

## Actividades

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

Pregunta abierta, pero hay que tener en cuenta que:

- En el sistema abierto, los procesos se realizan en condiciones ambientales y, por tanto, son válidos la combustión de un papel o de una cerilla, la oxidación del hierro, la evaporación del agua, etc.
- En los sistemas cerrados, es válido cualquier proceso que se realice en un recipiente cerrado para que no haya intercambio de materia con el exterior. Serían válidos la formación de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, la descomposición de pentacloruro de fósforo en tricloruro y cloro, etc. También serían válidas reacciones en recipientes abiertos entre sustancias líquidas o sólidas, como la neutralización de ácido clorhídrico con hidróxido sodico, etc.
- En los sistemas aislados, al no haber intercambio de calor con el exterior, forzosamente se deben realizar en un calorímetro: enfriamiento de un metal caliente en agua, disoluciones de distintas sales, etc.

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

Porque es prácticamente imposible determinar la posición, la velocidad, la energía, etc., de los miles de millones de partículas que hay en cualquier sistema químico. Por eso, el recurso más habitual es medir algunas propiedades macroscópicas que informan sobre el estado del sistema en su conjunto y no de las partículas concretas.

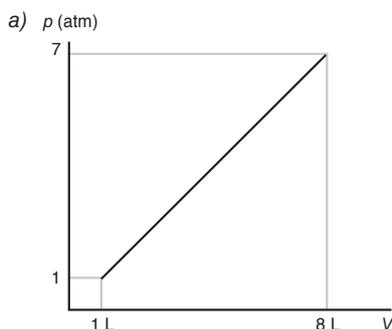
### 3. Expresa con tus palabras qué se entiende por variables termodinámicas, y cuándo estas se consideran funciones de estado.

Se denominan variables termodinámicas a aquellas que informan sobre las características macroscópicas de un sistema material en su conjunto: temperatura, densidad, pH, masa, volumen, etc.

Dentro de estas variables, se consideran funciones de estado aquellas magnitudes cuyo valor depende exclusivamente de la situación del sistema en cada momento, de manera que la variación de una función de estado depende únicamente de las situaciones final e inicial y no del proceso que haya sufrido el sistema en ese intervalo.

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

En todos los casos, el área subtendida entre la representación gráfica y el eje de abscisas equivale al trabajo realizado *por* o *sobre* el sistema, ya que esa área equivale al producto de presión por volumen, que es la manera más habitual de expresar el trabajo en termodinámica. Según eso:

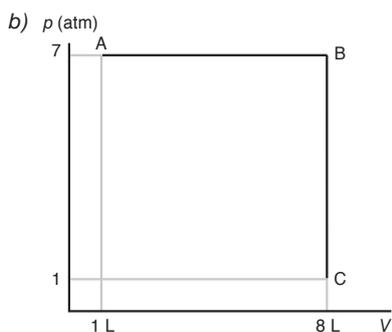


El área equivale a la de un trapecio:

$$S = \frac{B + b}{2} \cdot h \Rightarrow W = \frac{7 + 1}{2} \text{ atm} \cdot 7 \text{ L}; W = 28 \text{ atm L}$$

$$W = 28 \text{ atm L} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 2,84 \cdot 10^3 \text{ J} \Rightarrow W = -2,84 \text{ kJ}$$

El valor de este trabajo se considera negativo, ya que es un trabajo de expansión que el sistema realiza a costa de su energía interna.

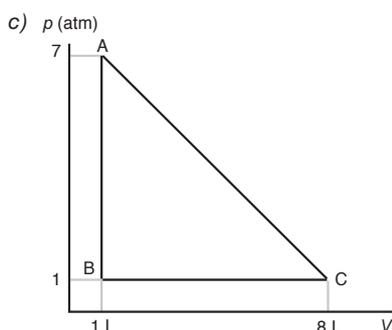


En este caso, el área equivale a la de un rectángulo:

$$S = b \cdot h \Rightarrow W = 7 \text{ L} \cdot 7 \text{ atm}; W = 49 \text{ atm L}$$

$$W = 49 \text{ atm L} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 4,96 \cdot 10^3 \text{ J} \Rightarrow W = -4,96 \text{ kJ}$$

El valor del trabajo también se considera negativo, ya que es un trabajo de expansión que el sistema realiza a costa de su energía interna.



En este caso, el trabajo equivale al área del triángulo ABC.

$$S = \frac{b \cdot h}{2} \Leftrightarrow W = \frac{7 \text{ L} \cdot 6 \text{ atm}}{2}; W = 21 \text{ atm L}$$

$$W = 21 \text{ atm L} \cdot \frac{101,3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 2,13 \cdot 10^3 \text{ J} \Leftrightarrow W = 2,13 \text{ kJ}$$

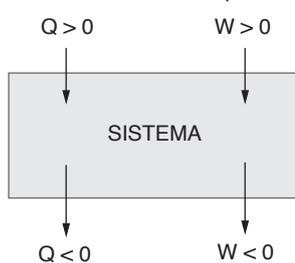
El trabajo se considera positivo, ya que es mayor (en valor absoluto) el valor positivo del trabajo de compresión (tramo CA) que

el valor negativo del trabajo de expansión (tramo BC); como en el tramo AB no se realiza trabajo ( $\Delta V = 0$ ), la diferencia entre ambos valores será positiva.

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

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

Sabemos que:  $\Delta U = Q + W$ , y siguiendo el criterio de signos propuesto:



- $W = -600 \text{ J}$ ;  $Q = -40 \text{ cal} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = -167,2 \text{ J}$   
 $\Delta U = (-167,2) \text{ J} + (-600) \text{ J}$ ;  $\Delta U = -767,2 \text{ J}$
- $Q = 300 \text{ cal} \cdot 4,18 \text{ J/cal} = 1254 \text{ J}$ ;  $W = 5000 \text{ J}$   
 $\Delta U = 1254 \text{ J} + 5000 \text{ J}$ ;  $\Delta U = 6254 \text{ J}$
- $W = p\Delta V$ ;  $W = 1,4 \text{ atm} \cdot 0,2 \text{ L}$   
 $= 0,28 \text{ atm L} \cdot 101,3 \text{ J/atm L} = 28,34 \text{ J}$   
 $\Delta U = 28,34 \text{ J}$

**6. Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:**

- Un sistema realiza un trabajo sin que se le comunique calor. ¿Podrá hacerlo de manera indefinida?
  - Cuando un sistema se expande sin intercambio de calor, ¿su energía interna aumenta?
  - En los procesos isotérmicos, ¿qué relación existe entre el calor y el trabajo que el sistema intercambia con el entorno?
  - En los procesos a volumen constante, ¿es inviable una reacción exotérmica?
  - En los procesos isobáricos ¿un aumento en el volumen del sistema indica que el proceso es endotérmico?
- No; ya que antes o después se terminará la energía interna del sistema.
  - No; el trabajo de expansión es negativo y, como no obtiene calor del entorno, su energía interna disminuirá.
  - Si la temperatura del sistema se mantiene constante, significa que la energía interna no se modifica; por tanto, el calor y el trabajo intercambiado con el entorno serán de igual magnitud, pero de signos opuestos. Según eso, cuando el

trabajo es de expansión, recibirá calor del entorno; si es de compresión, cederá calor al entorno.

- No es inviable; simplemente disminuye la energía interna del sistema, ya que el trabajo es nulo (al ser el volumen constante), y si el proceso es exotérmico el sistema cede calor.
- Sí. Cuando el sistema recibe calor (proceso endotérmico), puede aumentar la temperatura del sistema, como en este caso, o puede aumentar el volumen del sistema si se mantiene la presión constante.

**7. Justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:**

- El calor de una reacción a volumen constante es siempre menor que el calor de una reacción a presión constante.
  - En ciertas reacciones químicas, la variación de entalpía coincide con la variación de la energía interna.
  - En la naturaleza, los procesos isobáricos son más frecuentes que los procesos isocóricos.
- Falso. Que un calor sea mayor, menor o igual que el otro depende exclusivamente del trabajo de expansión o compresión que se da en el proceso, que a su vez está relacionado con la variación en el número de moles de las sustancias gaseosas que participan en la reacción.  
De forma general:  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$   
Como  $R$  y  $T$  siempre son valores positivos:  
Si  $\Delta n > 0 \rightarrow Q_p > Q_v$   
Si  $\Delta n < 0 \rightarrow Q_p < Q_v$
  - Verdadero. Cuando el número de sustancias gaseosas se mantiene constante en los reactivos y en los productos,  $\Delta nRT = 0$  y por tanto:  $Q_p = Q_v$ . Es decir:  $\Delta H = \Delta U$ .
  - Verdadero, ya que podemos considerar que la presión atmosférica se mantiene constante mientras dura el proceso.

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

En la ecuación entre gases  $A + 3 B \rightarrow 2 C$ , la variación en el número de moles es:

$$\Delta n = 2 - 4; \Delta n = -2 \text{ moles en estado gaseoso.}$$

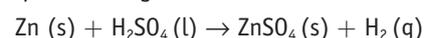
Como  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ , al ser  $\Delta n < 0$ , se cumple que  $Q_p < Q_v$  y, por tanto, se desprenderá menos calor a volumen constante.

Si la sustancia B fuera líquido, en ese caso  $\Delta n = 2 - 1$ ;  $\Delta n = 1 \text{ mol en estado gaseoso.}$

Y, por tanto,  $Q_p > Q_v$ , lo que nos indica que se desprendería más calor a volumen constante.

**9. La reacción entre 1 g de cinc y ácido sulfúrico en exceso desprende 2405 J en un recipiente abierto y 2443 J en un recipiente cerrado. ¿A qué se debe esa diferencia?**

La reacción que tiene lugar es:



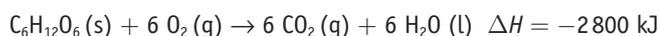
En este caso, la variación en el número de moles de sustancias en estado gaseoso es  $\Delta n = 1$  y, por tanto,  $Q_p > Q_v$ ; de ahí que se desprenda más calor en un recipiente cerrado ( $Q_v$ ) que en un recipiente abierto ( $Q_p$ ), ya que parte de la energía que se desprende en la reacción se utiliza en vencer la presión atmosférica cuando se desprende el hidrógeno molecular.

10. A temperatura ambiente y presión atmosférica, la variación de entalpía en la combustión de la glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) es:

$$\Delta H = -2800 \text{ kJ/mol}$$

Calcula qué calor se desprende si se quema un gramo de glucosa a volumen constante.

La combustión de la glucosa se puede expresar como:



Como  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ , en este caso:  $\Delta n = 6 - 6$

$\Delta n = 0$  moles en estado gaseoso.

Por tanto,  $Q_p = Q_v$ , y el calor que se desprende a volumen constante es el mismo que se desprende a presión constante; es decir:

$$\frac{-2800 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{\text{mol } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g}} = -15,6 \text{ kJ/g}$$

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

Las dos entalpías son negativas, es decir, se desprende calor en la formación del agua en ambos estados. Sin embargo, para que el agua esté en estado gaseoso se requiere suministrar cierta energía (calor de vaporización), por tanto su entalpía de formación es mayor (menos negativa).

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

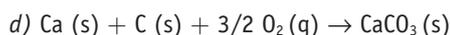
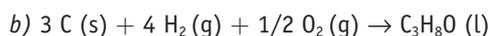
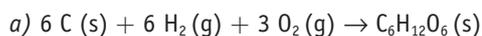
a) Glucosa (s):  $C_6H_{12}O_6$ .

b) Propanol (l):  $CH_3CH_2CH_2OH$ .

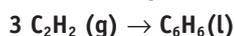
c) Ácido 2,3-dihidroxiutanodioico (s):



d) Carbonato cálcico (s):  $CaCO_3$ .



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



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

La ecuación de obtención del benceno es:  $3 C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$ , y utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos}), \text{ tendremos:}$$

$$\Delta H_R^0 = [(+49)] - [3 \cdot (-226,7)]$$

$$\Delta H_R^0 = (+49) + (680,1)$$

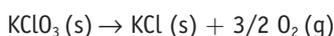
$$\Delta H_R^0 = +729 \text{ kJ/mol benceno}$$

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

$$\Delta H_f^0 KClO_3(s) = -91,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 KCl(s) = -436 \text{ J/mol}$$

La ecuación de descomposición térmica del clorato potásico es:



La variación de entalpía de esa reacción se obtiene mediante:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos}):$$

$$\Delta H_R^0 = [(-436)] - [(-91,2)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -344,8 \text{ kJ}$$

A partir de la ecuación  $pV = nRT \rightarrow$

$$\rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 150 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 6,14 \text{ moles } O_2$$

Como los 344,8 kJ que se desprenden se refieren a 3/2 moles de oxígeno, quedará:

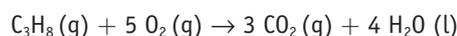
$$6,14 \text{ moles } O_2 \cdot \frac{-344,8 \text{ kJ}}{1,5 \text{ moles } O_2} = -1411 \text{ kJ (se desprenden).}$$

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

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

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

La combustión del propano se puede expresar:



a) A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos}) \text{ tendremos:}$$

$$\Delta H_R^0 = [3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8)] - [(-103,8)]$$

$$\Delta H_R^0 = (-1180,5) + (-1143,2) + (103,8);$$

$$\Delta H_R^0 = -2220 \text{ kJ/mol propano}$$

b) Los moles de propano que hay en la bombona son:

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{4 \text{ atm} \cdot 1,8 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} =$$

$$= 0,295 \text{ moles } C_3H_8$$

$$\text{Por tanto: } 0,295 \text{ moles } C_3H_8 \cdot \frac{-2220 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8} = -654 \text{ kJ} \Leftrightarrow$$

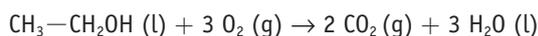
$$\Leftrightarrow 156,5 \text{ kcal se desprenden en esa combustión.}$$

**16.** En la combustión completa de 1 g de etanol ( $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ ) se desprenden 29,8 kJ, y en la combustión de 1 g de ácido etanoico ( $\text{CH}_3\text{—COOH}$ ) se desprenden 14,5 kJ. Determina numéricamente:

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

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

La ecuación de la combustión del etanol es:



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

$$\rightarrow \Delta H_c^\circ \text{ etanol} = -1370,8 \text{ kJ/mol}$$

A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

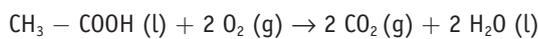
$$(-1370,8) = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8)] - [(\Delta H_f^\circ \text{ etanol}) + 0]$$

De donde:

$$\Delta H_f^\circ \text{ etanol} = (-787) + (-857,4) + 1370,8 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ \text{ etanol} = -273,6 \text{ kJ/mol}$$

De idéntica manera, para el ácido etanoico:



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

$$\Rightarrow \Delta H_c^\circ \text{ ácido etanoico} = -870 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando de nuevo la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) \cdot (-870) =$$

$$= [2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,8)] - [(\Delta H_f^\circ \text{ ácido etanoico}) + 0]$$

Por tanto:

$$\Delta H_f^\circ \text{ ácido etanoico} = (-787) + (-571,6) + 870 \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_f^\circ \text{ ácido etanoico} = -488,6 \text{ kJ/mol}$$

Según eso, y en valores absolutos:

a) El etanol tiene mayor entalpía de combustión; es más exotérmico.

b) El ácido acético tiene mayor entalpía de formación; es más estable.

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

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

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

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

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

a) ¿Qué sustancia genera más calor por gramo de masa?

b) ¿Qué desventajas tienen el carbón y el octano frente a los demás?

c) ¿Qué ventaja presenta el gas natural frente a los demás?

d) ¿Cuál consideras que sería el más beneficioso para una instalación industrial ubicada en tu localidad?

a) Teniendo en cuenta los datos que ofrece el enunciado:

• Para el carbón:  $\text{C}$  ( $M \cdot \text{mol} = 12 \text{ g/mol}$ )  $\rightarrow$

$$\rightarrow -349 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{12 \text{ g}} = -29,1 \text{ kJ/g}$$

• Para el metano:  $\text{CH}_4$  ( $M \cdot \text{mol} = 16 \text{ g/mol}$ )  $\rightarrow$

$$\rightarrow -890 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{16 \text{ g}} = -55,6 \text{ kJ/g}$$

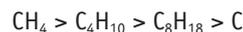
• Para el butano:  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  ( $M \cdot \text{mol} = 58 \text{ g/mol}$ )  $\rightarrow$

$$\rightarrow -2880 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{58 \text{ g}} = -49,7 \text{ kJ/g}$$

• Para el octano:  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  ( $M \cdot \text{mol} = 114 \text{ g/mol}$ )  $\rightarrow$

$$\rightarrow -5460 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{114 \text{ g}} = -47,9 \text{ kJ/g}$$

Según eso, el orden de mayor a menor capacidad calorífica por gramo de producto será:



b) Las desventajas del carbón: además de tener menor poder calorífico, es más sucio de almacenar y es más contaminante, ya que en su combustión suelen emitirse gases sulfurados que pueden originar fenómenos de lluvia ácida.

Las desventajas de las gasolinas: son más caras que los otros combustibles y no representan una mejora en cuanto a su poder calorífico.

c) Su poder calorífico es mayor, su combustión bastante limpia (emite menos dióxido de carbono a la atmósfera) y su suministro es más sencillo, ya que los gasoductos que transportan el gas natural desde Argelia o desde Rusia están facilitando su utilización industrial y doméstica.

d) Pregunta abierta. No es lo mismo la situación en Asturias que en Canarias.

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

a) El calor de combustión del etano y del propano.

b) La composición molar, en porcentaje, del gas utilizado.

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

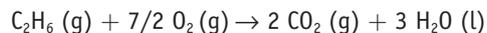
$$\Delta H_f^\circ \text{ etano (g)} = -85;$$

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

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

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

La ecuación de la reacción de combustión del etano es:



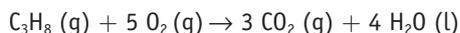
$$\Delta H_c^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

que se corresponde con:

$$\Delta H_c^\circ = [2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286)] - [(-85)]$$

$$\Delta H_c^\circ = -1561 \text{ kJ/mol etano}$$

La ecuación de la combustión del propano es:



$$\Delta H_c^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

En este caso:

$$\Delta H_c^\circ = [3 \cdot (-394) + 4 \cdot (-286)] - [(-104)];$$

$$\Delta H_c^\circ = -2222 \text{ kJ/mol propano}$$

Por otro lado, el n.º de moles de la mezcla gaseosa que se utiliza es:

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 422 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 17,27 \text{ mol}$$

Llamando  $x$  al número de moles de etano e  $y$  al número de moles de propano, se puede establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x + y = 17,27$$

$$1561x + 2222y = 36200$$

Resolviendo el sistema se obtiene:  $x = 3,29$   $y = 13,98$

Es decir, la mezcla está formada por 3,29 moles de etano y 13,98 moles de propano que supone un porcentaje molar de 19% de etano y 81% de propano.

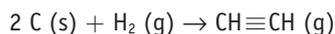
**19. Enuncia la ley de Hess y explica su aplicación al cálculo de entalpías de formación. A continuación, relaciona esta ley con el primer principio de la Termodinámica.**

La ley de Hess, formulada en 1840, señala que cuando la ecuación de una reacción química puede expresarse como suma de las ecuaciones de otras reacciones, el calor de esa reacción también equivale a la suma algebraica de los calores de las reacciones implicadas.

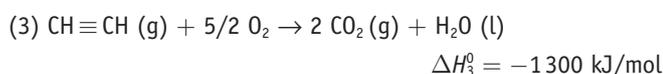
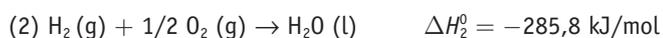
Es una aplicación del Primer Principio de la Termodinámica, ya que nos indica que la entalpía de una reacción depende únicamente de los estados final e inicial y no de los estados intermedios que puedan producirse en el transcurso de dicha reacción.

**20. Calcula la entalpía de formación estándar del etino ( $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ), sabiendo que las entalpías de combustión del C (s),  $\text{H}_2$  (g) y etino (g) son, respectivamente:  $-393,5$ ;  $-285,8$ ; y  $-1300$  kJ/mol.**

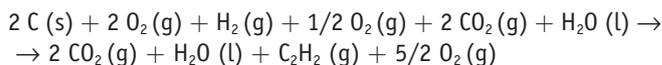
La ecuación de formación del etino a partir de sus elementos es:



Los datos que ofrece el enunciado del problema se pueden expresar mediante las ecuaciones:



Si se multiplica la ecuación (1) por dos, se mantiene la ecuación (2), se invierte la ecuación (3) y se suman todas las sustancias de las tres ecuaciones ya modificadas, se obtiene:



Que, simplificando, equivale a:  $2 \text{C} (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} (\text{g})$

Aplicando la ley de Hess, las operaciones aritméticas que se han realizado con las ecuaciones (1), (2) y (3) también se realizan con las entalpías de la reacción. Por tanto:

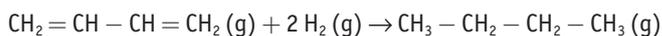
$$\Delta H_R^\circ = 2 \cdot \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + (-\Delta H_3^\circ)$$

$$\Delta H_R^\circ = 2 \cdot (-393,5) + (-285,8) + (1300)$$

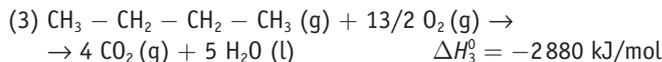
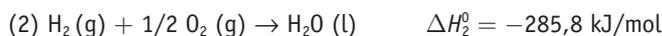
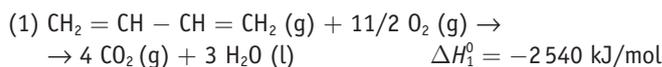
$$\Delta H_R^\circ = +227,2 \text{ kJ/mol etino}$$

**21. Los calores de combustión del 1,3-butadieno (g), el hidrógeno (g) y el butano (g) son, respectivamente:  $-2540$ ;  $-285,8$ ; y  $-2880$  kJ/mol. Con esos datos, halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.**

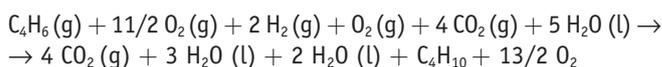
La reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno se puede expresar como:



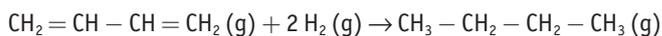
Los datos que ofrece el enunciado son:



Manteniendo la ecuación (1), multiplicando la ecuación (2) por dos e invirtiendo la ecuación (3), se obtiene:



Que simplificando, equivale a:



Realizando esas mismas operaciones con las entalpías de reacción (ley de Hess):

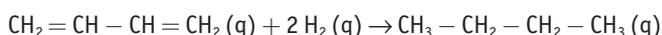
$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_1^\circ + 2 \cdot \Delta H_2^\circ + (-\Delta H_3^\circ)$$

$$\Delta H_R^\circ = (-2540) + 2 \cdot (-285,8) + (2880)$$

$$\Delta H_R^\circ = -231,6 \text{ kJ/mol butadieno}$$

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

La hidrogenación del butadieno transcurre según:



En este proceso se rompen dos enlaces H-H y dos enlaces C=C de los reactivos y se forman cuatro enlaces C-H y dos enlaces C-C de los productos.

A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H^\circ (\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^\circ (\text{enlaces formados})$$

tendremos:

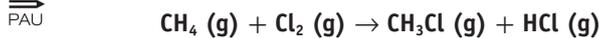
$$\Delta H_R^0 = [2 \cdot (436) + 2 \cdot (613)] - [4 \cdot (414) + 2 \cdot (347)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = (872 + 1226) - (1656 + 694)$$

$$\Delta H_R^0 = -252 \text{ kJ/mol}$$

Este valor es ligeramente superior al obtenido en la Actividad 21, ya que los valores de las entalpías de enlace son valores promedio que dan un valor aproximado, pero no exacto. En general, son más concluyentes los valores obtenidos a partir de las entalpías de reacción.

### 23. Calcula la entalpía de la reacción:



a partir de:

a) Las energías de enlace.

b) Las entalpías de formación.

Energías de enlace (kJ/mol):

C—H = 414; Cl—Cl = 244; C—Cl = 330; H—Cl = 430.

Entalpías de formación (kJ/mol):

$\Delta H_f^0(\text{CH}_4) = -74,9$ ;  $\Delta H^0(\text{CH}_3\text{Cl}) = -82$ ;  $\Delta H^0(\text{HCl}) = -92,3$ .

a) En la reacción  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  se rompe un enlace Cl—Cl y un enlace C—H, formándose un enlace H—Cl y un enlace C—Cl

A partir de la ecuación:

$$\sum \Delta H_R^0(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^0(\text{enlaces formados})$$

y teniendo en cuenta los valores que nos ofrece el enunciado:

$$\Delta H_R^0 = [(244) + (414)] - [(430) + (330)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -102 \text{ kJ}$$

b) Si se utiliza la ecuación:

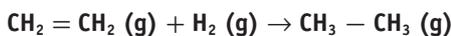
$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos}),$$

tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [(-82) + (-92,3)] - [(-74,9) + 0];$$

$$\Delta H_R^0 = -99,4 \text{ kJ}$$

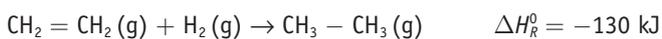
### 24. El eteno se hidrogena para dar etano, según:



$$\Delta H_R^0 = -130 \text{ kJ}$$

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

De la reacción de hidrogenación de eteno a etano que nos indica el enunciado:



se deduce que se ha roto un enlace C=C y un enlace H—H, formándose dos enlaces C—H y un enlace C—C.

Utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H^0(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^0(\text{enlaces formados})$$

quedará:

$$-130 = [(C=C) + (436)] - [2 \cdot (414) + (347)]$$

De donde se obtiene que la entalpía del enlace C=C es de 609 kJ/mol.

### 25. A partir de los siguientes datos:

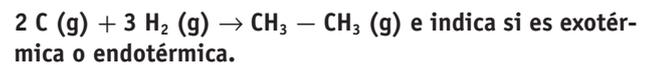
PAU Entalpía estándar de sublimación del C (s) = 717 kJ/mol.

Entalpía de formación del  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3(\text{g}) = -85 \text{ kJ/mol}$ .

Entalpía media del enlace H—H = 436 kJ/mol.

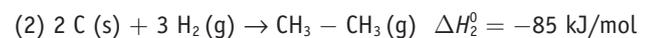
Entalpía media del enlace C—C = 347 kJ/mol.

a) Calcula la variación de entalpía de la reacción:



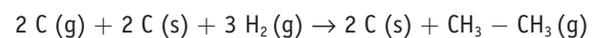
b) Determina el valor medio del enlace C—H.

a) Los datos que ofrece el enunciado son:

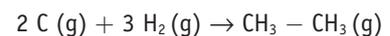


La ecuación  $2 \text{ C}(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3(\text{g})$  equivale a la inversa de la ecuación (1) multiplicada por dos, más la ecuación (2).

Si hacemos esas operaciones se obtiene:



que simplificando equivale a la ecuación que nos piden:



Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-\Delta H_1^0) + \Delta H_2^0 \rightarrow$$

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-717 \text{ kJ}) + (-85 \text{ kJ}) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -1519 \text{ kJ}, \text{ y por tanto es un proceso exotérmico.}$$

b) En esa reacción se han roto 3 enlaces H—H, y se han formado 6 enlaces C—H y un enlace C—C.

Utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H^0(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^0(\text{enlaces formados}),$$

tendremos:

$$-1519 = [3 \cdot (436) - [6 \cdot (C-H) + (347)]] \rightarrow$$

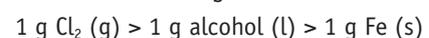
$$\rightarrow -1519 = 1308 - 6(C-H) - 347$$

De donde se obtiene que la entalpía del enlace C—H es de 413 kJ/mol.

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

La entropía es una magnitud termodinámica que nos informa sobre el grado de desorden de un sistema. Lógicamente, las sustancias en estado gaseoso tendrán mayor entropía que en estado líquido, y estas más que las que estén en estado sólido, considerándose que la entropía de una sustancia pura y perfectamente cristalina en el cero absoluto es cero. La entropía se mide en J/K.

Basándonos en ese concepto, la entropía de esas sustancias a temperatura ambiente, varía según:



Un detalle que se puede destacar es que si durante un proceso físico-químico se produce un aumento de la entropía general del Universo, podemos asegurar que ese proceso ha sido espontáneo.

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

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

En general, las sustancias en estado gaseoso tienen más entropía que en estado líquido o en estado sólido, ya que su mayor movilidad genera mayor desorden. Por eso, en los procesos en los que hay un aumento de sustancias gaseosas, también hay un incremento en la entropía del sistema.

Si no se produce esa variación entre las moléculas en estado gaseoso, habrá que fijarse si hay modificaciones en el número de moléculas en estado líquido o en estado sólido; si también hay una cierta igualdad en ese aspecto, suele haber mayor entropía en el miembro de la ecuación que tenga mayor número de sustancias. Según esos criterios, lo más previsible es que:

- a) Aumenta la entropía, ya que se forma una sustancia gaseosa que inicialmente no estaba.  
 b) Disminuye la entropía, ya que desaparece una sustancia en estado gaseoso, manteniéndose las demás en estado sólido.  
 c) Aumenta la entropía, ya que el agua pasa de estar en estado sólido a estado líquido.  
 d) Disminuye la entropía, ya que inicialmente hay tres moles de sustancias en estado gaseoso y después solo queda, una en forma de gas y dos en forma líquida.  
 e) Habrá muy poca diferencia, ya que el número de moles en estado gaseoso se mantiene constante en las sustancias iniciales y finales.

**28. Contesta las siguientes preguntas:**

- a) ¿Qué se entiende por «muerte térmica» del universo?  
 b) ¿Por qué todos los valores de entropía de las sustancias son positivos?  
 c) ¿Qué afirma el tercer principio de la Termodinámica?  
 d) ¿Puede haber reacciones espontáneas en las que la entropía del sistema disminuya?  
 a) Como los procesos naturales son espontáneos, siempre cursan con incremento de la entropía del Universo. Cuando esta entropía alcance su valor máximo, ya no será posible ninguna transformación físico-química, porque la entropía no podrá aumentar más. Se llegará entonces a la denominada «muerte térmica» del Universo.  
 b) Porque el valor de la entropía a 25 °C (298 K) siempre será mayor que a -273 °C (0 K o cero absoluto), que se toma como referencia de las entropías; la diferencia entre ambos valores siempre será positiva.  
 c) Indica que en el cero absoluto, una sustancia pura y perfectamente cristalina tendrá un valor de entropía cero, ya que estará infinitamente ordenada al ser nulo el desorden de sus partículas. Como esa situación es imposible de conseguir (no

habría movimiento de electrones dentro del átomo), también es imposible llegar a la temperatura del cero absoluto.

- d) Sí, siempre que esa disminución dentro del sistema sea inferior al aumento de entropía en el entorno del sistema. Lo que vaticina el 2.º Principio de la Termodinámica es que la variación total de entropía sea positiva, incluyendo en ese aspecto la variación de entropía del sistema y del entorno.

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

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

La ecuación de la formación del agua a partir de sus elementos es:



Como la entropía es función de estado, la variación de entropía de ese proceso se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\Delta S_R^\circ = \sum S^\circ (\text{productos}) - \sum S^\circ (\text{reactivos})$$

Que en este caso toma los siguientes valores:

$$\Delta S_R^\circ = (69,8) - \left( 130,7 + \frac{204,8}{2} \right) \rightarrow \Delta S_R^\circ = -163,3 \text{ J/mol K}$$

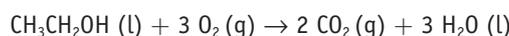
Es lógico que el valor de  $\Delta S_R^\circ$  sea negativo, ya que la entropía del producto (líquido) es más ordenada que la de los reactivos (gases).

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

b) Comenta el resultado obtenido.

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

a) La ecuación de combustión del etanol es:



A partir de la ecuación:

$$\Delta S_R^\circ = \sum \Delta S^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta S^\circ (\text{reactivos}),$$

tendremos:

$$\Delta S_R^\circ = [2 \cdot (213,8) + 3 \cdot (69,8)] - [(160,5) + 3 \cdot (204,8)]$$

$$\Delta S_R^\circ = (637) - (774,9) \rightarrow \Delta S_R^\circ = -137,9 \text{ J/mol K}$$

- b) La disminución de la entropía durante esa reacción es lógica, ya que en los reactivos había tres moles de sustancias gaseosas, y en los productos solo dos.

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

- a) ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿En qué condiciones?  
 b) La reacción:  $\text{A} (\text{s}) \rightarrow \text{B} (\text{s}) + \text{C} (\text{g})$  es espontánea a cualquier temperatura. Por tanto, si  $\Delta S > 0$ , ¿podemos deducir que  $\Delta H < 0$ ?  
 c) En la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno, ¿tendrán valores parecidos  $\Delta G$  y  $\Delta H$ ?

d) Una reacción exotérmica en las proximidades del cero absoluto, ¿transcurrirá espontáneamente?

e) ¿Por qué muchos procesos de disolución son endotérmicos y, sin embargo, espontáneos a temperatura ambiente?

f) En una reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , ¿cuándo estará en equilibrio la reacción?

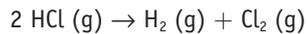
a) Sí, siempre que  $\Delta G$  sea negativo.

Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , para que  $\Delta G < 0$ , siendo  $\Delta H > 0$ , es necesario que el término  $T\Delta S$ , en valor absoluto, sea mayor que  $\Delta H$ . Eso se consigue en procesos en los que el aumento de entropía es muy alto, o bien aumentando la temperatura hasta conseguir ese efecto.

b) Sí, ya que si el proceso:  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$  es espontáneo a cualquier temperatura, significa que  $\Delta G < 0$  en todo momento.

Para  $T = 0$  K, el término entrópico ( $T\Delta S$ ) se anula y, por tanto, el término entálpico,  $\Delta H$ , también debe ser negativo para que la reacción sea espontánea.

c) Sí, ya que en la ecuación de la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno:



como el número de moles en estado gaseoso de los reactivos y de los productos es el mismo, la variación de entropía durante el proceso debe ser casi nula ( $T\Delta S \approx 0$ ), por tanto la variación de la energía libre debe tener un valor similar a la variación de entalpía:  $\Delta G \approx \Delta H$ .

d) Sí, ya que, al acercarnos al cero absoluto, el valor de entropía tiende a cero y el valor del término  $T\Delta S$  también irá disminuyendo. Según eso, el factor más determinante será el entálpico; si  $\Delta H < 0$ , lo más habitual es que también  $\Delta G < 0$  y, por tanto, la reacción sería espontánea.

e) Porque hay un incremento muy acusado de la entropía, ya que se pasa de una estructura ordenada del soluto a una desordenada en disolución. Por tanto, si  $\Delta S \gg 0$ , el aumento (en valor absoluto) del término entrópico  $T\Delta S$  compensa que el proceso sea endotérmico.

f) Para que la reacción esté en equilibrio se debe cumplir que  $\Delta G = 0$ ; es decir,  $\Delta H = T\Delta S$ .

Como el valor absoluto de  $\Delta H$  suele ser mayor que  $\Delta S$ , esa situación de igualdad se obtendrá cuando la temperatura sea elevada.

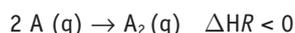
32. En una hipotética reacción  $2 A(g) \rightarrow A_2(g)$ , que es exotérmica:

a) ¿Qué signo tendrá  $\Delta S$ ?

b) ¿El proceso será espontáneo a temperaturas altas? ¿Y a temperaturas bajas?

c) Si la reacción fuera endotérmica, ¿cuándo sería espontáneo el proceso?

La reacción que tiene lugar es:



a) La entropía disminuye durante el proceso ( $\Delta S < 0$ ), ya que se pasa de dos moles de sustancias gaseosas a un solo mol.

b) Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , al ser  $\Delta H_r < 0$  y  $\Delta S < 0$ , si se quiere que  $\Delta G < 0$  el término  $T\Delta S$  tiene que ser en valor absoluto menor que el término  $\Delta H$ . Para ello, conviene que el valor de la temperatura sea lo más bajo posible.

c) Si la reacción fuera endotérmica ( $\Delta H_r > 0$ ), al ser  $\Delta S < 0$  nunca se conseguiría que  $\Delta G$  fuera negativa; es decir, a ninguna temperatura el proceso sería espontáneo.

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

Tenemos que:  $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{O}_2(g)$

Se sabe que:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Si  $\Delta G = 0$  el proceso está en una situación de equilibrio, que se consigue para una temperatura de:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Utilizando los datos del enunciado:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{179 \text{ kJ/mol}}{0,160 \text{ kJ/mol K}} = 1119 \text{ K}$$

Es decir, a una temperatura de 1119 K (846 °C) la descomposición del carbonato cálcico está en equilibrio; para temperaturas mayores, el término entrópico,  $T\Delta S$ , será mayor (en valor absoluto) que el término entálpico,  $\Delta H$ , y por tanto  $\Delta G < 0$ .

Según eso, para temperaturas superiores a los 846 °C, el proceso se puede considerar espontáneo.

## ■ Cuestiones y problemas

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

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

a) Variable intensiva es aquella cuyo valor es independiente de la masa que tenga el sistema. Por el contrario, el valor de la variable extensiva depende de la masa del sistema.

b) Según eso:

VARIABLES INTENSIVAS: presión, densidad, pH, temperatura, calor específico, concentración molar, normalidad.

VARIABLES EXTENSIVAS: volumen, masa, energía interna, entalpía, entropía.

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

b) En un recipiente cilíndrico con un émbolo móvil hay un gas que ocupa un volumen de 5 litros a presión de 1,4 atm. Si se suministra 200 calorías al gas y este se expande

hasta duplicar su volumen, manteniendo constante la presión, ¿qué variación de energía interna ha experimentado el gas?

$$a) \Delta U = \Delta Q + W$$

$$b) \Delta Q = 200 \text{ cal} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{\text{cal}} = 836 \text{ J}$$

(se considera que  $Q > 0$ , ya que lo absorbe el sistema)

$$W = p \Delta V; W = 1,4 \text{ atm} (10 - 5) \text{ L}; W = 7 \text{ atm L}$$

$$W = 7 \text{ atm L} \cdot 101,3 \frac{\text{J}}{\text{atm L}} = -709 \text{ J}$$

(se considera  $W < 0$ , por ser trabajo de expansión)

$$\text{Según eso: } \Delta U = 836 \text{ J} - 709 \text{ J}; \Delta U = 127 \text{ J}$$

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

b) En una bomba calorimétrica se quema una muestra de 2,44 g de naftaleno sólido ( $C_{10}H_8$ ) a volumen constante, desprendiéndose 90,2 kJ. ¿Qué calor se hubiera desprendido a presión atmosférica y 25 °C?

a)  $Q_v$  es el calor que se intercambia entre el sistema y el entorno cuando el proceso tiene lugar sin que se modifique el volumen del sistema (volumen constante, proceso isocórico).

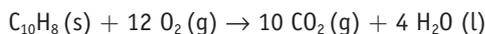
$Q_p$  es el calor que se intercambia entre el sistema y el entorno cuando el proceso tiene lugar a presión constante (proceso isobárico).

b) La  $M$  mol del naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) es 128 g/mol; por tanto:

$$Q_v = \frac{-90,2 \text{ kJ}}{2,44 \text{ g}} \cdot \frac{128 \text{ g } C_{10}H_8}{\text{mol}} = -4732 \text{ kJ/mol} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Q_v = -4732 \text{ kJ/mol}$$

A presión atmosférica y 25 °C, la combustión del naftaleno se puede expresar:



$$\text{Como } Q_p = Q_v + \Delta nRT \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta nRT = (10 - 12) \text{ mol} \cdot \frac{8,31 \text{ J}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta nRT = -4953 \text{ J} \Leftrightarrow \Delta nRT = -4,95 \text{ kJ}$$

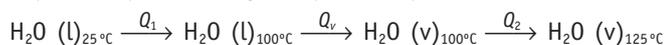
$$\text{Según eso: } Q_p = (-4732 \text{ J}) + (-4,95 \text{ kJ}); Q_p = -4737 \text{ kJ}$$

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

$$C_e H_2O(l) = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}; C_e H_2O(v) = 1,92 \text{ J/g } ^\circ\text{C};$$

$$L_{\text{vaporización}} = 2,25 \cdot 10^3 \text{ J/g}$$

El proceso que tiene lugar se puede esquematizar como:



$$\bullet Q_1 = m c_e \Delta T_1; Q_1 = 18 \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \cdot (100 - 25)^\circ\text{C}; \quad 5643$$

$$Q_1 = 5643 \text{ J}$$

$$\bullet Q_v = m \cdot L_v; Q_v = 18 \text{ g} \cdot 2,25 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{g}}; Q_v = 40,5 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\bullet Q_2 = m \cdot c_e \cdot \Delta T_2; Q_2 = 18 \text{ g} \cdot 1,92 \frac{\text{J}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \cdot (125 - 100)^\circ\text{C};$$

$$Q_2 = 864 \text{ J}$$

$$Q_{\text{Total}} = 5643 \text{ J} + 40,5 \cdot 10^3 \text{ J} + 864 \text{ J};$$

$$Q_{\text{Total}} = 47007 \text{ J} \Leftrightarrow Q_{\text{Total}} = 47 \text{ kJ}$$

$Q_{\text{Total}} > 0$ , porque es un calor que el sistema absorbe.

La variación de volumen que sufre el sistema será:

$$V_1(\text{agua}) \rightarrow 18 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{mL}}{\text{g}}; V_1 = 18 \text{ mL}$$

$$V_2(\text{vapor}) \rightarrow pV = nRT \rightarrow$$

$$\rightarrow V = \frac{nRT}{p}; V = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{1 \text{ atm}};$$

$$V_2 = 32,6 \text{ L}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1; \Delta V \approx 32,6 \text{ L}$$

De donde:

$$W = p \cdot \Delta V; W = 1 \text{ atm} \cdot 32,6 \text{ L}; W = 32,6 \text{ atm L}$$

$$W = 6 \text{ atm L} \cdot 101,3 \frac{\text{J}}{\text{atm L}} = 3300 \text{ J} \Leftrightarrow W = -3,3 \text{ kJ}$$

( $W < 0$ , ya que es un trabajo de expansión)

Por tanto:

$$\Delta U = \Delta Q + W \rightarrow \Delta U = 47 \text{ kJ} + (-3,3 \text{ kJ});$$

$$\Delta U = 43,7 \text{ kJ}$$

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

a) Exotérmica y rápida.      b) Endotérmica y rápida.

c) Exotérmica y lenta.      d) Endotérmica y lenta.

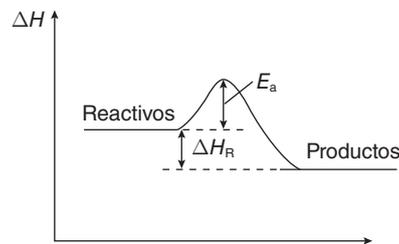
De forma general podemos decir que:

$$\text{Exotérmica} \Leftrightarrow \Delta H_R < 0$$

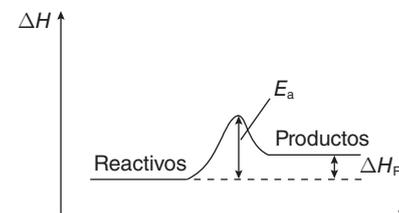
$$\text{Rápida} \Leftrightarrow \text{Energía de activación pequeña}$$

Según eso, tendremos:

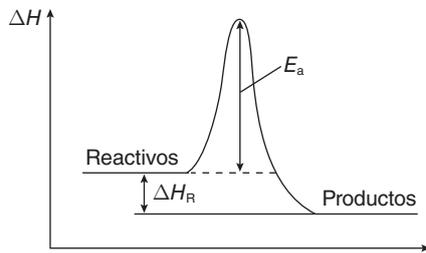
a) Exotérmica y rápida.



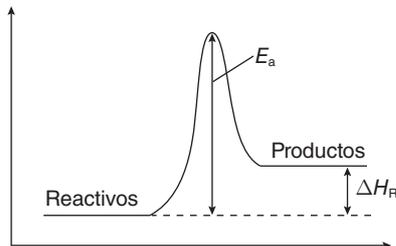
b) Endotérmica y rápida.



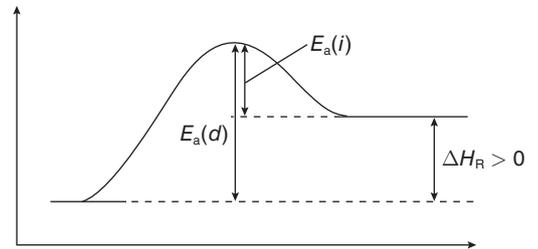
c) Exotérmica y lenta.



d) Endotérmica y lenta.



que la energía de activación de la reacción inversa. Según eso, la reacción  $A + B \rightarrow C$  es endotérmica.



Además, fijándonos en la gráfica podemos comprobar que, en valores absolutos:

$$\Delta H_R + E_a(i) = E_a(d) \rightarrow \Delta H_R = 85 - 42; \Delta H_R = 43 \text{ kJ}$$

La reacción es endotérmica, ya que:

$$\sum \Delta H_f^0(\text{productos}) > \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos}) \rightarrow \Delta H_R^0 = +43 \text{ kJ}$$

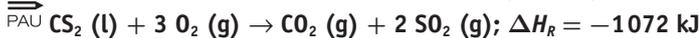
b) A partir de la expresión:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\text{tendremos: } 43 = \Delta H_f^0(\text{productos}) - (-120) \text{ kJ} \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_f^0(\text{productos}) = 43 - 120; \Delta H_f^0(\text{productos}) = -77 \text{ kJ}$$

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



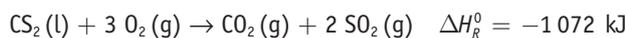
a) Calcula la entalpía de formación del  $\text{CS}_2$ .

b) Halla el volumen de  $\text{SO}_2$  emitido a la atmósfera, a 1 atm y 25 °C, cuando se ha liberado una energía de 6000 kJ.

Datos (en kJ/mol):

$$\Delta H_f^0 \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5; \Delta H_f^0 \text{SO}_2(\text{g}) = -296,4$$

a) La ecuación de la reacción es:



Utilizando:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$-1072 = [(-393,5) + 2 \cdot (-296,4)] - [(\Delta H_f^0(\text{CS}_2)) + 0] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_f^0(\text{CS}_2) = -85,7 \text{ kJ/mol}$$

$$b) \frac{6000 \text{ kJ} \cdot 2 \text{ mol SO}_2}{1072 \text{ kJ}} = 11,2 \text{ mol SO}_2$$

se liberan a la atmósfera.

$$\text{A partir de } pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p};$$

$$V = \frac{11,2 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$$V = 273 \text{ L de SO}_2 \text{ se desprenden.}$$

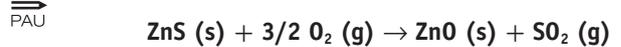
7. En una hipotética reacción  $A + B \rightarrow C$  se sabe que la  $E_a$  directa vale 85 kJ y la  $E_a$  inversa 42 kJ.

a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

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

a) Gráficamente, se comprueba que en las reacciones endotérmicas la energía de activación de la reacción directa es mayor

8. El sulfuro de cinc reacciona con el oxígeno según:



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

Datos (en kJ/mol):  $\Delta H_f^0 \text{ZnS}(\text{s}) = -184,1$ ;

$$\Delta H_f^0 \text{SO}_2(\text{g}) = -70,9; \Delta H_f^0 \text{ZnO}(\text{s}) = -349,3$$

A partir de la ecuación:  $\text{ZnS}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$  como:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [(-70,9) + (-349,3)] - [(184,1) + 0] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -236,1 \text{ kJ/mol ZnS}$$

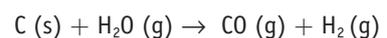
Como:

$$M \cdot \text{mol}(\text{ZnS}) = 97,4 \text{ g/mol} \rightarrow$$

$$\rightarrow 17,6 \text{ g ZnS} \cdot \frac{-236,1 \text{ kJ}}{97,4 \text{ g ZnS}} = -42,7 \text{ kJ se desprenden}$$

9. Las entalpías de formación estándar del  $\text{CO}(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  son, respectivamente,  $-110,5 \text{ kJ/mol}$  y  $-242,4 \text{ kJ/mol}$ . Calcula el calor absorbido o cedido, especificalo, cuando reacciona una tonelada de carbono con vapor de agua para formar hidrógeno molecular y monóxido de carbono.

La reacción que tiene lugar se puede expresar mediante la ecuación:



A partir de la expresión:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

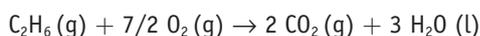
$$\Delta H_R^0 = [(-110,5)] - [(-242,4)] \rightarrow \Delta H_R^0 = +131,9 \text{ kJ/mol}$$

De donde:  $10^6 \text{ g C} \cdot \frac{131,9 \text{ kJ}}{12 \text{ g C}} = 1,1 \cdot 10^7 \text{ kJ}$  se absorben.

10. a) Las entalpías estándar de formación del agua (l) y del  $\text{CO}_2$  (g) son, respectivamente,  $-285,8 \text{ kJ/mol}$  y  $-393,5 \text{ kJ/mol}$ . Calcula la entalpía de formación del etano, sabiendo que su entalpía de combustión estándar es  $-1560 \text{ kJ/mol}$ .

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

a) La ecuación de combustión del etano se puede expresar como:



Como:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

$$-1560 = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8)] -$$

$$-[(\Delta H_f^0 (\text{etano}) + 0)]$$

$$-1560 = (-787) + (-857,4) - \Delta H_f^0 (\text{etano}) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_f^0 (\text{etano}) = -84,4 \text{ kJ/mol}$$

b)  $120 \text{ g C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g}} \cdot \frac{-1560 \text{ kJ}}{\text{mol}} = -6240 \text{ kJ}$

se liberan.

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

a) La entalpía normal de la reacción de descomposición.

b) La energía que se necesita para descomponer 1 kg de carbonato cálcico, si el rendimiento del proceso es del 85%.

Datos:  $\Delta H_f^0 \text{ CaCO}_3 = -1206 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 \text{ CaO} = -635 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 \text{ CO}_2 = -393 \text{ kJ/mol}$

a) A partir de la ecuación de descomposición:



$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

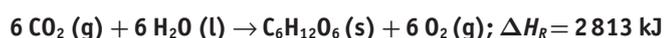
$$\Delta H_R^0 = [(-635) + (-393)] - [(-1206)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = 178 \text{ kJ/mol}$$

b) Como  $M \cdot \text{mol} (\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol} \rightarrow$

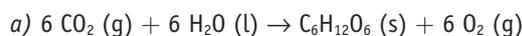
$$1000 \text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{178 \text{ kJ}}{100 \text{ g}} \cdot \frac{100}{85} = 2094 \text{ kJ}$$
 se necesitan

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



a) ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones estándar, se produce por cada gramo de glucosa formado?

b) ¿Qué energía se requiere en ese proceso?



$$\Delta H_R^0 = 2813 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} \cdot \frac{6 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0,033 \text{ mol O}_2$$

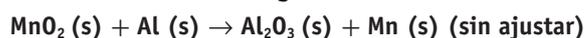
A partir de la ecuación de los gases:  $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p};$$

$$V = \frac{0,033 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,81 \text{ L de O}_2$$

b)  $\frac{2813 \text{ kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} = 15,6 \text{ kJ/g}$  de glucosa.

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



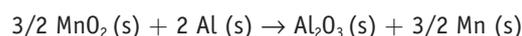
a) Halla la entalpía de esa reacción sabiendo que las entalpías de formación valen:

$$\Delta H_f^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{MnO}_2) = -520 \text{ kJ/mol}$$

b) ¿Qué energía se transfiere cuando reaccionan 10 g de  $\text{MnO}_2$  con 10 g de Al?

a) La reacción que tiene lugar se expresa como:



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [(-1676)] - [3/2 \cdot (-520)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -896 \text{ kJ}$$

b) Para determinar cuál es el reactivo limitante del proceso:

$$10 \text{ g MnO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{87 \text{ g}} = 0,115 \text{ moles MnO}_2;$$

$$10 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{27 \text{ g}} = 0,37 \text{ moles Al}$$

En función de la estequiometría de la reacción:

$$0,115 \text{ moles MnO}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles Al}}{1,5 \text{ moles MnO}_2} = 0,153 \text{ mol Al}$$

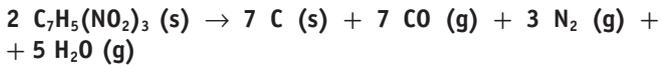
se necesitan y el  $\text{MnO}_2$  es el reactivo limitante.

Según eso:

$$0,115 \text{ moles MnO}_2 \cdot \frac{-896 \text{ kJ}}{1,5 \text{ moles MnO}_2} = -68,7 \text{ kJ}$$

se desprenden en la reacción.

**14. La descomposición explosiva del trinitrotolueno  $C_7H_5(NO_2)_3$  se puede expresar según:**

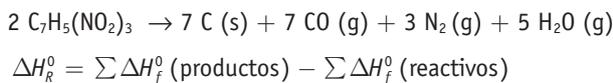


a) Halla la energía obtenida al descomponerse 1 kg de TNT.

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

Datos:  $\Delta H_f^0 C_7H_5(NO_2)_3 (s) = -64,1 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 CO (g) = -110,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 H_2O (v) = -241,8 \text{ kJ/mol}$

a) A partir de la ecuación de la reacción:



tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [7 \cdot (-110,5) + 5 \cdot (-241,8)] - [2 \cdot (-64,1)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -1854 \text{ kJ}$$

Es decir, se desprenden 1854 por cada 2 moles de TNT que se descomponen.

Como  $M \cdot \text{mol (TNT)} = 227 \text{ g/mol}$ :

$$1000 \text{ g(TNT)} \cdot \frac{1854 \text{ kJ}}{454 \text{ g(TNT)}} = 4084 \text{ kJ se desprenden.}$$

$$b) 1000 \text{ g(TNT)} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{227 \text{ g}} = 4,41 \text{ moles TNT}$$

A partir de la estequiometría de la reacción, se formarán:

$$4,41 \text{ mol TNT} \cdot \frac{7 \text{ mol CO (g)}}{2 \text{ mol TNT}} = 15,4 \text{ mol CO (g)}$$

$$4,41 \text{ mol TNT} \cdot \frac{3 \text{ mol N}_2 (g)}{2 \text{ mol TNT}} = 6,6 \text{ mol N}_2 (g)$$

$$4,41 \text{ mol TNT} \cdot \frac{5 \text{ mol H}_2O (g)}{2 \text{ mol TNT}} = 11 \text{ mol H}_2O (g)$$

En total:  $15,4 + 6,6 + 11 = 33$  moles de sustancias gaseosas.

$$\text{A partir de } pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p};$$

$$V = \frac{33 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 773 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$V = 2092 \text{ L}$  de sustancias gaseosas se liberan.

**15. La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos, que suponemos equivale a hidrocarburos saturados de fórmula ( $C_8H_{18}$ ):**

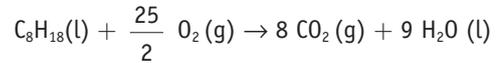
a) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 litros de gasolina ( $d = 0,78 \text{ g/mL}$ ).

b) Halla la masa de  $CO_2$  que se emite a la atmósfera en esa combustión.

c) Si el consumo de un vehículo es de 6 litros por cada 100 km, ¿qué energía necesita por cada km recorrido?

$\Delta H_f^0 CO_2 (g) = -394 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 H_2O (g) = -242 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0 C_8H_{18} (l) = -250 \text{ kJ/mol}$

a) La ecuación de combustión del octano es:



Utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-242)] - [(250)];$$

$$\Delta H_R^0 = -5080 \text{ kJ/mol octano}$$

$$50 \text{ litros gasolina} \Leftrightarrow 50 \cdot 10^3 \text{ mL } C_8H_{18} \cdot \frac{0,78 \text{ g}}{\text{mL}} =$$

$$= 39 \cdot 10^3 \text{ g } C_8H_{18}$$

$$39 \cdot 10^3 \text{ g } C_8H_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g}} \cdot \frac{5080 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 1,74 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

se desprenden.

b) A partir de la estequiometría de la reacción:

$$39 \cdot 10^3 \text{ g } C_8H_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g}} \cdot \frac{8 \text{ mol } CO_2}{\text{mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{44 \text{ g } CO_2}{\text{mol } CO_2} =$$

$$= 120,4 \cdot 10^3 \text{ g } CO_2 \text{ se desprenden.}$$

$$c) \frac{6 \text{ litros}}{100 \text{ km}} \Leftrightarrow \frac{60 \text{ mL}}{\text{km}} \cdot \frac{0,78 \text{ g}}{\text{mL}} \cdot \frac{5088 \text{ kJ}}{114 \text{ g}} = 2085 \text{ kJ/km}$$

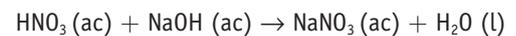
**16. En un calorímetro con 50 mL de una disolución 2 M de  $HNO_3$  se añaden 50 mL de otra disolución 2 M de  $NaOH$ , comprobándose que la temperatura del calorímetro sube de 21 °C a 32 °C. Calcula:**

a) La variación de la entalpía de la reacción de neutralización del  $HNO_3$ , en kJ/mol.

b) ¿Este resultado experimental se puede considerar totalmente válido? ¿Qué errores pueden haberse cometido?

(Considera que la densidad y el calor específico de las disoluciones son equivalentes a las del agua.)

a) La reacción de neutralización se expresa como:



Utilizando la ecuación:  $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t$

$$Q = (0,050 + 0,050) \text{ kg} \cdot 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \cdot (32 - 21)^\circ\text{C} \rightarrow$$

$$\rightarrow Q = 4,6 \text{ kJ se desprenden.}$$

Para saber los moles que han reaccionado de ácido nítrico:

$$n.^{\circ} \text{ moles} = V \cdot M \rightarrow 0,050 \text{ L} \cdot \frac{2 \text{ moles}}{\text{L}} = 0,1 \text{ mol } HNO_3$$

$$\text{Por tanto: } \frac{4,6 \text{ kJ}}{0,1 \text{ mol}} \Leftrightarrow \Delta H_R = -46 \text{ kJ/mol } HNO_3$$

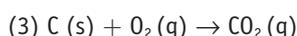
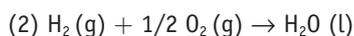
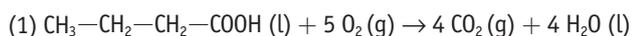
b) No se tiene en cuenta el equivalente en agua del calorímetro.

**17. a)** Escribe y ajusta las ecuaciones de combustión del ácido butanoico, el hidrógeno y el carbón.

**b)** Indica cuáles de los reactivos o productos de esas reacciones tienen una entalpía de formación nula en condiciones estándar.

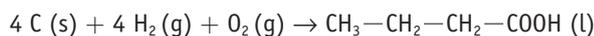
**c)** Aplicando la ley de Hess, explica cómo calcularías la entalpía de formación del ácido butanoico a partir de las entalpías de combustión de las reacciones del apartado a).

a) Las ecuaciones que nos piden en condiciones estándar son:

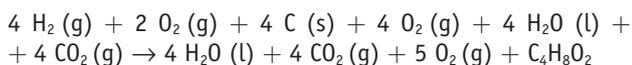


b) La entalpía de formación es nula ( $\Delta H_f^\circ = 0$ ) para el  $\text{O}_2\text{(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{(g)}$  y  $\text{C (s)}$  por ser elementos.

c) La ecuación de formación del ácido butanoico es:



Esta ecuación equivale a la suma de la ecuación (2) multiplicada cuatro veces, más la ecuación (3) también multiplicada cuatro veces, más la inversa de la ecuación (1); se obtendría:



que simplificando equivale a:

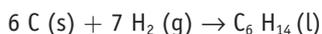


**18. Sabiendo que las entalpías estándar de combustión del hexano (l), del carbono (s) y del hidrógeno (g) son, respectivamente:  $-4\,192$ ;  $-393,5$ ; y  $-285,8$  kJ/mol, halla:**

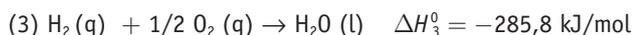
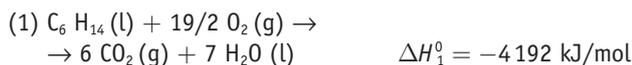
**a)** La entalpía de formación del hexano líquido en esas condiciones.

**b)** Los gramos de carbono consumidos en la formación del hexano cuando se han intercambiado 50 kJ.

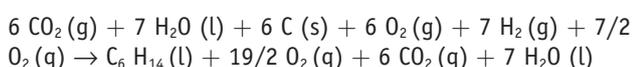
a) La ecuación de formación del hexano a partir de sus elementos en condiciones estándar es:



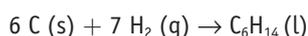
Las ecuaciones que se indican en el enunciado son:



Invirtiéndola ecuación (1), multiplicando la ecuación (2) por seis, multiplicando la ecuación (3) por siete, y sumando todas ellas, se obtiene:



Que, simplificando, equivale a:



Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^\circ = (-\Delta H_1^\circ) + 6\Delta H_2^\circ + 7\Delta H_3^\circ$$

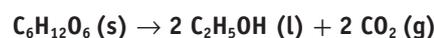
$$\Delta H_R^\circ = 4\,192 + 6 \cdot (-393,5) + 7 \cdot (-285,8) \rightarrow \rightarrow \Delta H_R^\circ = -170 \text{ kJ/mol}$$

Es decir, la entalpía de formación del hexano (l) es:

$$\Delta H_f^\circ = -170 \text{ kJ/mol}$$

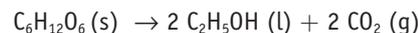
$$b) -50 \text{ kJ} \cdot \frac{6 \text{ moles}}{-170 \text{ kJ}} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 21,2 \text{ g de C}$$

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

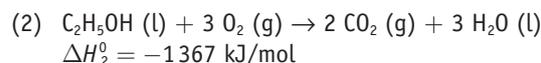
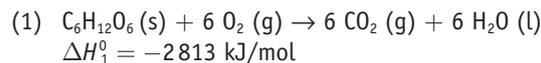


si las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son  $-2\,813$  y  $-1\,367$  kJ/mol, respectivamente.

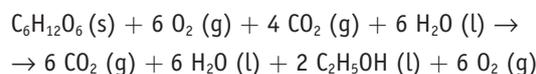
La ecuación de la fermentación de la glucosa es:



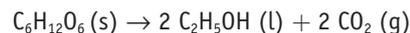
Las ecuaciones de combustión de la glucosa y del etanol son respectivamente:



La ecuación inicial se puede obtener manteniendo la ecuación (1) e invirtiendo la ecuación (2) multiplicada por dos. Se obtendría entonces:



Que, simplificando, equivale a:

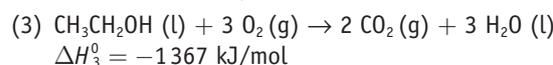
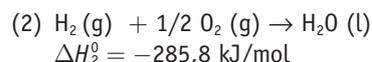
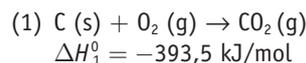


Aplicando la ley de Hess, tendremos que:

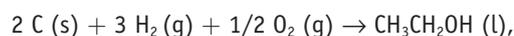
$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_1^\circ + 2(-\Delta H_2^\circ) \rightarrow \Delta H_R^\circ = (-2\,813) + 2 \cdot (1\,367) \rightarrow \rightarrow \Delta H_R^\circ = -79 \text{ kJ/mol glucosa}$$

**20. En condiciones estándar, los calores de combustión del carbono (s), el hidrógeno (g) y el etanol (l) son, respectivamente:  $-393,5$ ;  $-285,8$ ; y  $-1\,367$  kJ/mol. Halla la entalpía de formación del etanol.**

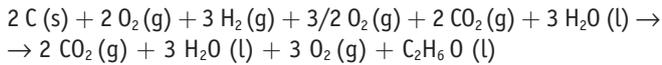
Las ecuaciones de combustión que nos indican:



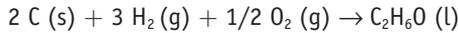
La ecuación de formación del etanol es:



que equivale a la ecuación (1) multiplicada por dos, más la ecuación (2) multiplicada por tres, más la ecuación (3) en sentido inverso. Quedaría:



Simplificando, se obtiene:



Utilizando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + 3 \cdot \Delta H_2^0 + (-\Delta H_3^0)$$

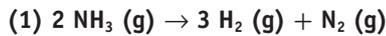
$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) + (+1367) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -277,4 \text{ kJ}$$

Es decir, la entalpía de formación del etanol (l) es:

$$\Delta H_f^0 = -277,4 \text{ kJ/mol}$$

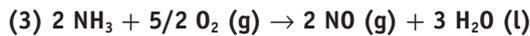
**21. Calcula la entalpía de formación del monóxido de nitrógeno a partir de las siguientes ecuaciones:**



$$\Delta H_1 = +92,2 \text{ kJ}$$

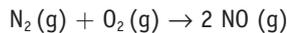


$$\Delta H_2 = -571 \text{ kJ}$$

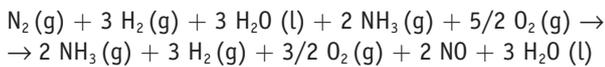


$$\Delta H_3 = -585 \text{ kJ}$$

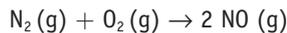
La ecuación de formación del NO se puede expresar según:



A partir de las ecuaciones que nos indica el enunciado, esa ecuación se puede obtener cambiando la ecuación (1) de sentido, cambiando la ecuación (2) de sentido y multiplicándola por 3/2 (para ajustar los oxígenos) y sumando la ecuación (3). Quedaría:



Simplificando:



Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^0 = (-\Delta H_1^0) + 3/2 \cdot (-\Delta H_2^0) + (\Delta H_3^0)$$

$$\Delta H_R^0 = (-92,2) + 3/2 \cdot (571) + (-585) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -179,3 \text{ kJ}$$

Ese valor está referido a 2 moles de NO; por tanto:

$$\Delta H_f^0 = \frac{-179,3 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = +89,7 \text{ kJ/mol}$$

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

El calor de disolución se puede obtener a partir de la ecuación:

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

$$Q = (100 + 2 + 25) \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (22 - 20) \text{ } ^\circ\text{C}; Q = 1062 \text{ J}$$

Como se han disuelto 2 g del hidróxido:

$$1062 \cdot \frac{\text{J}}{2 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{\text{mol}} = 21234 \text{ J/mol}$$

Y por tanto:  $\Delta H_{\text{disolución}}^0 = -21,2 \text{ kJ/mol}$  ( $\Delta H_{\text{dis}}^0 < 0$ , porque el proceso es exotérmico).

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

A partir de la ecuación:  $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t$ ;

$$Q = (100 + 10) \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot -6 \text{ } ^\circ\text{C}; Q = -2759 \text{ J}$$

$$2759 \cdot \frac{\text{J}}{10 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{53,5 \text{ g}}{\text{mol}} = 14760 \text{ J/mol} \Leftrightarrow$$

$\Leftrightarrow \Delta H_{\text{disolución}}^0 = 14,8 \text{ kJ/mol}$  (endotérmica), porque se enfría el entorno.

**24. Cuando se disuelven 20 g de nitrato amónico (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) en 150 g de agua, la temperatura de la disolución disminuye en 9 °C. Calcula la entalpía de disolución del nitrato amónico en esas condiciones.**

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t \rightarrow Q = (20 + 150) \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot -9 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow Q = -6395 \text{ J}$$

de donde:

$$\frac{6395 \text{ J}}{20 \text{ g}} \cdot \frac{80 \text{ g}}{\text{mol}} = 25,6 \text{ kJ/mol}$$

(endotérmica) porque el entorno se enfría.

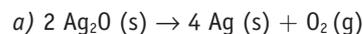
**25. Dada la reacción: 2 Ag<sub>2</sub>O (s) → 4 Ag (s) + O<sub>2</sub> (g).**

a) ¿Cuál es el valor de  $\Delta H_R$ ? Especifica si es una reacción exotérmica o endotérmica.

b) Calcula el calor que se transfiere en el proceso cuando se descompone 1 g de Ag<sub>2</sub>O.

c) Razona cuál será el signo de  $\Delta S$  de la reacción.

**Datos:**  $\Delta H_f^0 \text{ Ag}_2\text{O (s)} = -30,6 \text{ kJ/mol}$ .



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{(productos)} - \sum \Delta H_f^0 \text{(reactivos)}$$

y con los datos del enunciado:

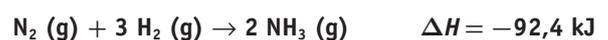
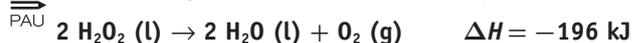
$$\Delta H_R^0 = [(0)] - [2 \cdot (-30,6)] \rightarrow \Delta H_R^0 = 61,2 \text{ kJ}$$

(endotérmica)

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

c) Previsiblemente,  $\Delta S_R^0 > 0$ , ya que se forma una sustancia gaseosa como producto de la reacción y no había gases en los reactivos.

**26. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:**



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

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

a) Por entropía se entiende la magnitud física que nos mide el grado de desorden de un sistema; es decir, a mayor desorden de las partículas del sistema, mayor entropía. Por tanto:

En la reacción (1), previsiblemente  $\Delta S_R^0 > 0$ , ya que se forma una sustancia gaseosa como producto de la reacción y no había gases entre los reactivos.

En la reacción (2)  $\Delta S_R^0 < 0$ , ya que se forman dos moles de una sustancia gaseosa y había 4 moles en los reactivos.

b) La espontaneidad de una reacción viene dada por la ecuación de Gibbs:  $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0$ .

en la que se relaciona el aspecto entálpico y el aspecto entrópico de una reacción química. Experimentalmente, se comprueba que los procesos espontáneos tienden a ser energéticamente más estables ( $\Delta H_R < 0$ ) y molecularmente más desordenados ( $\Delta S_R < 0$ ); esta doble tendencia la recoge la ecuación de Gibbs, que establece la necesidad de que  $\Delta G^0 < 0$  para que un proceso sea espontáneo.

Según eso:

- La reacción (1) será siempre espontánea, ya que  $\Delta H_R^0 < 0$  y  $\Delta S_R^0 > 0$ , por lo que  $\Delta G_R^0$  será negativo a cualquier temperatura.

- En la reacción (2)  $\Delta H_R^0 < 0$  y  $\Delta S_R^0 < 0$ . Para que sea espontánea, el factor entálpico debe ser mayor (en valor absoluto) que el factor entrópico; eso es más fácil de conseguir si la temperatura de la reacción es baja.

27. Dada la reacción:  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ , siendo  $\Delta H_R^0 = 43 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S_R^0 = 80 \text{ J/mol K}$ :

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

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

a) La entropía del sistema aumenta porque en los productos hay 1,5 moles de sustancias gaseosas, y en los reactivos solamente 1 mol.

b) Será espontánea cuando sea negativa la variación de la energía de Gibbs. En este caso:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \rightarrow \Delta G^0 = 43 \text{ kJ} - (298 \cdot 0,080) \text{ kJ}; \Delta G^0 = 19,2 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta G^0 > 0$  a 25 °C, la reacción no será espontánea.

Estará en equilibrio cuando  $\Delta G^0 = 0$ ; eso se consigue si  $\Delta H^0 = T \Delta S^0$ , de donde:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}; T = \frac{43 \text{ kJ}}{0,080 \text{ kJ/mol}}; T = 537,5 \text{ K}$$

28. Para una hipotética reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  en la que  $\Delta H^0 = -81 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^0 = -180 \text{ J/mol K}$ . ¿En qué intervalo de temperatura será espontánea?

Sabemos que  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ ,  $\Delta H^0 = -81 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S^0 = 180 \text{ J/mol/K}$

La reacción estará en equilibrio cuando  $\Delta G^0 = 0$ , y por tanto:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}; T = \frac{-81 \text{ kJ}}{0,180 \text{ kJ/K}}; T = 450 \text{ K}$$

Como  $\Delta H^0 < 0$  y  $\Delta S^0 < 0$ , el término entálpico favorece la espontaneidad y el término entrópico no; para que  $\Delta G^0 < 0$ , el producto  $T \cdot \Delta S$  debe ser menor en valor absoluto que  $\Delta H$ , y eso se consigue para temperaturas inferiores a 450 K. Es decir, para cualquier temperatura inferior a 450 K el proceso será espontáneo.

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

La ecuación de la vaporización del agua es:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

A partir de la ecuación de Gibbs:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$  y utilizando los datos del enunciado:

a) Para 50 °C  $\rightarrow$

$$\rightarrow \Delta G^0 = (44,3) \text{ kJ/mol} - 323 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/mol K} \rightarrow \rightarrow \Delta G^0 = 5,9 \text{ kJ} \text{ (no espontáneo)}$$

b) Para 100 °C  $\rightarrow$

$$\rightarrow \Delta G^0 = (44,3) \text{ kJ/mol} - 373 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/mol K} \rightarrow \rightarrow \Delta G^0 = 0 \text{ kJ} \rightarrow \text{(en equilibrio)}$$

c) Para 200 °C  $\rightarrow$

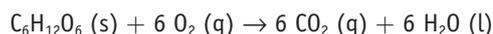
$$\rightarrow \Delta G^0 = (44,3) \text{ kJ/mol} - 473 \text{ K} \cdot (0,119) \text{ kJ/mol K} \rightarrow \rightarrow \Delta G^0 = -12 \text{ kJ} \rightarrow \text{(espontáneo)}$$

30. Determina la variación de energía libre de Gibbs en la combustión de la glucosa a 25 °C.

Datos:  $\Delta G_f^0(\text{kJ/mol})$ :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ : -911;  $\text{O}_2(\text{g})$ : 0,0;

$\text{CO}_2(\text{g})$ : -394,4;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ : -237,2.

La combustión de la glucosa transcurre según:



Como la energía libre de Gibbs es una función de estado, la variación que sufre en una reacción depende únicamente de sus valores inicial y final; es decir:

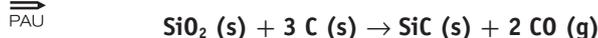
$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

Utilizando los datos del enunciado:

$$\Delta G_R^0 = [6 \cdot (-394,4) + 6 \cdot (-237,2)] - [(-911)] \rightarrow \rightarrow \Delta G_R^0 = -2879 \text{ kJ/mol}$$

Lo que nos indica que es un proceso espontáneo a temperatura ambiente.

## 31. Dada la reacción:

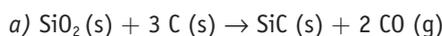


a) Halla la entalpía de la reacción.

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

Datos:  $\Delta S_R = 353 \text{ J/K mol}$ .

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



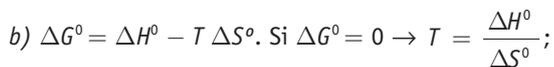
A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

y con los datos del enunciado:

$$\Delta H_R^\circ = [(-65,3) + 2 \cdot (-111)] - [(-911)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = 623,7 \text{ kJ}$$



$$T = \frac{623,7 \text{ kJ}}{0,353 \text{ kJ/K}}; T = 1767 \text{ K}$$

Al ser  $\Delta H_R^\circ > 0$  y  $\Delta S_R^\circ < 0$ , para que la reacción sea espontánea ( $\Delta G_R^\circ < 0$ ), el término entálpico debe ser menor que el término entrópico y eso se consigue aumentando la temperatura. Luego, para temperaturas superiores a 1767 K, la reacción será espontánea.

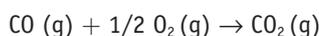
32. Determina la variación de la energía libre de Gibbs, a 25 °C, para la reacción de combustión de 1 mol de monóxido de carbono. ¿El proceso será espontáneo?

Datos:  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta H_f^\circ \text{CO}(\text{g}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$

$S_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = 213,6 \text{ J/mol K}$   $S_f^\circ \text{CO}(\text{g}) = 197,9 \text{ J/mol K}$

$S_f^\circ \text{O}_2(\text{g}) = 205,0 \text{ J/mol K}$

La ecuación de combustión del monóxido de carbono es:



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^\circ = [(-393,5)] - [(-110,5)] \rightarrow \Delta H_R^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$$

De idéntica manera:

$$\Delta S_R^\circ = \sum S_f^\circ(\text{productos}) - \sum S_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta S_R^\circ = [(213,6)] - [(197,9) + 1/2 \cdot (205)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_R^\circ = -86,8 \text{ J/mol}$$

Utilizando la ecuación de Gibbs:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

$$\Delta G_R^\circ = -283 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \cdot (-86,8 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ/K}] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta G_R^\circ = -257,2 \text{ kJ/mol}$$

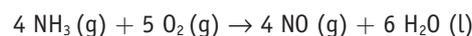
Al ser  $\Delta G_R^\circ < 0$  el proceso es espontáneo a esa temperatura.

□ Para profundizar

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

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

La reacción se puede expresar como:



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^\circ = [4 \cdot (+90,3) + 6 \cdot (-285,8)] - [4 \cdot (-46,2)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = -1169 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta H_R^\circ = Q_p \rightarrow Q_p = -1169 \text{ kJ}$

Sabemos que  $Q_p = Q_v + \Delta nRT \rightarrow Q_v = Q_p - \Delta nRT$

$$\Delta nRT = (4 - 9) \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K};$$

$$\Delta nRT = -12382 \text{ J} \Leftrightarrow$$

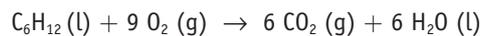
$$\Leftrightarrow \Delta nRT = -12,4 \text{ kJ}$$

Por tanto:  $Q_v = -1169 - (-12,4)$ ;  $Q_v = -1157 \text{ kJ}$

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

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

La ecuación de combustión del ciclohexano:



Como  $\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$

$$\Delta H_R^\circ = [6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8)] - [(-62)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = -4014 \text{ kJ/mol}$$

Sabiendo que:  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT$

$$\Delta nRT = (6 - 9) \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K};$$

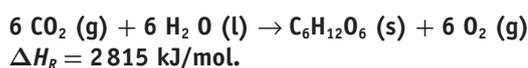
$$\Delta nRT = -7429 \text{ J} \Leftrightarrow \Delta nRT = -7,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -4014 \text{ kJ} - (-7,4) \text{ kJ}; \Delta U = -4007 \text{ kJ/mol}$$

Como  $M \cdot \text{mol}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 84 \text{ g}$ ; para 50 g de ciclohexano:

$$50 \text{ g C}_6\text{H}_{12} \cdot \frac{-4007 \text{ kJ}}{84 \text{ g}} = -2385 \text{ kJ}$$

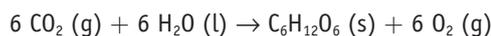
35. Durante la fotosíntesis, las plantas verdes sintetizan la glucosa según la siguiente reacción:



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

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

$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_R^\circ = 2815 \text{ kJ}$$

a) Como  $\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$   
 $2815 = [\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)] - [6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8)] \rightarrow$   
 $\rightarrow \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1261 \text{ kJ/mol}$

b) Como la  $M \cdot \text{mol} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g/mol}$ , tendremos:

$$50 \text{ g } (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot \frac{2815 \text{ kJ}}{180 \text{ g}} = 782 \text{ kJ se necesitan.}$$

c) Según la estequiometría de la reacción:

$$11 \text{ g } (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot \frac{6 \text{ mol O}_2}{\text{mol } (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} =$$

$$= 0,033 \text{ moles O}_2$$

A partir de  $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p}; V = \frac{0,033 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}};$$

$$V = 0,8 \text{ litros de O}_2$$

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



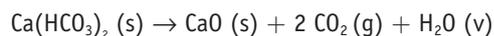
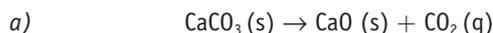
a) Indica cuál es la composición de la mezcla en % en masa.

b) Calcula el calor que se tiene que suministrar para descomponer 10 g de carbonato de calcio.

$$\text{Datos: } \Delta H_f^\circ \text{CaCO}_3 = -1206 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CaO} = -635 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 = -393 \text{ kJ/mol.}$$



Según las ecuaciones del enunciado, todo el agua se obtiene de la descomposición de hidrogenocarbonato de calcio, por lo que:

$$0,44 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 0,0244 \text{ mol H}_2\text{O} \leftarrow^{1:1} \rightarrow$$

$$0,0244 \text{ mol Ca} (\text{HCO}_3)_2 \cdot \frac{162 \text{ g}}{\text{mol}} = 3,96 \text{ g Ca} (\text{HCO}_3)_2$$

Por tanto, habrá  $5,00 - 3,96 = 1,04 \text{ g}$  de  $\text{CaCO}_3$ , que en porcentaje equivale a: 20,8 % de  $\text{CaCO}_3$  y 79,2 % de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

b) A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

y con los datos que se indican en el enunciado, tendremos:

$$\Delta H_R^\circ = [(-635) + (-393)] - [(-1206)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = 178 \text{ kJ/mol}$$

En nuestro caso, se necesitan:

$$10 \text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \cdot \frac{178 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 17,8 \text{ kJ}$$

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

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

La ecuación de combustión del propano es:

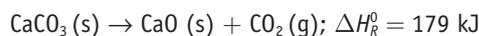


Como:  $\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$

$$\Delta H_R^\circ = [3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8)] - [(-103,8)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^\circ = -2220 \text{ kJ/mol}$$

Por otro lado:



$$1 \text{ tonelada CaO} \Leftrightarrow 10^6 \text{ g CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g}} \cdot \frac{179 \text{ kJ}}{\text{mol}} =$$

$$= 3,2 \cdot 10^6 \text{ kJ se necesitan.}$$

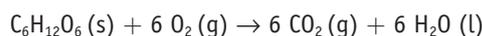
Como la  $M \cdot \text{mol} (\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \text{ g/mol}$ :

$$3,2 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{2220 \text{ kJ}} \cdot \frac{100}{75} = 84,6 \cdot 10^3 \text{ g} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 84,6 \text{ kg de propano se necesitan.}$$

**38. La combustión de la glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  en el metabolismo humano genera una energía de 2 813 kJ/mol. Si el torrente sanguíneo absorbe 25 moles de oxígeno en 24 horas, ¿cuántos gramos de glucosa se pueden quemar al día? ¿Qué energía se producirá en esa combustión?**

La ecuación de la combustión de la glucosa es:



$$\Delta H_R^\circ = -2813 \text{ kJ/mol}$$

$$25 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol (glucosa)}}{6 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{180 \text{ g}}{\text{mol}} = 750 \text{ g de glucosa}$$

se consumen en un día.

$$750 \text{ g (glucosa)} \cdot \frac{-2813 \text{ kJ}}{180 \text{ g}} = 11721 \text{ kJ} \Leftrightarrow 1,17 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

**39. En un hotel hay que calentar diariamente una media de 20 000 litros de agua de 18 °C a 45 °C utilizando gas natural (metano) para ello. Calcula:**

a) El consumo diario de gas natural, si el rendimiento del proceso es del 90 %.

b) El coste económico que eso supone, si el m<sup>3</sup>, medido en condiciones normales, cuesta 0,8 euros.

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

$$Q = m c_e \Delta t; Q = 20 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \cdot (45 - 18) ^\circ\text{C};$$

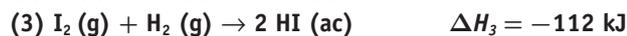
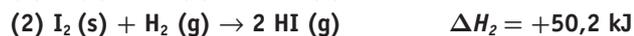
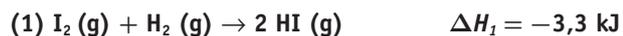
$$Q = 2257 \cdot 10^3 \text{ kJ se necesitan.}$$

$$a) 2257 \cdot 10^3 \cdot \frac{16 \text{ g CH}_4}{890 \text{ kJ}} \cdot \frac{100}{90} = 45,1 \cdot 10^3 \text{ g CH}_4 \text{ se gastan.}$$

$$b) 45,1 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{16 \text{ g}} = 63,1 \cdot 10^3 \text{ L} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 63,1 \text{ m}^3 \text{ de CH}_4 \cdot \frac{0,8 \text{ euros}}{\text{m}^3} = 50,5 \text{ euros.}$$

40. Dadas las siguientes reacciones, calcula:



a) El calor latente de sublimación del yodo.

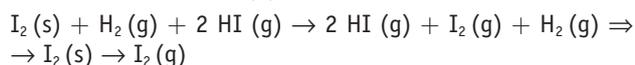
b) La entalpía de disolución del HI (g).

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

a) La ecuación de sublimación del yodo es:



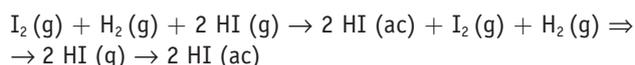
Esa ecuación equivale a la suma de la ecuación (2) más la inversa de la ecuación (1):



$$\Delta H_{R1}^0 = -\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0; \Delta H_{R1}^0 = -(-3,3) \text{ kJ} + 50,2 \text{ kJ};$$

$$\Delta H_{R1}^0 = 53,6 \text{ kJ}$$

b) La ecuación de disolución del HI: HI (g) → HI (ac) se puede obtener sumando a la ecuación (3) la inversa de la ecuación (1); quedaría:



$$\Delta H_{R2}^0 = -\Delta H_1^0 + \Delta H_3^0; \Delta H_{R2}^0 = -(-3,3) \text{ kJ} + (-112) \text{ kJ};$$

$$\Delta H_{R2}^0 = -108,7 \text{ kJ para dos moles. Por tanto:}$$

$$\Delta H_{R2}^0 = -54,4 \text{ kJ/mol.}$$

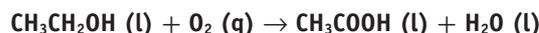
c) Los moles de HI (g) que se disocian son:

$$\rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{(900 / 760) \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} =$$

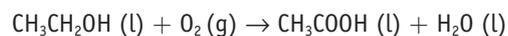
$$= 0,097 \text{ moles HI.}$$

$$\text{A partir de la ecuación (1): } 0,097 \text{ mol} \cdot \frac{3,3 \text{ kJ}}{2 \text{ mol HI}} = 0,16 \text{ kJ}$$

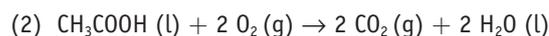
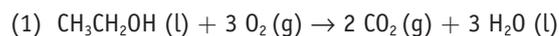
41. Halla la variación de entalpía de la reacción:



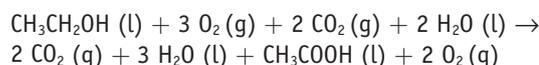
Sabiendo que al quemar, en condiciones estándar, 1 g de etanol y 1 g de ácido etanoico, se obtienen 29,8 kJ y 14,5 kJ, respectivamente.



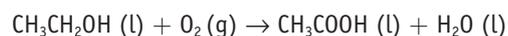
Las ecuaciones de combustión de ambos compuestos son:



y a partir de esas ecuaciones se obtiene la ecuación inicial sumando a la ecuación (1) la inversa de la ecuación (2). Se obtendría:



Que, simplificando, equivale a:



A partir de las masas molares del etanol (46 g/mol) y del ácido etanoico (60 g/mol), obtenemos:

$$29,8 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \frac{46 \text{ g}}{\text{mol}} = 1371 \text{ kJ/mol} \rightarrow \Delta H_{c(\text{etanol})}^0 = -1371 \text{ kJ/mol}$$

$$14,5 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \frac{60 \text{ g}}{\text{mol}} = 870 \text{ kJ/mol} \rightarrow \Delta H_{c(\text{ác. etanoico})}^0 = -870 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando la ecuación de Hess:

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + (-\Delta H_2^0); \Delta H_R^0 = (-1371) \text{ kJ} + (870) \text{ kJ};$$

$$\Delta H_R^0 = -501 \text{ kJ/mol}$$

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

a) A partir de las energías de enlace.

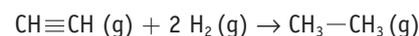
b) A partir de las entalpías de formación.

Energías de enlace (kJ/mol): C—H = 415;

H—H = 436; C—C = 350; C≡C = 825

$\Delta H_f^0$  (kJ/mol): etino = 227; etano = -85

a) La ecuación de hidrogenación se puede expresar como:



A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [(-85)] - [(227)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -312 \text{ kJ/mol}$$

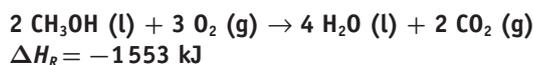
b) Si tenemos en cuenta los enlaces rotos y formados, vemos que se rompe un enlace C≡C y dos enlaces H—H, y se forman cuatro enlaces C—H y un enlace C—C. Según eso:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H^0(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^0(\text{enlaces formados})$$

$$\Delta H_R^0 = [(825) + 2 \cdot (436)] - [4 \cdot (415) + (350)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -313 \text{ kJ/mol}$$

43. Dada la reacción, en condiciones estándar:

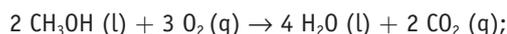


demuestra si el proceso es espontáneo.

Entropías estándar ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ):  $\text{CH}_3\text{OH} (\text{l}) = 126,8$ ;

$\text{O}_2 (\text{g}) = 205,0$ ;  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 70,0$ ;  $\text{CO}_2 (\text{g}) = 213,7$

La ecuación de combustión del metanol que ofrece el enunciado es:



$$\Delta H_R^0 = -1553 \text{ kJ}$$

Utilizando la ecuación:

$$\Delta S_R^0 = \sum S_f^0 (\text{productos}) - \sum S_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta S_R^0 = [4 \cdot (70) + 2 \cdot (213,7)] - [2 \cdot (126,8) + 3 \cdot (205)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_R^0 = -160,9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Utilizando la ecuación de Gibbs:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

$$\Delta G^0 = (-1553) \text{ kJ} - [298 \cdot (-0,161)] \text{ kJ}; \Delta G^0 = -1505 \text{ kJ};$$

por tanto, sí es espontánea.

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



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

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

a) La ecuación de oxidación:  $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$

$$\Delta H_R^0 = -198,2 \text{ kJ}$$

$$\text{Sabiendo que: } Q_p = Q_v + \Delta nRT \rightarrow Q_v = Q_p - \Delta nRT$$

$$\Delta nRT = (2 - 3) \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 673 \text{ K};$$

$$\Delta nRT = -5593 \text{ J} \Leftrightarrow \Delta nRT = -5,6 \text{ kJ}$$

Como  $Q_p = \Delta H_R^0$ , tendremos:

$$Q_v = (-198,2) \text{ kJ} - (-5,6) \text{ kJ} \rightarrow Q_v = -192,6 \text{ kJ}$$

A partir de la Mmol del  $\text{SO}_2$  (64 g/mol), vemos los moles que se oxidan:

$$96 \text{ g SO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{64 \text{ g}} \cdot \frac{192,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol SO}_2} = -144,5 \text{ kJ}$$

se desprenden.

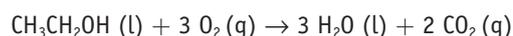
b) Para determinar la espontaneidad de un proceso se utiliza la ecuación de Gibbs:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ .

Como  $\Delta H^0 < 0$ , y previsiblemente también  $\Delta S^0 < 0$ , cuanto menor sea en valor absoluto el término entrópico, más posibilidad de que el proceso sea espontáneo ( $\Delta G^0 < 0$ ), y eso se consigue disminuyendo la temperatura.

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

Sustancia	$S^0 (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^0 (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})$	160,7	-277,6
$\text{O}_2$	205	0,0
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	70,0	-285,8
$\text{CO}_2 (\text{g})$	213,6	-393,5

La combustión del etanol se puede expresar mediante la ecuación:



Utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

y con los datos que se indican en el enunciado, tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8)] - [(-277,6)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -1367 \text{ kJ/mol}$$

De idéntica manera:

$$\Delta S_R^0 = \sum S_f^0 (\text{productos}) - \sum S_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta S_R^0 = [3 \cdot (70) + 2 \cdot (213,6)] - [(160,7) + 3 \cdot (205)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_R^0 = -138,5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Aplicando la ecuación de Gibbs:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ , calculamos a qué temperatura se establecería un equilibrio ( $\Delta G^0 = 0$ ).

$$\text{Si: } \Delta G^0 = 0 \rightarrow \Delta H^0 = T \Delta S^0 \rightarrow T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

$$T = \frac{-1367 \text{ kJ}}{-0,1385 \text{ kJ/K}}; T = 9870 \text{ K}$$

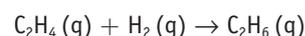
Es decir, para cualquier temperatura inferior a 9870 K, el proceso será espontáneo.

46. a) Justifica si la hidrogenación del eteno a etano es un proceso espontáneo a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

b) Si no lo es, ¿a partir de qué temperatura lo será?

Sustancia	$S^0 (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^0 (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$	209,0	+52,3
$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$	229,0	-84,7
$\text{H}_2 (\text{g})$	130,6	0,0

a) La hidrogenación del eteno se expresa:



Con los datos del enunciado:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [(-84,7)] - [(52,3)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -137 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_R^0 = \sum S_f^0 (\text{productos}) - \sum S_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta S_R^0 = [(229)] - [(209) + (130,6)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_R^0 = -110,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Como:

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

$\rightarrow \Delta G^0 = (-137) - [298 \cdot (-0,111)]; \Delta G^0 = -104 \text{ kJ}$ ,  
sí es espontánea a 25 °C.

b) Estará en equilibrio cuando  $\Delta G^0 = 0 \rightarrow$

Si:

$$\Delta G^0 = 0 \rightarrow \Delta H^0 = T \Delta S^0 \rightarrow$$

$$\rightarrow T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}; T = \frac{-137 \text{ kJ}}{-0,111 \text{ kJ/K}}; T = 1234 \text{ K}$$

Para cualquier temperatura inferior a 1234 K, será espontánea.

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

- El trabajo de expansión realizado en kJ/mol.
- La variación de energía interna experimentada.
- El incremento de entalpía del proceso.
- Si la variación de entropía en este proceso es  $\Delta S = 86,5 \text{ J/mol K}$ , ¿a partir de qué temperatura el proceso es espontáneo?

**Datos:**  $M_{\text{at}}(\text{Hg}) = 201$ ; densidad (Hg) = 13,6 g/mL

a) El trabajo de expansión será:  $W = -p \Delta V$

Como  $\Delta V = V_{\text{Hg}}(\text{g}) - V_{\text{Hg}}(\text{s}) \Delta V \approx V_{\text{Hg}}(\text{g})$

A partir de la ecuación de los gases:  $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p}; V = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 623 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 51,1 \text{ L}$$

Y por tanto:

$$W = -1 \text{ atm} \cdot 51,1 \text{ L} \rightarrow W = -51,1 \text{ atm L} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow W = -5175 \text{ J/mol}$$

El trabajo es negativo según el criterio de signos de la IUPAC, al ser un trabajo de expansión del sistema que se realiza a costa de la energía interna del propio sistema.

- b)
- $$\Delta U = Q + W$$
- $$Q = 270 \text{ J/g} \cdot 201 \text{ g/mol} \rightarrow Q = 54270 \text{ J/mol y}$$
- $$W = -5175 \text{ J/mol}$$

Por tanto:

$$\Delta U = Q + W = 54270 + (-5175) \text{ J/mol} \rightarrow \\ \rightarrow \Delta U = 49095 \text{ J/mol} \Leftrightarrow \Delta U = 49,1 \text{ kJ/mol}$$

c) Como el proceso se realiza a presión constante, el calor absorbido por el sistema coincide con la variación de entalpía de dicho proceso, que es endotérmico. Es decir:

$$\Delta H = Q_p \Leftrightarrow \Delta H = 54270 \text{ J/mol}$$

d) El proceso es espontáneo cuando  $\Delta G^0 < 0$ . Como el factor entálpico actúa en contra y el factor entrópico a favor de esa espontaneidad, esta situación se conseguirá cuando el factor entrópico sea mayor, en valor absoluto, que el factor entálpico.

Eso se consigue viendo a partir de qué temperatura el sistema ya no está en equilibrio, sino que se desplaza hacia la derecha de forma espontánea:

A partir de:

$$\Delta G_R^0 = 0 \rightarrow \Delta H^0 = T \Delta S^0 \rightarrow T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0};$$

$$T = \frac{54270 \text{ J}}{86,5 \text{ J/K}}; T = 627,4 \text{ K (temperatura de equilibrio)}$$

Para temperaturas superiores a 627,4 (superiores a 355 °C), el proceso será espontáneo.

**48. Justifica la veracidad o no de las siguientes afirmaciones:**

- En algunas reacciones, el calor de reacción a presión constante equivale a la variación de energía interna.
- Si un sistema absorbe calor y no realiza trabajo, su energía interna aumenta.
- El calor de vaporización siempre es mayor a volumen constante que a presión constante.
- Las entalpías de formación de un compuesto pueden ser positivas o negativas.
- La entalpía estándar de formación del Hg (s) es cero.
- La evaporación es un proceso exotérmico; por eso, nos refrescamos cuando estamos mojados y el agua se evapora con el aire.
- La entalpía de disolución del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es de +26,2 kJ/mol; por eso, su disolución se utiliza para enfriar el entorno.
- La condensación es un proceso espontáneo.
- Todas las reacciones exotérmicas son espontáneas.
- En las reacciones espontáneas la variación de entropía es positiva.
- La vaporización del agua es un proceso entrópico y endotérmico; por eso solo es espontáneo a partir de cierta temperatura.
- La reacción de combustión del butano es espontánea a cualquier temperatura.
- Muchas reacciones endotérmicas son espontáneas a altas temperaturas.
- Para una determinada reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , un aumento de temperatura favorece la espontaneidad de la reacción.
  - Verdadero, ya que  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ ; si  $\Delta n = 0$ , se cumple que  $Q_p = Q_v$  y  $Q_v = \Delta U$ .
  - Verdadero, ya que  $\Delta U = \Delta Q + W$ ; si  $W = 0$  y  $\Delta Q > 0$ , ya que el sistema absorbe calor,  $\Delta U > 0$ .
  - Verdadero, ya que  $\Delta V > 0$ , y, por tanto, el sistema se ahorra la energía en vencer la presión atmosférica. También se puede justificar a partir de la ecuación:  $Q_p = Q_v + p\Delta V \Leftrightarrow Q_p = Q_v + W$ ; si  $W < 0$  (trabajo de expansión), se cumple que  $Q_p < Q_v$ .
  - Verdadero. Habitualmente, las entalpías de formación son negativas, porque la sustancia formada es energéticamente más

estable que los elementos de partida; pero también puede haber compuestos con entalpía de formación positiva.

- e) Falso. En condiciones estándar, el mercurio es líquido, no sólido.
- f) Falso. Es un proceso endotérmico, y por eso nos «refrescamos». El calor que absorbe el agua al evaporarse lo «coge» de nuestro cuerpo, por eso este se refresca.
- g) Verdadero. Al ser un proceso endotérmico necesita absorber calor del entorno, y por tanto lo enfría.
- h) En la condensación se libera calor ( $\Delta H < 0$ ), pero disminuye la entropía ( $\Delta S < 0$ ), ya que las partículas abandonan el estado gaseoso y pasan al estado líquido. A temperaturas bajas, el término  $T \Delta S$  puede ser menor en valor absoluto que el término  $\Delta H$ , y por tanto ser un proceso espontáneo.
- i) Falso. Que una reacción sea exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) favorece la espontaneidad ( $\Delta G < 0$ ), pero no la asegura.
- j) Falso. Un aumento de entropía también favorece la espontaneidad de la reacción, pero no la asegura, ya que puede haber reacciones espontáneas con disminución de la entropía del sistema. Podemos asegurar la espontaneidad de un proceso si aumenta la entropía del Universo, no solo del sistema.
- k) Verdadero. En este caso  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ . Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el efecto entrópico y más posibilidades habrá de que  $\Delta G < 0$ .
- l) Falso. Sabemos que en la combustión del butano  $\Delta H < 0$ , pero a partir de su ecuación de combustión:
$$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 13/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{CO}_2(\text{g})$$
previsiblemente  $\Delta S < 0$ , ya que se forman 4 moles de sustancias gaseosas y había 7,5 moles como reactivos. Según eso, la combustión solo es espontánea a temperaturas bajas, ya que a partir de una determinada temperatura el término entrópico ( $T \Delta S$ ) será en valor absoluto mayor que el término entálpico, y por lo tanto  $\Delta G > 0$  y dejará de ser espontánea.
- m) Verdadero. Siempre que el proceso se realice con aumento de la entropía del sistema. En ese caso, el término entrópico ( $T \Delta S$ ) será en valor absoluto mayor que el término entálpico, y por tanto  $\Delta G < 0$  y la reacción será espontánea.
- n) Falso. La temperatura no influye; siempre será espontánea.

## Radiación solar y efecto invernadero

### Cuestiones

1. Sabiendo que el radio medio de la Tierra es 6 370 km, determina la superficie terrestre:

a)  $510 \cdot 10^6 \text{ m}^2$ ; b)  $5,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$ ; c)  $1,1 \cdot 10^{12} \text{ m}^2$

Respuesta b).

A partir de la expresión:  $S = 4\pi R^2 \rightarrow S = 4 \cdot \pi \cdot (6,37 \cdot 10^6)^2 \text{ m}^2$ ;  $S = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$ .

2. A partir de los datos del texto, halla la energía solar media que recibe el conjunto de la Tierra en un día primaveral:

a)  $1,51 \cdot 10^{22} \text{ J}$ ; b)  $3 \cdot 10^{22} \text{ J}$ ; c)  $6,2 \cdot 10^{22} \text{ J}$

Respuesta a).

Suponemos que al ser «día primaveral» el Sol incide 12 horas sobre la superficie terrestre. Según eso:

$$5,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^2 \cdot \frac{1400 \text{ J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{\text{hora}} \cdot \frac{12 \text{ horas}}{\text{día}} \cdot \frac{49}{100} = 1,51 \cdot 10^{22} \text{ J}$$

3. La superficie de la provincia de Guadalajara es de 12 170 km<sup>2</sup>. Si se aprovechara la milésima parte de la energía solar media que recibe esa provincia en un segundo, ¿a cuántos julios equivaldría?

a)  $8,35 \cdot 10^{12} \text{ J}$ ; b)  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ J}$ ; c)  $8,35 \cdot 10^9 \text{ J}$

Respuesta c).

Teniendo en cuenta los datos del texto:

$$12170 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \cdot \frac{1400 \text{ J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \cdot \frac{49}{100} \cdot 10^{-3} = 8,35 \cdot 10^9 \text{ J/s}$$

4. Sabiendo que, por término medio, la entalpía de combustión de un litro de gasolina es de 34 800 J, la energía obtenida en el apartado anterior equivale a la combustión de:

a)  $2,4 \cdot 10^5$  litros de gasolina; b)  $4,2 \cdot 10^5$  litros;

c)  $2,4 \cdot 10^6$  litros

Respuesta a).

Estableciendo la relación correspondiente:

$$8,35 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ litro gasolina}}{34800 \text{ J}} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ litros de gasolina}$$

en cada segundo.

5. En la provincia de Guadalajara está la Central Nuclear de Trillo, con una potencia nominal de 1000 MW. Si se aprovechara esa milésima parte de la potencia absorbida por la radiación solar en la provincia de Guadalajara, ¿a cuántas centrales nucleares como la de Trillo equivaldría?

a) 8 centrales nucleares; b) 0,08 centrales; c) 800 centrales.

Respuesta a).

De idéntica manera:

$$\frac{8,35 \cdot 10^9 \text{ J/s}}{1000 \cdot 10^6 \text{ W}} \approx 8 \text{ centrales nucleares.}$$