

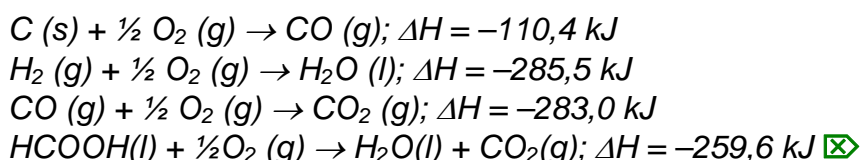
TERMOQUÍMICA.

Primer principio. Calor a presión y volumen constante.

- 1.- a) Primer principio de la Termodinámica. b) Q_v y Q_p ; relación entre ambas. ☒
- 2.- En un recipiente cerrado a volumen constante tiene lugar una reacción química. a) ¿Con qué variable termodinámica se identifica el calor intercambiado con el entorno? b) ¿Cuál es el trabajo desarrollado por el sistema? ☒
- 3.- Decide si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
a) En cualquier reacción química $\Delta U < \Delta H$.
b) El trabajo es una función de estado.
c) El valor de ΔH de un proceso depende de si éste se realiza a presión o a volumen constante.
d) U y H son funciones de estado. ☒
- 4.- Un sistema realiza un trabajo de 150 J sobre el entorno y absorbe 80 J de calor. Halla la variación de energía interna del sistema. ☒
- 5.- Al quemarse la gasolina en un cilindro del motor de un coche se liberan 120 kJ. Si el trabajo realizado por los gases producidos en la combustión es de 50 kJ, calcula cuánto valdrá la variación de energía interna del sistema. ☒
- 6.- ¿Qué variación de energía interna se produce al transformarse 100 g de agua a 25°C en vapor a 100°C a la presión constante de 1 atm = 101300 Pa?
Datos: $c_e(\text{agua})$ 4180 J·kg⁻¹·°C⁻¹; L_v = 2257 kJ·kg⁻¹;
 R = 8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹; $d(\text{agua})$ = 1000 kg·m⁻³. ☒
- 7.- Quemamos 25 g de octano (líquido) a volumen constante a 25°C desprendiéndose 1200 kJ. ¿Cuál será ΔU y ΔH en la combustión de 3 moles de octano a 25 °C? ☒
- 8.- Introducimos dos gases en un recipiente a presión constante. Al producirse la reacción entre ambos se liberan 185 kJ, al tiempo que se realiza un trabajo del entorno sobre el sistema de 100 kJ. ¿Cuánto variará la energía interna y la entalpía del sistema. ☒

Calor de formación y de reacción.

- 9.- Durante la combustión de 1 mol de átomos de azufre en condiciones estándar se desprenden 296,8 kJ y durante la combustión de 1 mol de sulfuro de hidrógeno 560 kJ. Con estos datos determina la variación de entalpía que se produce en el proceso:
 $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{S}(\text{s})$. ☒
- 10.- Dadas las entalpías estándar de formación: $\Delta H_f^\circ[\text{CO}(\text{g})] = -110,5 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$. Hallar la entalpía de la siguiente reacción:
 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ ☒
- 11.- Calcula el calor de formación a presión constante del $\text{CH}_3\text{-COOH}(\text{l})$ (ácido acético) si conoces que los calores de combustión del C (s), $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{CH}_3\text{-COOH}(\text{l})$ son respectivamente -393,13, -285,9 y -870,7 kJ/mol. ☒
- 12.- Calcula el calor de formación del ácido metanoico (HCOOH), a partir de los siguientes calores de reacción:



- 13.- Calcula el calor de formación a presión constante del metano (g) (CH_4) a partir de los calores de combustión del C (s), H_2 (g) y CH_4 (g) cuyos valores son respectivamente -393,5, -285,9 y -890,4 kJ/mol. \boxtimes
- 14.- Para la fabricación industrial de ácido nítrico, la reacción de partida es la oxidación del amoníaco: $4 \text{NH}_3 \text{ (g)} + 5 \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O (g)} + 4 \text{NO (g)}$. Calcular $\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}}$. Datos: ΔH°_f (kJ/mol): NH_3 : -46,2; H_2O : -241,8; NO : +90,4 \boxtimes (pasctr)
- 15.- En una fábrica de cemento es necesario aportar al horno 3300 kJ por cada kilogramo de producto. La energía se obtiene por combustión de gas natural (que se considerará metano puro) con aire. Se pide: a) Formule y ajuste la reacción de combustión del gas natural. b) Determine el calor de la combustión completa del gas natural c) Calcule, por tonelada de cemento producido, la cantidad necesaria del gas natural expresada en kg. d) ¿Cuántos metros cúbicos de aire medidos a 1atm y 25°C serán necesarios para la combustión completa de la cantidad de gas natural del apartado e) Considere que la combustión del gas natural se realiza en condiciones estándar y que el aire contiene un 21% en volumen de oxígeno. ΔH°_f : metano: -74,8kJ/mol; CO_2 : -393,5kJ/mol y H_2O : -285,8kJ/mol $R = 0,082 \text{ atm l/mol K}$; Masas atómicas: C=12, H=1, O=16. (Ejercicio de Selectividad. Madrid Septiembre 1998). \boxtimes
- 16.- a) Formule la reacción de formación del etanol. b) Calcule la entalpía de formación del etanol en condiciones estándar, sabiendo que la entalpía de combustión del etanol es -29,69 kJ/g, la entalpía de formación del dióxido de carbono es -393,34 kJ/mol y la entalpía de formación del agua líquida es -285 kJ/mol c) Interprete el resultado numérico obtenido en cuanto a su signo. Masas atómicas: C=12, H=1, O=16. (Ejercicio de Selectividad. Madrid Previo 1998) \boxtimes
- 17.- Calcule a) El calor de hidratación de la cal viva. b) El calor desprendido cuando se apaga, añadiendo suficiente cantidad de agua, una tonelada de cal viva. DATOS: ΔH_f $\text{H}_2\text{O(l)} = -285,5 \text{ kJ/mol}$; ΔH_f $\text{CaO(s)} = -634,9 \text{ kJ/mol}$; ΔH_f $\text{Ca(OH)}_2 = -985,6 \text{ kJ/mol}$. Masas atómicas Ca = 40; O = 16. (Ejercicio de Selectividad. Madrid Septiembre 1997). \boxtimes

Energía de enlace.

- 18.- a) Define la magnitud denominada energía de enlace. b) ¿Cuál es la unidad internacional en que se mide la energía de enlace? c) ¿Cómo se puede calcular la entalpía de una reacción determinada si disponemos de una tabla de valores de energía de enlace? d) ¿Cómo se explica que la entalpía de enlace C=C no alcance el doble del valor de la entalpía del enlace C-C? (Cuestión Selectividad Madrid Previo 2000) \boxtimes
- 19.- Determina la entalpía normal de formación del metano, con lo siguientes datos: $\Delta H^{\circ}_{\text{sublimación}} [\text{C(g)}] = 716,7 \text{ kJ/mol}$; $E_{\text{enlace}} [\text{H-H}] = 436,4 \text{ kJ/mol}$; $E_{\text{enlace}} [\text{C-H}] = 415,3 \text{ kJ/mol}$. \boxtimes

- 20.- Calcula la entalpía de hidrogenación del etileno para formar etano, según la reacción: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$ a partir de los datos de la tabla adjunta. ☒
- | Energías medias de enlace (kJ/mol) | | | |
|------------------------------------|---------|--------|---------|
| Enlace | Energía | Enlace | Energía |
| H-H | 436 | C=C | 610 |
| C-H | 415 | C=N | 615 |
| C-C | 347 | C-N | 285 |
| C-O | 352 | O=O | 494 |
- 21.- A partir de las energías de enlace (E_e) (C-H) = 415,3 kJ/mol; (Cl-Cl) = 243,8 kJ/mol; (C-Cl) = 327,8 kJ/mol; y (Cl-H) = 432,4 kJ/mol, determinar la entalpía normal de reacción del proceso: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ ☒
- 22.- A 25°C y 1 atmósfera de presión, el calor de formación del bromuro de hidrógeno es de 36,2 kJ/mol. Calcule el calor de disociación del HBr en sus átomos constituyentes sabiendo que en las condiciones señaladas, los calores de disociación del H_2 (g) y del Br_2 (g) son respectivamente, 435,6 y 193,28 kJ/mol. (Ejercicio de Selectividad. Madrid Previo 1997). ☒
- 23.- El proceso Deacon para la obtención de cloro gaseoso se basa en hacer reaccionar cloruro de hidrógeno y oxígeno gaseosos. a) Formula la ecuación ajustada, sabiendo que además de cloros se obtiene también vapor de agua; b) determina la variación de entalpía por mol de cloro formado, interpretando el resultado obtenido, a partir de los valores siguientes de las energías de enlace: Entalpía de enlace H-Cl: 432 kJ·mol⁻¹; O=O: 499 kJ·mol⁻¹; Cl-Cl: 243 kJ·mol⁻¹; O-H: 460 kJ·mol⁻¹. Ejercicio de Selectividad. Madrid Reserva 1998. ☒

Entropía y energía libre.

- 24.- Determina la variación de entalpía y de entropía para la combustión del etanol. Datos: ΔH_f^0 (kJ/mol): etanol(l) = -277,7; CO_2 (g) = -393,5; H_2O (l) = -285,8; S^0 (J·mol⁻¹·K⁻¹): etanol = 160,7 ; CO_2 (g) = 213,6; O_2 (g) = 205; H_2O (l) = 69,9. ☒
- 25.- Indica si la reacción de combustión del acetileno es espontánea a 25 °C. Datos: ΔG_f^0 [C_2H_2 (g)] = 209,9 kJ/mol; ΔG_f^0 [O_2 (g)] = 0 kJ/mol; ΔG_f^0 [CO_2 (g)] = -394,4 kJ/mol; ΔG_f^0 [H_2O (l)] = -237,2 kJ/mol. ☒
- 26.- Determina la variación de entropía en la reacción: H_2 (g) + ½ O_2 (g) → H_2O (l). Datos: S^0 [H_2 (g)] = 130,7 J/molK; S^0 [O_2 (g)] = 204,8 J/molK; S^0 [H_2O (l)] = 69,8 J/molK. ☒
- 27.- Calcular la temperatura de equilibrio ($\Delta G^0 = 0$) para la reacción: $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2$ (g) + O_2 (g): Datos: ΔH_f^0 (kJ/mol): SO_3 : -395,8; SO_2 : -296,4; S^0 (J/mol·K): SO_3 (g): 256,2; SO_2 (g): 248,5; O_2 (g): 204,8. ☒ (pasctr)

Espontaneidad de las reacciones químicas.

- 28.- Una reacción exotérmica con aumento del desorden (entropía) será: a) siempre espontánea; b) no espontánea; c) espontánea en algunos casos dependiendo de la temperatura. Justifica la respuesta. ☒ (PPT)
- 29.- Razona en qué condiciones son espontáneos los siguientes procesos: a) $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$; b) $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$; c) $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$; d) $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$. ☒

30.- ¿Todas las reacciones exotérmicas son espontáneas? ¿Puede ser negativa la variación de entropía en una reacción espontánea? ¿Un sistema termodinámico puede tener entropía nula? Razona las respuestas. ☒

31.- De las siguientes reacciones, cada una de ellas a 1 atm de presión, decide: **a)** Las que son espontáneas a todas las temperaturas. **b)** Las que son espontáneas a bajas temperaturas y no espontáneas a altas temperaturas. **c)** Las que son espontáneas a altas temperaturas y no espontáneas a bajas temperaturas. (Cuestión Selectividad Madrid, Septiembre 1997) ☒

		ΔH (kJ)	ΔS (kJ/K)
(1)	$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{HI}(\text{g})$	25,94	$34,63 \cdot 10^{-2}$
(2)	$2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	-58,16	$-73,77 \cdot 10^{-2}$
(3)	$\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	-16,73	$18,19 \cdot 10^{-2}$

32.- Dadas tres reacciones espontáneas cualquiera. Razone: **a)** Cual es el signo de ΔG para cada una. **b)** Qué datos sería preciso conocer para saber si al producirse las reacciones, aumenta el grado de desorden y cual de ellas transcurriría a mayor velocidad. ☒

33.- Determine la energía libre de Gibbs a 25°C para la reacción de combustión de 1 mol de monóxido de carbono, e indique si es o no un proceso espontáneo. (Cuestión Selectividad Madrid Junio 1999) ☒

	ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
CO ₂ (g)	-393,5	213,6
CO(g)	-110,5	197,9
O ₂ (g)		205,0

34.- Consultando una tabla de datos termodinámicos a 298 K, encontramos los siguientes valores: Justifique si para dicha temperatura las siguientes

	ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)
NO(g)	90,25	86,57
NO ₂ (g)	33,18	51,30

proposiciones son verdaderas o falsas: **a)** La formación de NO a partir de nitrógeno y oxígeno en condiciones estándar, es un proceso endotérmico. **b)** El NO es una sustancia más estable que el NO₂. **c)** La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO₂ es exotérmica. **d)** La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO₂ es espontánea. (Cuestión Selectividad Madrid Septiembre 1999). ☒

35.- **a)** Las energías de los enlaces C-C, C=C y C≡C son, respectivamente 347,0; 611,0 y 833,0 kJ/ mol. Justifique el por qué de estas diferencias. **b)** Si la energía libre de Gibbs de formación del carbono (grafito) es nula y la del carbono (diamante) vale 2,87 kJ·mol⁻¹ a 1 atm y 25°C, razone si puede convertirse el grafito en diamante en esas condiciones. (Ejercicio de Selectividad. Madrid Septiembre 1998). ☒

SOLUCIONES (Termoquímica)

1.-

a) $\Delta U = Q + W$

b) Si $V = \text{cte}$ $W = 0 \Rightarrow Q_V = \Delta U$

Si $p = \text{cte} \Rightarrow W = -p \cdot \Delta V \Rightarrow \Delta U = -p \cdot \Delta V$

$U_2 - U_1 = Q_P - p \cdot (V_2 - V_1)$

$Q_P + U_1 + p \cdot V_1 = U_2 + p \cdot V_2$

Su definimos como $H(\text{entalpía}) = U + p \cdot V$ la expresión quedará: $Q_P + H_1 = H_2$ es decir:

$Q_P = \Delta H$

$Q_P = Q_V + p \cdot \Delta V$ o también: $Q_P = Q_V + \Delta n \cdot R \cdot T$

2.-

a) Con la energía interna U : el calor intercambiado coincidirá con la variación de energía interna ΔU .

b) Si V es constante el trabajo será nulo.

3.-

a) Falso, pues depende del signo que tenga el trabajo.

b) Falso.

c) Falso, pues H si es función de estado.

d) Verdadero.

4.-

$\Delta U = Q + W = 80 \text{ J} + (-150 \text{ J}) = -70 \text{ J}$

5.-

$\Delta U = Q + W = -120 \text{ J} + (-50 \text{ J}) = -170 \text{ J}$

6.-

$Q_1 = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 0,100 \text{ kg} \cdot 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 75^\circ\text{C} = 31350 \text{ J}$

$Q_2 = m \cdot L_v = 0,100 \text{ kg} \cdot 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 225700 \text{ J}$

$Q = Q_1 + Q_2 = 31350 \text{ J} + 225700 \text{ J} = 257050 \text{ J}$

$$V_1 = \frac{m}{d} = \frac{0,1 \text{ kg}}{1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$V_2 = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} = \frac{0,1 \text{ kg} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}}{0,018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 101300 \text{ Pa}} = 0,17 \text{ m}^3$$

$\Delta V = V_2 - V_1 = 0,17 \text{ m}^3 - 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,17 \text{ m}^3$

$W = -101300 \text{ Pa} \cdot 0,17 \text{ m}^3 = -17220 \text{ J}$

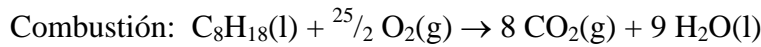
$\Delta U = Q + W = 257000 \text{ J} + (-17220 \text{ J}) = 239800 \text{ J}$

7.-

$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 114 \text{ g/mol}$

$$\frac{25 \text{ g}}{1200 \text{ kJ}} = \frac{3 \cdot 114 \text{ g}}{Q} \Rightarrow Q = 16416 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_V = -16416 \text{ kJ}$$



$\Delta n = 8 - \frac{25}{2} = -4,5$ mol de gases por cada mol de octano. Como se queman 3 moles de octano,
 $\Delta n = 3 \cdot (-4,5 \text{ mol}) = -13,5 \text{ mol}$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T = -16416 \text{ kJ} - 13,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}$$

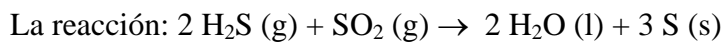
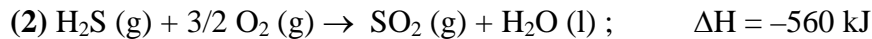
$$\Delta H = -16449 \text{ kJ}$$

8.-

$$\Delta H = Q_P = -185 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = \Delta H + W = -185 \text{ kJ} + 100 \text{ kJ} = -85 \text{ kJ}$$

9.-



puede considerarse como: $2 \cdot (2) - 3 \cdot (1)$

por lo que:

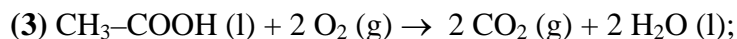
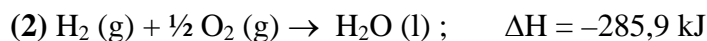
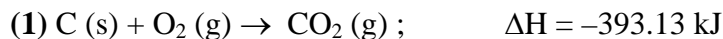
$$\Delta H = 2 \cdot (-560 \text{ kJ}) - 3 \cdot (-296,9 \text{ kJ}) = -229,3 \text{ kJ}$$

10.-

$$\Delta H = \sum n_p \cdot \Delta H_f(\text{prod}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f(\text{react})$$

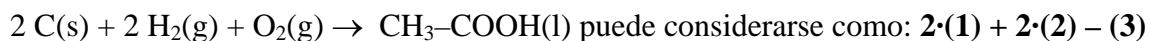
$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ} - (-110,5 \text{ kJ}) = -283 \text{ kJ}$$

11.-



$$\Delta H = -870,7 \text{ kJ}$$

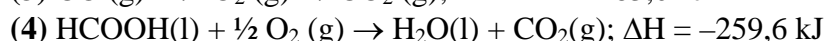
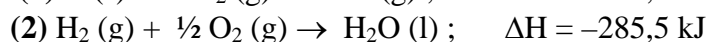
La reacción de formación:



$$\Delta H = 2 \cdot (-393,13 \text{ kJ}) + 2 \cdot (-285,9 \text{ kJ}) - (-870,7 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_f = -487,36 \text{ kJ/mol}$$

12.-

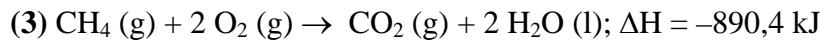
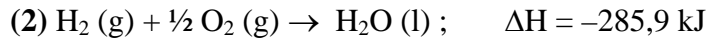
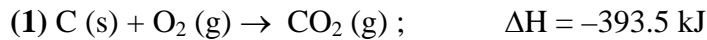


La reacción de formación: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l})$ puede considerarse como: $(1) + (2) + (3) - (4)$

$$\Delta H = -110,4 \text{ kJ} + (-285,5 \text{ kJ}) + (-283,0 \text{ kJ}) - (-259,6 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_f = -419,3 \text{ kJ/mol}$$

13.- ☒



La reacción de formación: $\text{C(s)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_4 \text{ (g)}$
puede considerarse como: **(1) + 2·(2) – (3)**

$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ} + 2 \cdot (-285,9 \text{ kJ}) - (-890,4 \text{ kJ})$$

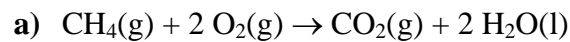
$$\Delta H_f = -74,9 \text{ kJ/mol}$$

14.- ☒

$$\Delta H = \sum n_p \cdot \Delta H_f(\text{prod}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f(\text{react}) = 6 \cdot (-241,8 \text{ kJ}) + 4 \cdot 90,4 \text{ kJ} - 4 \cdot (-46,2 \text{ kJ})$$

$$\Delta H = -904,4 \text{ kJ}$$

15.- ☒



b) $\Delta H = \sum n_p \cdot \Delta H_f(\text{prod}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f(\text{react}) = -393,5 \text{ kJ} + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-74,8 \text{ kJ}) = -890,3 \text{ kJ}$;

$$\Delta H_{\text{comb}} = -890,3 \text{ kJ/mol}$$

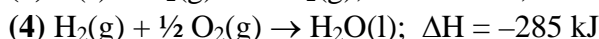
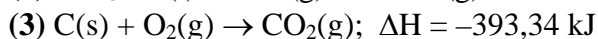
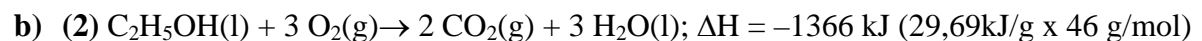
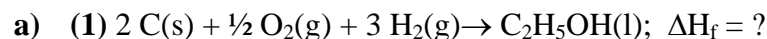
c)
$$\frac{3300 \text{ kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{\text{ton}} \cdot \frac{\text{mol}}{890,3 \text{ kJ}} \cdot \frac{0,016 \text{ kg}}{\text{mol}} = 59,3 \text{ kg}$$

d)
$$59,3 \text{ kg} \cdot \frac{\text{mol}(\text{CH}_4)}{0,016 \text{ kg}} \cdot \frac{2 \text{ mol}(\text{O}_2)}{\text{mol}(\text{CH}_4)} = 7412,5 \text{ mol O}_2$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{7412,5 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 1,811 \cdot 10^5 \text{ L O}_2$$

$$V(\text{aire}) = 1,811 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \frac{100}{21} = 8,625 \cdot 10^5 \text{ L aire}$$

16.- ☒



$$(1) = 2 \cdot (3) + 3 \cdot (4) - (2)$$

$$\Delta H_f = 2 \cdot (-393,34 \text{ kJ}) + 3 \cdot (-285 \text{ kJ}) - (-1366 \text{ kJ}) = -275,7 \text{ kJ}$$

c) Al ser negativo el calor de formación, dicha reacción es exotérmica.

17.- ☒

- a) (1) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \Delta\text{H} = -285,5 \text{ kJ}$
(2) $\text{Ca}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}); \Delta\text{H} = -634,9 \text{ kJ}$
(3) $\text{Ca}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2; \Delta\text{H} = -985,6 \text{ kJ}$
La reacción: $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2; \Delta\text{H} = ?$
puede expresarse como: (3) – (2) – (1)
 $\Delta\text{H} = -985,6 \text{ kJ} - (-634,9 \text{ kJ}) - (-285,5 \text{ kJ}) = -65,2 \text{ kJ}$
 $\Delta\text{H}_{\text{hidratación}} = -65,2 \text{ kJ/mol}$

b)
$$\frac{65,2 \text{ kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{56 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \text{ g}}{\text{ton}} = 1,164 \cdot 10^6 \text{ kJ/ton}$$

18.- ☒

- a) “Es la energía necesaria para romper un enlace de un mol de sustancia en estado gaseoso”.
- b) El J/mol, aunque al tratarse de una unidad demasiado pequeña suele utilizarse su múltiplo el kJ/mol.
- c) $\Delta\text{H}^0 = \Sigma E_c(\text{enl. rotos}) - \Sigma E_c(\text{enl. formados})$
- d) Porque el doble enlace está formado por un enlace “ σ ” y otro “ π ”, siendo éste último más débil que el primero por tratarse de un solapamiento lateral. (*se verá en la unidad 6*)

19.- ☒

- (1) $\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{C}(\text{g}); \Delta\text{H}_{\text{subl}} = 716,7 \text{ kJ}$
(2) $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g}); 4 \cdot E_{\text{enlace}}[\text{C-H}] = 1661,2 \text{ kJ}$
(3) $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g}); E_{\text{enlace}}[\text{H-H}] = 436,4 \text{ kJ}$
La reacción de formación: $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
puede considerarse como: (1) – (2) + 2·(3)
 $\Delta\text{H}_f = 716,7 \text{ kJ} - 1661,2 \text{ kJ} + 2 \cdot (436,4 \text{ kJ})$
 $\Delta\text{H}_f = -71,7 \text{ kJ/mol}$

20.- ☒

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$
 $\Delta\text{H}^0 = \Sigma E_c(\text{enl. rotos}) - \Sigma E_c(\text{enl. formados}) =$
 $1 \cdot E_c(\text{C}=\text{C}) + 1 \cdot E_c(\text{H-H}) - 1 \cdot E_c(\text{C-C}) - 2 \cdot E_c(\text{C-H}) =$
 $610 \text{ kJ} + 436 \text{ kJ} - 347 \text{ kJ} - 2 \cdot 415 \text{ kJ} = -131 \text{ kJ}$

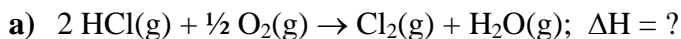
21.- ☒

- $\Delta\text{H}^0 = \Sigma E_c(\text{enl. rotos}) - \Sigma E_c(\text{enl. formados}) =$
 $1 \cdot E_c(\text{C-H}) + 1 \cdot E_c(\text{Cl-Cl}) - 1 \cdot E_c(\text{C-Cl}) - 1 \cdot E_c(\text{Cl-H}) =$
 $415,3 \text{ kJ} + 243,8 \text{ kJ} - 327,8 \text{ kJ} - 432,4 \text{ kJ} = -101,1 \text{ kJ}$

22.- ☒

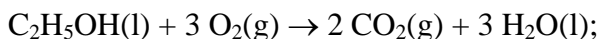
- R. formación: $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g}); \Delta\text{H}_f^0 = 36,2 \text{ kJ}$
 $\Delta\text{H}^0 = \Sigma E_c(\text{enl. rotos}) - \Sigma E_c(\text{enl. formados}) =$
 $36,2 \text{ kJ} = \frac{1}{2} \cdot E_c(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \cdot E_c(\text{Br-Br}) - 1 \cdot E_c(\text{H-Br})$
 $E_c(\text{H-Br}) = \frac{1}{2} \cdot 435,6 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \cdot 193,3 \text{ kJ} - 36,2 \text{ kJ}$
 $\Delta\text{H}_{\text{dis}}^0(\text{H-Br}) = 278,3 \text{ kJ/mol}$

23.- ☒



b) $\Delta\text{H} = \sum E_c(\text{enl. rotos}) - \sum E_c(\text{enl. formados}) =$
 $= 2 \cdot E_c(\text{H-Cl}) + \frac{1}{2} \cdot E_c(\text{O=O}) - 1 \cdot E_c(\text{Cl-Cl}) - 2 \cdot E_c(\text{H-O})$
 $= 2 \cdot 432 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \cdot 499 \text{ kJ} - 243 \text{ kJ} - 2 \cdot 460 \text{ kJ} = \mathbf{-49,5 \text{ kJ}}$

24.- ☒



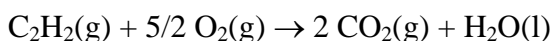
$\Delta\text{H} = \sum n_p \cdot \Delta\text{H}_f(\text{prod}) - \sum n_r \cdot \Delta\text{H}_f(\text{react}) =$
 $= 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-277,7 \text{ kJ}) = -1366,7 \text{ kJ};$

$\Delta\text{H}_{\text{comb}}(\text{etanol}) = \mathbf{-1366,7 \text{ kJ/mol}}$

$\Delta\text{S}^0 = \sum n_p \cdot \text{S}^0_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot \text{S}^0_{\text{reactivos}} =$
 $= 2 \cdot 213,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 3 \cdot 69,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - (160,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 3 \cdot 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -138,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta\text{S}_{\text{comb}}(\text{etanol}) = \mathbf{-138,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

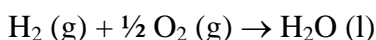
25.- ☒



$\Delta\text{G}^0 = \sum n_p \Delta\text{G}_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta\text{G}_f^0(\text{reactivos}) =$
 $2 \cdot (-394,4 \text{ kJ}) + (-273,2 \text{ kJ}) - 209,9 \text{ kJ} = -1271,9 \text{ kJ}$

$\Delta\text{G}_{\text{comb}}^0(\text{acetileno}) = \mathbf{-1271,9 \text{ kJ/mol}}$

26.- ☒



$\Delta\text{S}^0 = \sum n_p \cdot \text{S}^0(\text{productos}) - \sum n_r \cdot \text{S}^0(\text{reactivos}) =$
 $69,8 \text{ J/K} - (130,7 \text{ J/K} + \frac{1}{2} \cdot 204,8 \text{ J/K}) = -163,3 \text{ J/K}$

$\Delta\text{S}^0(\text{agua líquida}) = \mathbf{-163,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

27.- ☒



$\Delta\text{H} = \sum n_p \cdot \Delta\text{H}_f(\text{prod}) - \sum n_r \cdot \Delta\text{H}_f(\text{react}) = 2 \cdot (-296,4 \text{ kJ}) - 2 \cdot (-395,8 \text{ kJ}) = 198,8 \text{ kJ};$

$\Delta\text{S}^0 = \sum n_p \cdot \text{S}^0_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot \text{S}^0_{\text{reactivos}} =$
 $= 2 \cdot 248,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 204,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - (2 \cdot 256,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 189,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - T \cdot \Delta\text{S}; 0 = 198800 \text{ J} - T \cdot 189,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \Rightarrow \mathbf{T = 1050 \text{ K}}$

28.- ☒

La respuesta correcta es la **a**) pues “ ΔS ” es positivo (aumento del desorden) con lo que el término “ $-T \cdot \Delta\text{S}$ ” será negativo ya que “ T ” es siempre positivo; como “ ΔH ” es negativo (exotérmica), ambos términos serán negativos y “ ΔG ” será negativo siempre y la reacción será espontánea.

29.- ☒

a) Sólo será espontánea ($\Delta\text{G} < 0$) a “ T ” altas para que el término “ $-T \cdot \Delta\text{S}$ ” sea negativo y con un valor absoluto mayor que el de “ ΔH ”.

b) No será espontánea nunca pues ambos términos son positivos.

c) Será siempre espontánea, pues ambos términos serán siempre negativos.

d) Sólo será espontánea a “T” bajas para que el término “ $-T \cdot \Delta S$ ” sea positivo y con un valor absoluto menor que el de “ ΔH ”.

30.-

No, pues si $\Delta S < 0$ y T es lo suficientemente alto el término “ $-T \cdot \Delta S$ ” será positivo y si es mayor que el valor absoluto de “ ΔH ”, “ ΔG ” será positivo, y por consiguiente, no espontánea.

Un sistema termodinámico tiene siempre entropía positiva, pues entropía nula significaría ausencia total de desorden y tal situación sólo es factible a 0K, temperatura inalcanzable según el tercer principio de la Termodinámica

31.-

a) Sólo la reacción (3) es espontánea a todas las temperaturas pues tanto “ ΔH ” como “ $-T \cdot \Delta S$ ” son negativos, y por tanto, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ es también negativo.

b) La reacción (2) es espontánea a “T” bajas, siempre que $|\Delta H| > |-T \cdot \Delta S|$ con lo que $\Delta G < 0$.

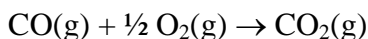
c) La reacción (1) es espontánea a “T” altas, siempre que $|-T \cdot \Delta S|$ sea mayor que $|\Delta H|$ con lo que $\Delta G < 0$.

32.-

a) En todos los casos $\Delta G < 0$

b) Sería necesario conocer la entropía de reactivos y productos, de manera que si $\Delta S = \sum n_p \cdot S_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S_{\text{reactivos}} > 0$ significaría que aumentaría el grado de desorden. Para conocer qué reacción va más rápida necesitaríamos conocer la constante de velocidad de cada reacción que depende de la energía de activación y de la temperatura, así como de la ecuación de velocidad (órdenes de reacción) y las concentraciones de los reactivos que aparezcan en dicha ecuación de velocidad. (Esta última pregunta corresponde a la unidad 3: Cinética Química).

33.-



$$\Delta H = \sum n_p \cdot \Delta H_f(\text{prod}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f(\text{react}) = -393,5 \text{ kJ} - (-110,5 \text{ kJ}) = -283 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = \sum n_p \cdot S^0_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S^0_{\text{reactivos}} =$$
$$= 213,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - (197,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + \frac{1}{2} (205,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})) = -86,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S ; 0 = -283 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-86,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = \mathbf{-257,1 \text{ kJ}}$$

luego se trata de una reacción **espontánea**.

34.-

a) **VERDADERO**, ya que $\Delta H_f^0 = 90,25 \text{ kJ/mol} > 0$

b) **FALSO**, pues la reacción $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ tiene $\Delta G = 51,30 \text{ kJ} - 86,57 \text{ kJ} < 0$, y por tanto el NO reacciona espontáneamente con el oxígeno del aire para dar NO_2 , lo que significa que este último es más estable.

c) **VERDADERO**, ya que $\Delta H = 33,18 \text{ kJ} - 90,25 \text{ kJ} < 0$.

d) **VERDADERO**, pues la reacción $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ tiene $\Delta G = 51,30 \text{ kJ} - 86,57 \text{ kJ} < 0$, y por tanto el NO reacciona espontáneamente con el oxígeno para dar NO_2 .

35.-

a) A mayor número de enlaces entre los átomos de carbono es lógico que sea más difícil separarlos, y que por tanto, la energía del enlace triple sea mayor que la del enlace doble y

que la de esta última sea mayor que la del enlace sencillo. Sin embargo, puede apreciarse que la energía del enlace doble no es el doble que la del enlace sencillo; esto es debido a que el enlace doble está formado por un enlace “ σ ” y otro “ π ” siendo este último más débil. Igualmente, la energía del enlace triple es bastante inferior al triple de la del enlace sencillo al estar formado por un enlace “ σ ” y dos enlaces “ π ”.

b) $C(\text{grafito}) \rightarrow C(\text{diamante}) \Delta G = 2,87 \text{ kJ} - 0 > 0$, luego la reacción **no es espontánea**.

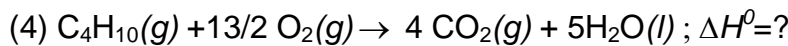
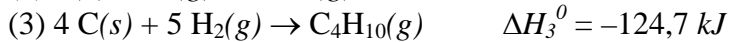
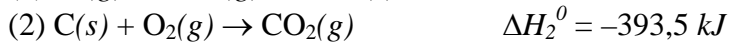
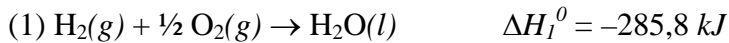
Soluciones a los ejercicios de los apuntes:

A.-

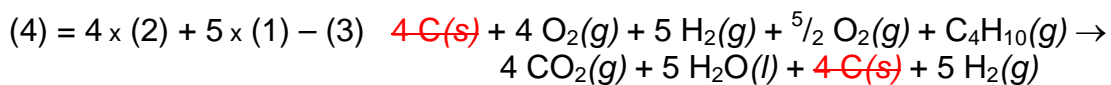
$$p = d \times g \times h \Rightarrow 1 \text{ atm} = 13546 \text{ kg} \times m^{-3} \times 9,8 \text{ m} \times s^{-2} \times 0,76 \text{ m} = 100890 \text{ kg} \times m^{-1} \times s^{-2}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \times l}{\text{mol} \times K} = 0,082 \frac{100900 \text{ kg} \times m^{-1} \times s^{-2} \times 10^{-3} m^3}{\text{mol} \times K} = \mathbf{8,3 J \times mol^{-1} \times K^{-1}}$$

B.-



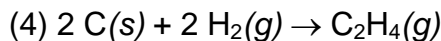
Aplicando la ley de Hess:



$$\Delta H^0 = 4 \times (-393,5 \text{ kJ}) + 5 \times (-285,8 \text{ kJ}) - 1 \times (-124,7 \text{ kJ}) = \mathbf{-2878,3 \text{ kJ}}$$

C.-

La reacción de formación del eteno $\text{C}_2\text{H}_4(g)$ a partir de sus constituyentes en estado normal es:



$$\text{luego } \Delta H_4^0 = 2 \times \Delta H_2^0 + 2 \times \Delta H_1^0 - \Delta H_3^0 = 2 \times (-393,13 \text{ kJ}) + 2 \times (-285,8 \text{ kJ}) - (-1422 \text{ kJ}) = 64,14 \text{ kJ}$$

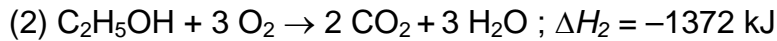
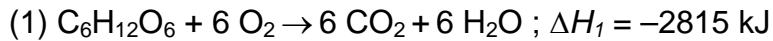
es decir, como en la reacción se ha formado 1 mol de eteno:

$$\Delta H_f^0 (\text{eteno}) = \mathbf{64,14 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}}$$

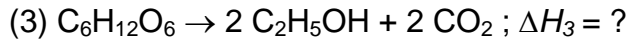
Se trata, pues, de una reacción endotérmica.

D.-

Las reacciones de combustión son, respectivamente:



La reacción de fermentación de la glucosa es:



(3) puede expresarse como (1) - 2x (2), luego:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2 \times \Delta H_2 = -2815 \text{ kJ} - 2 \times (-1372 \text{ kJ}) = \mathbf{-71 \text{ kJ}}$$

y la reacción es **exotérmica**.

E.-

La reacción es: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Enlaces rotos: 8 C-H, 2 C-C y 5 O=O

Enlaces formados: 6 C=O y 8 O-H

$$\Delta H^0 = \sum E_e(\text{enl. rotos}) - \sum E_e(\text{enl. formados})$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 8 E_e(\text{C-H}) + 2 E_e(\text{C-C}) + 5 E_e(\text{O=O}) - [6 E_e(\text{C=O}) + 8 E_e(\text{O-H})] \\ &= 8 \times 413 \text{ kJ} + 2 \times 347 \text{ kJ} + 5 \times 499 \text{ kJ} - (6 \times 745 \text{ kJ} + 8 \times 460 \text{ kJ}) = -1657 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_8) = \mathbf{-1657 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}}$$

F.-

$$\Delta H^0 = 2 \text{ mol} \times (-45,98 \text{ kJ/mol}) = -91,96 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= \sum n_p \cdot S^0_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S^0_{\text{reactivos}} = 2 S^0(\text{NH}_3) - [S^0(\text{N}_2) + 3 S^0(\text{H}_2)] = \\ &= 2 \text{ mol} \times (192 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) - [1 \text{ mol} \times (191 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) + 3 \text{ mol} \times (131 \text{ J/mol}\cdot\text{K})] = -200 \text{ J/K} \\ &= -0,200 \text{ kJ / K} \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0 = -91,96 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \times (-0,200 \text{ kJ/K})] = \mathbf{-32,36 \text{ kJ}}$$

luego será **espontánea**