorece la espontaneidad de dicho proceso.**

(P. Asturias, 2006)

- a) A partir de la relación: $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$ se deduce que cuando el proceso se realiza a volumen constante, $\Delta V = 0$, se cumple que el calor de reacción a presión constante es igual al calor de reacción a volumen constante: $\Delta H = \Delta U$.

Teniendo en cuenta que el valor de la variación de entalpía indicado corresponde a la oxidación de dos moles de dióxido de azufre y que la masa molecular del mismo es de 64 g/mol, la cantidad de energía desprendida en la oxidación de 74,6 g de SO_2 se obtiene a partir de las siguientes relaciones:

$$\frac{-198,2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{64 \text{ g SO}_2} \cdot 74,6 \text{ g SO}_2 = 115,51 \text{ kJ}$$

- b) Según la estequiometría de la reacción se parte de un total de tres moles de gas y se forman dos moles de gas, disminuyendo el número de moles gaseosos durante la reacción, lo que significa un aumento en el orden del sistema y una disminución de la entropía: $\Delta S < 0$.
- c) Al ser la reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) y producirse una disminución de entropía ($\Delta S < 0$), a temperaturas bajas, el valor absoluto del término entrópico ($T \cdot \Delta S$) podría ser menor que el valor absoluto del término entálpico. En estas condiciones, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, el proceso sería espontáneo ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$).

58. Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno gas para dar agua gas y oxígeno a 298 K.

- Escribe la reacción ajustada.
- Calcula ΔH y ΔS estándar de la reacción.
- Razona si se puede esperar que el peróxido de hidrógeno gaseoso sea estable a 298 K.

Datos: $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_2 (g) = -135,82 \text{ kJ/mol}$;

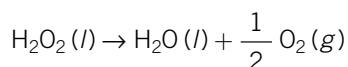
$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (g) = -241,82 \text{ kJ/mol}$;

$S^\circ \text{H}_2\text{O}_2 (g) = 335,672 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; $S^\circ \text{H}_2\text{O} (g) = 188,83 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$;

$S^\circ \text{O}_2 (g) = 205,14 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- Ecuación ajustada de la descomposición del agua oxigenada:



- La variación de la entalpía de la reacción se obtiene a partir de los datos de las entalpías de formación en condiciones estándar, teniendo en cuenta que la entalpía de formación del oxígeno gas es cero:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - \\ &\quad - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H^\circ &= \left[\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(g)) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(l)) \right] - \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_2 (l))] \end{aligned}$$

Sustituyendo las entalpías de formación en la ecuación se obtiene:

$$\Delta H^\circ = -106 \text{ kJ}$$

El valor negativo de la entalpía indica que es un proceso exotérmico que tiene lugar con desprendimiento de energía en forma de calor a presión constante.

De forma semejante se calcula la variación de entropía del proceso, teniendo en cuenta que la entropía del oxígeno gas ahora no es cero.

$$\Delta S^\circ = (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot S^\circ \text{ productos}) - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot S^\circ \text{ reactivos})$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \left[\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot S^\circ \text{O}_2 (g) + 1 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{H}_2\text{O} (l) \right] - \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{H}_2\text{O}_2 (l)] \end{aligned}$$

Sustituyendo las entropías en la ecuación se obtiene:

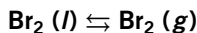
$$\Delta S^\circ = -44,27 \text{ J/K}$$

- c) Calculamos la variación en la energía libre de Gibbs para comprobar si el proceso es espontáneo:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -106\,000 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot (-44,27 \text{ J/K}) = \\ &= -92\,807,5 \text{ J}\end{aligned}$$

El valor negativo indica que el peróxido de hidrógeno se descompone espontáneamente en oxígeno y agua. Por tanto, termodinámicamente no es estable; sin embargo, no nos indica si la velocidad de descomposición es alta o baja.

- 59. Sabiendo que la temperatura de ebullición de un líquido es la temperatura a la que el líquido puro y el gas puro coexisten en equilibrio a 1 atm de presión, es decir, $\Delta G = 0$ y considerando el siguiente proceso.**



- a) Calcule ΔH° a 25 °C.
 b) Calcule ΔS° .
 c) Calcule ΔG° a 25 °C e indique si el proceso es espontáneo a dicha temperatura.
 d) Determine la temperatura de ebullición del $\text{Br}_2(l)$, suponiendo que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura.

Datos: $\Delta H_f^\circ \text{Br}_2(g) = 30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ \text{Br}_2(l) = 0$;
 $S^\circ \text{Br}_2(g) = 245,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ \text{Br}_2(l) = 152,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(C. Madrid, 2006)

- a) La entalpía estándar para la reacción se obtiene de las entalpías de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ \text{Br}_2(g) - \Delta H_f^\circ \text{Br}_2(l) = 30,91 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 30,91 \text{ kJ}$$

- b) La entropía del proceso se calcula a partir de los datos de las entropías de reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{Br}_2(g) - S^\circ \text{Br}_2(l) = 245,4 \text{ J/K} - 152,2 \text{ J/K} = 93,2 \text{ J/K}$$

- c) Sustituyendo los valores obtenidos se obtiene el signo de la variación de energía de Gibbs:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = \\ &= 30,91 \cdot 10^3 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 93,2 \text{ J/K} = 3136,4 \text{ J}\end{aligned}$$

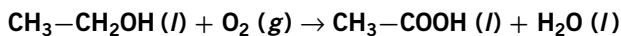
$\Delta G^\circ > 0$. Al ser la energía libre de Gibbs mayor que cero, el proceso no es espontáneo.

- d) Durante la ebullición, $\Delta G^\circ = 0$.

Por tanto, se cumple que:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{30\,910 \text{ J}}{93,2 \text{ J/K}} = 331,7 \text{ K} = 58,7 \text{ °C}$$

60. Para la siguiente reacción, calcule:



- La variación de la entalpía de la reacción en c.s.
- La variación de la entropía en c.s.
- La variación de energía de Gibbs en c.s.
- La temperatura teórica para que la energía de Gibbs sea igual a cero.

Datos: T (25 °C)	ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
Etanol (l)	-227,6	160,7
Ácido etanoico (l)	-487,0	159,9
O ₂ (g)	0	205,0
H ₂ O (l)	-285,8	70,0

(C. Madrid, 2005)

- La variación de entalpía de una reacción se obtiene a partir de la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y las de los reactivos:

$$\Delta H_r^\circ = -487 \text{ kJ} - 285,8 \text{ kJ} + 227,6 \text{ kJ} = -545,2 \text{ kJ}$$

- La variación de entropía se calcula a partir de la diferencia entre la entropía de los productos y reactivos:

$$\Delta S_r^\circ = (59,9 \text{ J/K} + 70 \text{ J/K}) - (160,7 \text{ J/K} + 205 \text{ J/K}) = -135,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

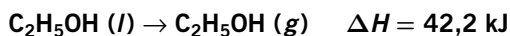
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow$

$$\rightarrow \Delta G_r^\circ = -545 \text{ 200 J} - 298 \text{ K} \cdot (-135,8 \text{ J}) = -504 \text{ 732 J} = -504,7 \text{ kJ}$$

- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0 \rightarrow \Delta H^\circ = T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow$

$$\rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \rightarrow T = \frac{545 \text{ 200 J}}{135,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 4014,7 \text{ K}$$

61. Explica por qué se experimenta una sensación de frío al frotar etanol sobre la piel basándote en la ecuación termoquímica:



Al frotar etanol sobre la piel se produce una evaporación de las moléculas de etanol, que inicialmente se encuentran en estado líquido. Como se observa en el dato de la ecuación termoquímica, este es un proceso endotérmico en el que se absorbe calor del entorno, en este caso de nuestra piel, responsable de la sensación térmica de frío que se experimenta durante el cambio de estado.

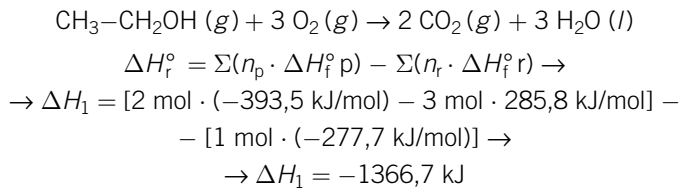
62. El etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l)$, está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano, $\text{C}_8\text{H}_{18} (l)$, componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión, tanto del etanol como del octano, da lugar a $\text{CO}_2 (g)$ y $\text{H}_2\text{O} (l)$, calcule:

- La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y la correspondiente a la combustión de 1 mol de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárela con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión (de etanol y de octano) por cada mol de CO_2 que se produce.

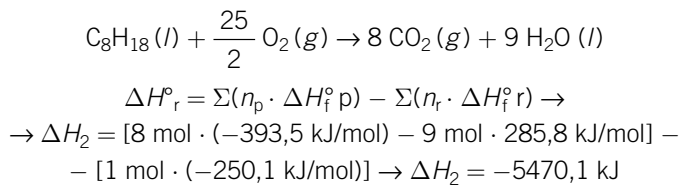
Datos: $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l) = -277,7$;
 $\text{C}_8\text{H}_{18} (l) = -250,1$; $\text{CO}_2 (g) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O} (l) = -285,8$.

(C. Valenciana, 2008)

a) Combustión del etanol:



Combustión del octano:



b) La masa molecular del etanol es 46 g/mol. Por tanto, en la combustión de 1 g se libera una energía igual a 29,7 kJ:

$$Q_1 = 1366,7 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = 29,7 \text{ kJ/g}$$

De forma semejante, el octano tiene una masa molecular de 108 g/mol, así que en la combustión de 1 g de octano se libera una energía de 50,6 kJ/g.

$$Q_2 = 5470,1 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{108 \text{ g}}{\text{mol}} = 50,6 \text{ kJ/g}$$

- c) En la combustión del etanol, para obtener 1 mol de dióxido de carbono se necesitan 0,5 mol de etanol, que al quemarse liberan una energía de 683,4 kJ:

$$Q = 1366,7 \text{ kJ/mol etanol} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{2 \text{ mol CO}_2} = 683,4 \text{ kJ/mol CO}_2$$

En la combustión del octano, para obtener 1 mol de CO₂ se necesita 1/8 mol de octano. En consecuencia, se libera una energía de 683,8 kJ:

$$Q = 5470,1 \text{ kJ/mol octano} \cdot \frac{1 \text{ mol octano}}{8 \text{ mol CO}_2} = 683,8 \text{ kJ/mol CO}_2$$