



---

# CUESTIONES Y PROBLEMAS DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

---

VOLUMEN 2: TERMOQUÍMICA

SERGIO MENARGUES

FERNANDO LATRE

AMPARO GÓMEZ

ENERO 2017



*“La química, lengua común de todos los pueblos”.*

### **INTRODUCCIÓN**

*El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los, cada vez más escasos, estudiantes de 2º de bachillerato que eligen las opciones de “Ciencias”, “Ciencias de la Salud” e “Ingeniería y Arquitectura”. Esto también constituye un reto para los profesores que, no solo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.*

*En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.*

*Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de las pruebas propuestas en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de grados del área de Ciencia e Ingeniería. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.*

*En el material original se presentan las pruebas correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2016) así como otras pruebas correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido solo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.*

*Las cuestiones, que son de respuestas múltiples, y los problemas, se han clasificado por materias, se presentan completamente resueltos y en todos ellos se ha indicado la procedencia y el año. Los problemas, en la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que en el caso de las Olimpiadas Nacionales se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema.*

*Los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:*

*Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez y Cristina Pastoriza (Galicia), José A. Cruz, Nieves González y Gonzalo Isabel (Castilla y León), Ana Tejero (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez y Octavio Sánchez (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández y Agustí Vergés (Balears), Fernando Nogales (Málaga), Joaquín Salgado (Cantabria), Pascual Román (País Vasco), Mercedes Bombín (Madrid).*

*Los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.*

*Finalmente, también agradecen a Ximena Martínez (<https://www.behance.net/ximeniux>) que les haya permitido utilizar de forma desinteresada la sugestiva imagen, de la que es autora, que aparece en la portada de todos estos libros.*

*Los autores*

## ***ÍNDICE***

1. [Cuestiones de termoquímica y termodinámica](#) 1
2. [Problemas de termoquímica y termodinámica](#) 161



**1. CUESTIONES de TERMOQUÍMICA y TERMODINÁMICA**

1.1. ¿Cuáles de las siguientes condiciones darán lugar a una reacción espontánea a cualquier temperatura?

- a)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
- b)  $\Delta H > 0, \Delta S = 0$
- c)  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
- d)  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
- e)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
- f)  $\Delta H = 0, \Delta S = 0$

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Castilla y León 2001-2002-2003-2008-2009)  
(O.Q.L. Canarias 2003) (O.Q.L. Almería 2005) (O.Q.L. Cádiz 2008) (O.Q.N. El Escorial 2012) (O.Q.N. Alicante 2013)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

a) Falso. Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|T\Delta S|$  o  $|\Delta H|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T$ .

- A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.
- A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

b) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S = 0$ , se cumple que a cualquier temperatura  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

c) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T$ .

- A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.
- A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

d) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ , se cumple que a cualquier temperatura  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

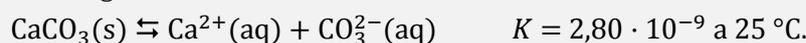
e) **Verdadero.** Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , se cumple que a cualquier temperatura  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

f) Falso. La propuesta es absurda.

La respuesta correcta es la e.

(En la cuestión propuesta en Murcia 1996 y Castilla y León 2008, se cambia en el enunciado endotérmico por  $\Delta H > 0$ , exotérmico por  $\Delta H < 0$ , disminución del desorden por  $\Delta S < 0$  y aumento del desorden por  $\Delta S > 0$  y en El Escorial 2012 se añade  $\Delta H = \Delta S = 0$ ).

1.2. Para la siguiente reacción:



Calcule  $\Delta G^\circ$  a esta temperatura.

- a)  $-48,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $48,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $69,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-21,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $21,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2011) (O.Q.L. La Rioja 2013)

La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K} \cdot \ln(2,80 \cdot 10^{-9}) = 48,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.3. Si la entalpía de vaporización del agua a 100 °C es 40,7 kJ mol<sup>-1</sup>, calcule  $\Delta S$  para la vaporización de 1,00 mol de H<sub>2</sub>O(l) a esta temperatura.

- a) 109 J K<sup>-1</sup>
- b) -109 J K<sup>-1</sup>
- c) 136 J K<sup>-1</sup>
- d) -40600 J K<sup>-1</sup>
- e) 40600 J K<sup>-1</sup>

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004)  
(O.Q.L. Castilla y León 2014) (O.Q.N. Madrid 2015)

La ecuación termoquímica correspondiente a la vaporización del H<sub>2</sub>O es:



La expresión que relaciona  $\Delta S$  con  $\Delta H$  a cierta temperatura es:

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

El valor de  $\Delta S$  es:

$$\Delta S = \frac{40,7 \text{ kJ}}{(100 + 273,15) \text{ K}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 109 \text{ J K}^{-1}$$

Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden en el sistema.

La respuesta correcta es la **a**.

(En la cuestión propuesta en Ciudad Real 1997 se pregunta el cálculo de  $\Delta S$  para la condensación con lo que el resultado tiene signo contrario al obtenido en la cuestión resuelta. En Madrid 2015 es kJ K<sup>-1</sup>).

1.4. La entropía del universo:

- a) Es siempre cero.
- b) Siempre aumenta.
- c) Permanece constante.
- d) Siempre disminuye.
- e) No tiene ninguna relación con el universo.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Madrid 2010) (O.Q.L. Galicia 2015)

De acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, en todo proceso espontáneo la entropía de un sistema aislado aumenta:

$$\Delta_{\text{total}} S = \Delta_{\text{sistema}} S + \Delta_{\text{entorno}} S$$

La progresión natural del universo es del orden al desorden, por lo tanto, en un **proceso espontáneo** la **entropía total siempre aumenta**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.5. Para una reacción,  $\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = -65 \text{ J K}^{-1}$ . Calcule el valor de  $\Delta G^\circ$  para esta reacción a  $25^\circ \text{C}$ .

- a) +19300 kJ
- b) -85 kJ
- c) -111 kJ
- d) -157 kJ
- e) -73 kJ

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2011) (O.Q.L. Galicia 2016)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  a partir de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  es:

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

El valor de  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -92 \text{ kJ} - (25 + 273,15)\text{K} \cdot \frac{-65 \text{ J}}{\text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -73 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la e.

1.6. ¿Cuál de las siguientes proposiciones es cierta?

- a) Las reacciones espontáneas siempre tienen  $\Delta H^\circ > 0$ .
- b) Las reacciones con valores positivos de  $\Delta S^\circ$  siempre son espontáneas a alta temperatura.
- c) Las reacciones espontáneas siempre tienen  $\Delta G^\circ > 0$ .
- d) Las reacciones espontáneas siempre tienen  $\Delta H^\circ < 0$ .
- e) Todas estas proposiciones son falsas.

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

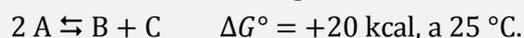
Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que:

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

- a) Falso. Si  $\Delta H^\circ > 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , se cumple que a cualquier temperatura  $\Delta G^\circ > 0$  y la reacción es no espontánea.
- b) Falso. Si  $\Delta S^\circ > 0$  y  $\Delta H^\circ > 0$ , aunque la temperatura sea suficientemente alta es posible que se cumpla que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ > 0$  y la reacción es no espontánea.
- c) Falso. Una reacción es no espontánea si  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ > 0$ .
- d) Falso. Si  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$  y la temperatura es suficientemente alta, se cumple que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ > 0$  y la reacción es no espontánea.
- e) **Verdadero. Todas son falsas.**

La respuesta correcta es la e.

1.7. Para una reacción entre gases ideales del tipo:



Si se parte solo de A, a  $25^\circ \text{C}$  y 1 atm, en ausencia de B y C:

- a) La reacción se produce hasta que  $\Delta G^\circ = 0$ , en cuyo caso  $K_p = 1$ .
- b) La reacción no se produce espontáneamente.
- c) La reacción directa es siempre espontánea en todas las condiciones.
- d) Por ser gases ideales, el equilibrio no depende de la temperatura.
- e) La constante de equilibrio no depende de la temperatura.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2002) (O.Q.L. Castilla y León 2012) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012) (O.Q.L. Cantabria 2015)

a) Falso. Teniendo en cuenta que  $\Delta G^\circ = +20 \text{ kcal} > 0$ , de acuerdo con el criterio de espontaneidad, la reacción no tiene lugar de forma espontánea. No obstante, de acuerdo con la relación existente entre  $\Delta G^\circ$  y  $K_p$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

sí que es cierto que cuando  $\Delta G^\circ = 0$  el valor de  $K_p = 1$ .

b) **Verdadero**. Teniendo en cuenta que  $\Delta G^\circ = +20 \text{ kcal} > 0$ , de acuerdo con el criterio de espontaneidad, **la reacción no tiene lugar de forma espontánea**.

c) Falso. La propuesta es absurda.

d-e) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante de equilibrio de una reacción solo cambia con la temperatura. El hecho de que sean gases ideales quiere decir que se les puede aplicar la ecuación de estado de los gases ideales.

La respuesta correcta es la **b**.

1.8. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a)  $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$
- b)  $\Delta S = 0$
- c)  $\Delta S > 0$
- d)  $\Delta S^\circ = 0$  para  $\text{Cl}_2(\text{g})$
- e)  $\Delta S < 0$

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

a) Falso. La expresión es incorrecta, el valor de  $\Delta G$  se calcula mediante la expresión:

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

b-e) Falso. El valor de  $\Delta S$  para el proceso no puede ser cero ni puede disminuir. Debe de aumentar ya que se pasa de 1 mol de gas a 2 moles de gas. El desorden aumenta.

c) **Verdadero**. El valor de  $\Delta S > 0$ , ya que **se pasa de 1 a 2 mol de gas**. Aumenta el desorden del sistema.

d) Falso. No tiene sentido hablar de  $\Delta S^\circ$  para el  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , en todo caso debería hablarse de  $S^\circ$ , no obstante, ese valor no puede ser cero. El valor cero de entropía se asigna al cristal perfecto en el cero absoluto de temperatura.

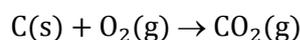
La respuesta correcta es la **c**.

1.9. La variación de entalpía estándar para la combustión del monóxido de carbono es  $-68 \text{ kcal mol}^{-1}$ , y la variación de entalpía estándar para su formación es  $-29 \text{ kcal mol}^{-1}$ . ¿Cuánto vale la variación de la entalpía estándar de formación del dióxido de carbono?

- a)  $+39 \text{ kcal mol}^{-1}$
- b)  $-97 \text{ kcal mol}^{-1}$
- c)  $-39 \text{ kcal mol}^{-1}$
- d)  $+97 \text{ kcal mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2003)

La ecuación química correspondiente a la formación de  $\text{CO}_2$  es:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos del problema son:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

(En la cuestión propuesta en la Castilla y León 2003 las entalpías están medidas en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

1.10. El gas X es soluble en agua. Si una disolución acuosa de X se calienta, se observa el desprendimiento de burbujas del gas X. De este hecho, se deduce que:

- El proceso de disolución de X en agua es exotérmico.
- El proceso de disolución de X en agua es endotérmico.
- $\Delta G^\circ$  es positivo para el proceso de disolución de X en agua.
- $\Delta G^\circ$  es negativo para el proceso de disolución de X en agua.

(O.Q.L. Murcia 1997) (O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

La ecuación termoquímica correspondiente al proceso es:



Por lo tanto, el proceso opuesto tendrá una variación de entalpía con signo contrario:



La respuesta correcta es la **a**.

1.11. En el cero absoluto, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- El volumen de un gas ideal es cero.
- Cesa todo movimiento molecular.
- La energía cinética de traslación de las moléculas es cero.
- Todo lo dicho.
- Nada de lo dicho.

(O.Q.L. Castilla y León 1997)

El **cero absoluto** es la temperatura teórica más baja posible. A esta temperatura, el nivel de energía del sistema es el más bajo posible, por lo que **las partículas**, según la mecánica clásica, **carecen de movimiento**; no obstante, según la mecánica cuántica, el cero absoluto debe tener una energía residual o energía de punto cero, para poder así cumplir el principio de indeterminación de Heisenberg.

La respuesta correcta es la **d**.

1.12. La temperatura de ebullición normal del disulfuro de carbono es 319 K. Sabiendo que el calor de vaporización de este compuesto es  $26,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule la presión de vapor a 298 K.

- 0,270 kPa
- 49,7 kPa
- 372 kPa
- 19,7 kPa
- 101 kPa

(Datos.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Madrid 2012)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La temperatura de ebullición normal a la que un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse su presión de vapor es 1 atm o 760 mmHg, con lo que la ecuación anterior se simplifica ya que,  $\ln p_1 = \ln 1 = 0$ .

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de presión de vapor es:

$$\ln p_2 = \frac{26,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{319 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \rightarrow p_2 = 0,49 \text{ atm}$$

Cambiando las unidades de la presión:

$$0,49 \text{ atm} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ kPa}}{10^3 \text{ Pa}} = 49,7 \text{ kPa}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.13. La pendiente de una representación de  $\ln(\text{presión de vapor})$  frente a  $T^{-1}$  para dióxido de carbono líquido es  $-0,77 \cdot 10^3 \text{ K}$ . El calor de vaporización es:

- a)  $14,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Burgos 1998)

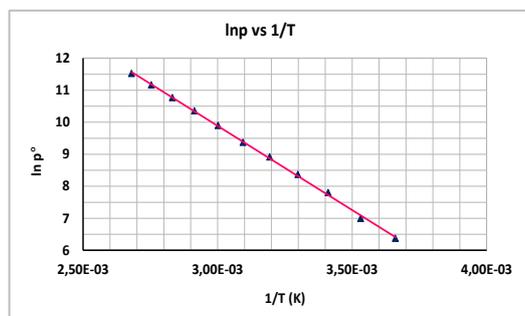
La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación de una recta:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln p_1$$

Representando  $\ln p$  frente a  $T^{-1}$  se obtiene la siguiente gráfica:



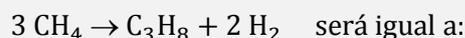
Como se observa en la gráfica, la pendiente de la recta es,  $m = -\Delta_{\text{vap}}H / R < 0$ .

El calor de vaporización es:

$$\Delta_{\text{vap}}H = (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (0,77 \cdot 10^3 \text{ K}) = 6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.14. Sabiendo que las energías medias de los enlaces C–H, C–C y H–H, son 99; 83 y 104 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, el valor de  $\Delta H^\circ$  de la reacción:



- a) 22 kcal
- b) -22 kcal
- c) 77 kcal
- d) -77 kcal
- e) 44 kcal

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Castilla y León 2002) (O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. Madrid 2011)  
(O.Q.L. Córdoba 2011) (O.Q.L. La Rioja 2013) (O.Q.L. Extremadura 2013)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 12 moles de enlaces C–H, mientras que se forman 8 moles de enlaces C–H, 2 moles de enlaces C–C y 2 moles de enlaces H–H.

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [12 E_{\text{C-H}}] - [8 E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{C-C}} + 2 E_{\text{H-H}}] = 4 E_{\text{C-H}} - 2 E_{\text{C-C}} - 2 E_{\text{H-H}} = \\ &= \left( 4 \text{ mol C-H} \cdot \frac{99 \text{ kcal}}{\text{mol C-H}} \right) - \left( 2 \text{ mol C-C} \cdot \frac{83 \text{ kcal}}{\text{mol C-C}} \right) - \left( 2 \text{ mol H-H} \cdot \frac{104 \text{ kcal}}{\text{mol H-H}} \right) = 22 \text{ kcal} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.15. Las reacciones exotérmicas:

- a) Se producen siempre a velocidades de reacción altas.
- b) Han de tener constantes de equilibrio menores de 1.
- c) Tienen una variación de entalpía negativa.
- d) Se producen entre reactivos inestables.

(O.Q.L. Murcia 1998) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012)

a-b-d) Falso. La velocidad de una reacción, el valor de su constante de equilibrio o la estabilidad de los reactivos, no tienen ninguna relación con el valor de su entalpía.

c) **Verdadero**. Una reacción exotérmica se caracteriza por:

$$\sum \nu_p \Delta_f H^\circ (\text{productos}) < \sum \nu_r \Delta_f H^\circ (\text{reactivos}) \quad \rightarrow \quad \Delta H^\circ < 0$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.16. ¿Cuál de los siguientes procesos no conduce a un aumento en la entropía?

- a) La fusión de hielo a 298 K.
- b) La disolución de NaCl(s) en agua.
- c) El movimiento de los electrones en sus orbitales alrededor del núcleo.
- d) La evaporación del agua.
- e) La combustión de gasolina.

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Madrid 2012) (O.Q. La Rioja 2013) (O.Q.L. Castilla y León 2013)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

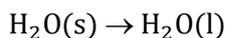
La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

a-b-d-e) Falso. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, en estos procesos se cumple:

$$\Delta S^\circ > 0 \quad \rightarrow \quad \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

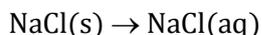
▪ Fusión del hielo:



Se cumple que:

$$S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} > S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} \quad \rightarrow \quad \Delta S^\circ > 0$$

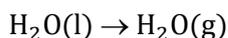
▪ Disolución de NaCl:



Se cumple que:

$$S^\circ_{\text{NaCl}(\text{aq})} > S^\circ_{\text{NaCl}(\text{s})} \quad \rightarrow \quad \Delta S^\circ > 0$$

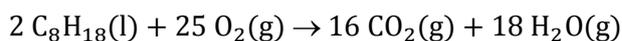
▪ Evaporación del agua:



Se cumple que:

$$S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} > S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \quad \rightarrow \quad \Delta S^\circ > 0$$

▪ Combustión la gasolina (suponiendo que está formada solo por octano):



Como existen más moles de gas en productos que en reactivos se tiene que  $\Delta S^\circ > 0$ .

c) **Verdadero**. El movimiento de los electrones en un átomo a temperatura constante no conduce a ningún aumento del grado de desorden y, por lo tanto, no existe aumento de entropía.

La respuesta correcta es la **c**.

1.17. Para la siguiente reacción:



Si las variaciones de entalpía, entropía y energía de Gibbs estándar a 298 K son , respectivamente, 46,60 kJ mol<sup>-1</sup>, 122 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> y 10,3 kJ mol<sup>-1</sup>, calcule el punto de ebullición normal del HCOOH(l).

- a) 84,4 K
- b) 84,4 °C
- c) 262 °C
- d) 109 °C
- e) 382 °C

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.N. Sevilla 2010)

La espontaneidad de un proceso viene determinada por su valor de  $\Delta G^\circ$ , que se calcula por medio de la expresión:

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

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ , lo que permite calcular la temperatura del equilibrio líquido-vapor:

$$T = \frac{46,6 \text{ kJ mol}^{-1}}{122 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 382 \text{ K} \rightarrow 109 \text{ }^\circ\text{C}$$

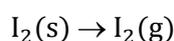
La respuesta correcta es la **d**.

1.18. La entalpía de sublimación del yodo a 25 °C y 101,3 kPa es igual a:

- a) La entalpía de vaporización menos la entalpía de fusión del yodo.
- b) La entalpía de vaporización del yodo.
- c) La entalpía de formación del  $\text{I}_2(\text{g})$ .
- d) La energía de enlace I–I.
- e) La entalpía de atomización del yodo.
- f) El yodo no se sublima.

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Madrid 2009) (O.Q.L. Madrid 2015)

La ecuación correspondiente a la sublimación del  $\text{I}_2$  es:



a) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la vaporización del  $\text{I}_2(\text{l})$  es:



La ecuación termoquímica correspondiente a la fusión del  $\text{I}_2(\text{s})$  es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), restando ambas ecuaciones se obtiene:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta al principio.

b) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la vaporización del  $\text{I}_2(\text{l})$  es:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta al principio.

c) **Verdadero**. La entalpía de formación de una sustancia se define como:

“el calor intercambiado a presión constante en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”

La forma más estable del yodo en condiciones estándar es  $\text{I}_2(\text{s})$ , por lo tanto, la entalpía de formación del  $\text{I}_2(\text{g})$  está asociada a la siguiente ecuación termoquímica:



Ecuación termoquímica que coincide con la propuesta. No obstante, hay que considerar que el  $\text{I}_2$  es una sustancia que a 25 °C y 101,3 kPa, ni se funde, ni se vaporiza, directamente sublima.

d) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la energía de enlace del  $\text{I}_2(\text{g})$  es:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta al principio.

e) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la atomización (disociación) del  $I_2(g)$  es:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta al principio.

f) El  $I_2$  sí que sublima.

La respuesta correcta es la **c**.

1.19. La presión de vapor del refrigerante freón-12 ( $CCl_2F_2$ ) es 3,27 atm a 298 K. Si la presión de vapor es 0,526 atm a 229 K, el calor de vaporización del freón-12 es:

- a) 13,7 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) 9,0 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) 15,0 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) -15 kJ mol<sup>-1</sup>
- e) 0,274 kJ mol<sup>-1</sup>

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Madrid 2011)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la entalpía de vaporización es:

$$\ln \frac{0,526 \text{ atm}}{3,27 \text{ atm}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{229 \text{ K}} \right) \quad \rightarrow \quad \Delta_{\text{vap}}H = 15,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.20. Si un proceso es a la vez exotérmico y espontáneo a cualquier temperatura, se puede afirmar que:

- a)  $\Delta U = 0$
- b)  $\Delta G > 0$
- c)  $\Delta H < 0$
- d)  $\Delta S > 0$
- e)  $\Delta S < 0$

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Castilla y León 2011) (O.Q.L. Galicia 2016)

La espontaneidad de un proceso viene determinada por su valor de  $\Delta G$ , que se calcula por medio de la expresión:

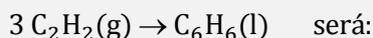
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- En un proceso espontáneo  $\rightarrow \Delta G < 0$
- En un proceso exotérmico  $\rightarrow \Delta H < 0$

Para que se cumplan esas dos condiciones, es preciso que, a cualquier temperatura,  $T\Delta S > 0$ , lo que implica que  $\Delta S > 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

1.21. Las entalpías de formación, en condiciones estándar, del etino (g) y del benceno (l) son, respectivamente,  $227 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La variación de entalpía, en las citadas condiciones, para el proceso:



- a)  $-178 \text{ kJ}$
- b)  $-632 \text{ kJ}$
- c)  $276 \text{ kJ}$
- d)  $730 \text{ kJ}$

(O.Q.L. Murcia 1999) (O.Q.L. Murcia 2000)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = \\ &= \left( 1 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{49,0 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_6} \right) - \left( 3 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{-227 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_2} \right) = -632 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(La cuestión propuesta en Murcia 2000 es la misma con la diferencia de que el  $\text{C}_6\text{H}_6$  es gas).

1.22. La entropía es una magnitud termodinámica que:

- a) Indica el grado de orden de un sistema.
- b) Se mide en  $\text{K J}^{-1}$ .
- c) Determina la espontaneidad de una reacción química.
- d) Se calcula a partir del valor absoluto de las fuerzas de van der Waals.

(O.Q.L. Murcia 1999)

a) **Verdadero**. La **entropía** es una magnitud termodinámica que mide el grado de **desorden de un sistema**.

b) Falso. De acuerdo con el concepto de entropía,  $S$ :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{las unidades en el S.I. son } \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

c) Falso. La espontaneidad de un proceso se clasifica de acuerdo con el signo de la energía de Gibbs,  $\Delta G$ .

d) Falso. La propuesta carece de sentido.

La respuesta correcta es la **a**.

1.23. Señale la afirmación correcta:

- a) En todos los procesos espontáneos la entropía del sistema aumenta.
- b) La entalpía de formación del  $\text{CO}_2$  es cero.
- c) Todas las reacciones químicas donde  $\Delta G < 0$  son muy rápidas.
- d) Algunas reacciones exotérmicas no son espontáneas.

(O.Q.L. Murcia 1999)

a) Falso. De acuerdo con la segunda ley de termodinámica, en todo proceso espontáneo:

$$\Delta_{\text{total}} S = \Delta_{\text{sistema}} S + \Delta_{\text{entorno}} S > 0$$

b) Falso. Por convenio, solo son nulas las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar.

c) Falso. La energía de Gibbs,  $\Delta G$ , mide la espontaneidad de un proceso, no la velocidad con la que transcurre que depende de su constante cinética.

d) **Verdadero**. El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de  $\Delta G$ . Este se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso no espontáneo}$$

Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de  $T$ . Si la temperatura es elevada,  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

La respuesta correcta es la **d**.

1.24. ¿Cuál de las siguientes especies posee  $\Delta_f H^\circ = 0$ ?

- a) H
- b) H<sup>+</sup>
- c) H<sub>2</sub>
- d) H<sup>-</sup>
- e) H<sub>2</sub><sup>+</sup>

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Castilla y León 2006)

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. De las especies propuestas, la única que cumple esa condición es H<sub>2</sub>.

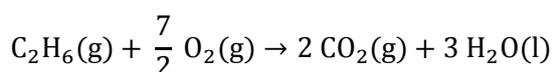
La respuesta correcta es la **c**.

1.25. Si las entalpías de combustión estándar del carbono, hidrógeno y etano son, -394, -286 y -1 560 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente, ¿cuál es la entalpía de formación del etano, en kJ mol<sup>-1</sup>?

- a) -3 206
- b) -2 240
- c) -1 454
- d) -880
- e) -86

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Baleares 2008) (O.Q.L. Asturias 2009)

La ecuación química correspondiente a la combustión del etano es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}))$$

$$1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-1560 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} = \left( 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}))$$

Se obtiene que,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) = -86 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O<sub>2</sub> ya que, por convenio, su valor es cero.

La respuesta correcta es la **e**.

1.26. Asumiendo un comportamiento ideal para todos los gases, ¿en cuál de las siguientes reacciones se cumple que la variación de entalpía es igual a la variación de energía interna?

- a)  $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- b)  $\text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- c)  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$
- d)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$
- e)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

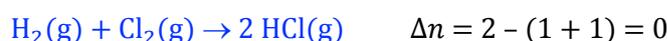
(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Castilla y León 2002)

La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT \quad \text{donde} \quad \Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos}$$

Para que se cumpla que  $\Delta U = \Delta H$  es preciso que  $\Delta n = 0$ .

La única reacción que cumple dicha condición es:



La respuesta correcta es la **d**.

1.27. Suponiendo que se está examinando un polímero que experimenta una reacción:

polímero  $\rightarrow$  producto

y se es capaz de determinar que a una temperatura dada, la reacción es espontánea y endotérmica.

¿Qué consecuencia se deduce de esta información sobre la estructura del producto?

- a) El producto tiene una estructura menos ordenada que el polímero.
- b) El producto tiene una estructura más ordenada que el polímero.
- c) El calor de formación del polímero es más positivo que el del producto.
- d) Puesto que el proceso es endotérmico, la reacción no puede tener lugar y no es espontánea.
- e) No es posible la reacción.
- f) El polímero tiene una estructura más desordenada que el producto.

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Madrid 2010)

La espontaneidad de un proceso viene determinada por su valor de  $\Delta G$ , que se calcula por medio de la expresión:

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

- En un proceso espontáneo  $\rightarrow \Delta G < 0$
- En un proceso endotérmico  $\rightarrow \Delta H > 0$

Para que esas dos condiciones se cumplan, es preciso que ocurra que  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , lo que implica que  $\Delta S > 0$ , es decir, que **el producto tiene una estructura menos ordenada que el polímero**.

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Almería 1999 y otras).

1.28. Dadas las siguientes entalpías de enlace ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ :

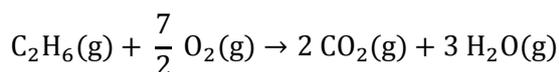
C–H (400), C–C (348), O–H (460), O=O (500) y C=O (800).

¿Cuál será la entalpía de combustión del etano, en las mismas condiciones y en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ?

- a) +60
- b) -60
- c) -731
- d) -1 462

(O.Q.L. Murcia 2000)

La ecuación química correspondiente a la combustión del etano es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C-C, 6 moles de enlaces C-H y 3,5 moles de enlaces O=O, mientras que se forman 4 moles de enlaces C=O, 6 moles de enlaces O-H.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E_{\text{C-C}} + 6 E_{\text{C-H}} + 3,5 E_{\text{O=O}}] - [6 E_{\text{O-H}} + 4 E_{\text{C=O}}] = \\ &= \left( 1 \text{ mol C-C} \cdot \frac{348 \text{ kJ}}{\text{mol C-C}} + 6 \text{ mol C-H} \cdot \frac{400 \text{ kJ}}{\text{mol C-H}} + 3,5 \text{ mol O=O} \cdot \frac{500 \text{ kJ}}{\text{mol O=O}} \right) - \\ &\quad - \left( 6 \text{ mol O-H} \cdot \frac{460 \text{ kJ}}{\text{mol O-H}} + 4 \text{ mol C=O} \cdot \frac{800 \text{ kJ}}{\text{mol C=O}} \right) = -1462 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como se trata de una combustión, se desprende energía y el signo de la misma es negativo.

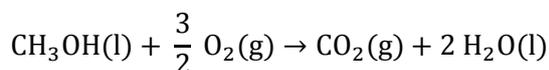
La respuesta correcta es la **d**.

1.29. Al quemar 25,6 g de metanol, en condiciones estándar, se desprenden 190,4 kJ. La entalpía de combustión del metanol en condiciones estándar es de:

- a) -190,4 kJ
- b) -238 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) +238 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) +380,8 kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.L. Murcia 2000)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del CH<sub>3</sub>OH(l) es:



Relacionando cantidad de sustancia con calor:

$$\frac{-190,4 \text{ kJ}}{25,6 \text{ g CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{32,0 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = -238 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

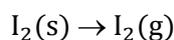
(El enunciado es incorrecto, ya que el valor que se obtiene se corresponde con la entalpía de formación).

1.30. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta?

- a) La sublimación del yodo es un proceso que implica un aumento de entropía.
- b) La combustión del metano es un proceso exotérmico.
- c) La formación del enlace Cl-Cl, a partir de sus átomos, es un proceso exotérmico.
- d) Todos los procesos exotérmicos son espontáneos.

(O.Q.L. Murcia 2000)

a) Verdadero. La ecuación correspondiente a la sublimación del yodo es:



Se cumple que:

$$S^\circ_{\text{I}_2(\text{g})} > S^\circ_{\text{I}_2(\text{s})} \quad \rightarrow \quad \Delta S^\circ > 0$$

- b) Verdadero. En la combustión de cualquier hidrocarburo se desprende energía.
- c) Verdadero. La formación de un enlace es un proceso en el que se desprende energía.
- d) **Falso**. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de  $T$ . Si la temperatura es elevada,  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y el proceso es no espontáneo.

La respuesta correcta es la **d**.

1.31. La reacción  $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ :

- a) Debe tener una variación de entalpía negativa.
- b) Debe experimentarse para conocer el signo de  $\Delta H$ , no puede razonarse.
- c) Debe tener una variación de entropía muy alta, en valor absoluto.
- d) No debe producirse en presencia de nitrógeno.

(O.Q.L. Murcia 2000)

- a) **Verdadero**. Se trata de una combustión, un proceso en el que siempre se desprende energía.
- b) Falso. De acuerdo con la ley de Hess (1840), la entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de la de otras reacciones.
- c) Falso. La variación de entropía del proceso,  $\Delta S^\circ$ , es:

$$S^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} > (S^\circ_{\text{C(s)}} + S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})}) \rightarrow \Delta S^\circ > 0$$

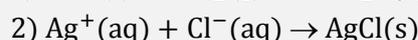
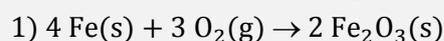
siendo la entropía molar del  $\text{CO}_2$  solo ligeramente mayor que la del  $\text{O}_2$ , ya que son dos gases de masas muy cercanas, mientras que la entropía molar del C tiene un valor muy pequeño ya que se trata de un elemento con pequeña masa atómica. Todo esto determina que el valor de  $\Delta S^\circ$  sea muy pequeño. Consultando la bibliografía:

$$\Delta S^\circ = (213,7 \text{ J K}^{-1}) - (5,7 \text{ J K}^{-1} + 205 \text{ J K}^{-1}) = 3 \text{ J K}^{-1}$$

- d) Falso. La presencia del  $\text{N}_2$  no impide la combustión del carbono.

La respuesta correcta es la **a**.

1.32. Indique si cada uno de los siguientes procesos se producen con aumento o disminución de entropía:



- a)  $\Delta S_1$  negativo y  $\Delta S_2$  negativo.
- b)  $\Delta S_1$  negativo y  $\Delta S_2$  positivo.
- c)  $\Delta S_1$  positivo y  $\Delta S_2$  negativo.
- d)  $\Delta S_1$  positivo y  $\Delta S_2$  positivo.

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

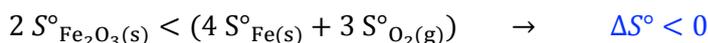
El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

▪ La variación de entropía del proceso 1 es:



ya que se pasa de un estado más desordenado  $\text{O}_2(\text{g})$  a un estado más ordenado como es la estructura cristalina del  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ .

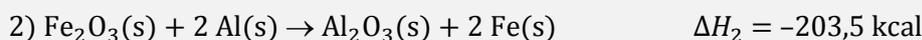
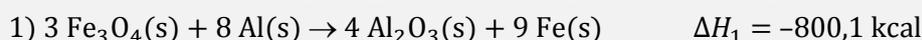
▪ La variación de entropía del proceso 2 es:



ya que se pasa de un estado más desordenado correspondiente a los iones en disolución acuosa a un estado más ordenado como es la estructura cristalina del  $\text{AgCl}(\text{s})$ .

La respuesta correcta es la **a**.

1.33. Cuando los óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reducen por aluminio según las reacciones siguientes:



¿Cuál es la cantidad de calor liberado por mol de Fe formado?

- Mayor en 1 que en 2.
- Mayor en 2 que en 1.
- Igual en 1 que en 2.
- Nula.

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

El calor liberado por mol de Fe en cada proceso es:

$$\Delta H_1 = \frac{-800,1 \text{ kcal}}{9 \text{ mol Fe}} = -88,9 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta H_2 = \frac{-203,5 \text{ kcal}}{2 \text{ mol Fe}} = -101,8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Como se observa, en valor absoluto,  $\Delta H_2 > \Delta H_1$ .

La respuesta correcta es la **b**.

1.34. Si la combustión del ácido benzoico se realiza en una bomba calorimétrica a 25 °C, ¿qué se cumple?

- $Q < 0, W = 0, \Delta U < 0$
- $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$
- $Q < 0, W < 0, \Delta U > 0$
- $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$
- $Q < 0, W > 0, \Delta U > 0$

(O.Q.L. Castilla y León 2000) (O.Q.L. Asturias 2010) (O.Q.L. Madrid 2014) (O.Q.L. Galicia 2016)

De acuerdo con la primera ley de termodinámica,  $\Delta U = Q + W$ , siendo:

$$\Delta U = Q_V = \text{calor medido a volumen constante}$$

$$Q = \text{calor intercambiado}$$

$$W = -p\Delta V = \text{trabajo de expansión}$$

Sustituyendo, la expresión de la primera ley queda como:

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

En una bomba calorimétrica se mide el calor, a volumen constante, desprendido en la combustión de una sustancia.

- En una combustión se desprende calor, por lo tanto,  $Q < 0$

- Si el proceso se realiza a  $V$  constante, entonces  $\Delta V = 0$ , por lo tanto,  $W = -p\Delta V = 0$

Sustituyendo en la expresión de la primera ley se obtiene,  $\Delta U < 0$ .

La respuesta correcta es la **a**.

1.35. Decida qué es siempre cierto para dos procesos 1 y 2 que tienen en común los estados inicial y final:

- a)  $Q_1 = Q_2$
- b)  $\Delta S = \Delta Q_1 / T$
- c)  $\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2$
- d)  $\Delta H_2 = \Delta H_1$

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

a) Falso. El calor no es una función de estado.

b-c) Falso. Solo sería cierto en procesos a temperatura constante.

d) **Verdadero**. La entalpía es una función de estado.

La respuesta correcta es la **d**.

1.36. ¿Cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas?

- a) El calor de formación del Fe(l) es cero.
- b) La condensación es un proceso endotérmico.
- c) En algunas reacciones  $\Delta H = \Delta U$ .
- d) Para un mismo proceso, la variación de entalpía depende de que el proceso tenga lugar a presión o a volumen constante.

(O.Q.L. Castilla y León 2000) (O.Q.L. Asturias 2005)

a) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. El hierro en su forma más estable en condiciones estándar es sólido.

b) Falso. La condensación es el proceso correspondiente al cambio de estado:

Vapor  $\rightarrow$  Líquido

Para ese cambio de estado de agregación es preciso que se formen enlaces intermoleculares, y siempre que se forma un enlace se desprende energía, por lo tanto, se trata de un proceso exotérmico.

c) **Verdadero**. La primera ley de termodinámica también se puede escribir como:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde,  $\Delta n$  es la variación entre el número de moles gaseosos en productos y reactivos.

En reacciones en las que  $\Delta n = 0$ , se cumple que  $\Delta U = \Delta H$ .

d) Falso. La variación de entalpía,  $\Delta H$ , se define como el calor intercambiado en un proceso, medido a presión constante, mientras que, el calor intercambiado en un proceso medido a volumen constante es la variación de energía interna,  $\Delta U$ .

La respuesta correcta es la **c**.

1.37. La especie química con mayor entropía molar a temperatura ambiente es:

- a)  $\text{CH}_4(\text{g})$
- b)  $\text{CCl}_4(\text{g})$
- c)  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$
- d)  $\text{CCl}_4(\text{l})$
- e)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(O.Q.N. Barcelona 2001)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

Las especies con mayor entropía molar a temperatura ambiente son aquellas que presenten estado gaseoso a dicha temperatura. De las propuestas, las que presentan dicho estado son, CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>Cl.

Las tres especies gaseosas están constituidas por cinco átomos uno de los cuales es el carbono y el resto hidrógeno y cloro. Teniendo en cuenta que la entropía es una magnitud extensiva, depende de la cantidad de sustancia, presentará mayor entropía la especie que tenga mayor masa molar, CCl<sub>4</sub>.

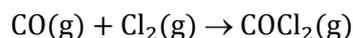
La respuesta correcta es la **b**.

1.38. Dados los valores de las entalpías estándar de formación,  $\Delta_f H^\circ [\text{CO}(\text{g})] = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta_f H^\circ [\text{COCl}_2(\text{g})] = -219,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ¿cuál es la entalpía de formación del fosgeno, COCl<sub>2</sub>, a partir de CO(g) y Cl<sub>2</sub>(g)?

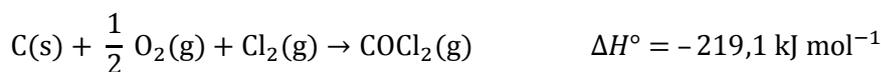
- a) +110,5 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) -110,5 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) +329,6 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) -108,6 kJ mol<sup>-1</sup>
- e) -219,1 kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2009) (O.Q.L. Baleares 2010) (O.Q.L. Madrid 2011) (O.Q.L. La Rioja 2013)

La ecuación química correspondiente a la formación del fosgeno a partir de CO y Cl<sub>2</sub> es:



La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de COCl<sub>2</sub>(g) y CO(g) son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess (1840) se pueden reescribir las ecuaciones:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

(En Baleares 2010 se añade la opción “falta información para dar una respuesta numérica”).

1.39. La reacción:



no es espontánea a 25 °C pero sí lo es a temperaturas superiores. Se tiene que cumplir que:

- a)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$
- b)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$
- c)  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$
- d)  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$

(O.Q.L. Murcia 2001)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden  $\Delta S > 0$ , ya aunque todas las especies son gaseosas, en los reactivos existe un elemento mientras que en los productos solo hay compuestos. El hecho de que el signo de  $\Delta G$  cambie al subir la temperatura, implica que  $\Delta H > 0$ , ya que en estas circunstancias se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción se vuelve espontánea.

La respuesta correcta es la **a**.

1.40. Entre las reacciones químicas más estudiadas en termoquímica se encuentra la combustión del butano:



¿Qué cantidad de energía se liberará si se queman 200,0 g de este gas?

- a) 770 kJ
- b) 1 539,5 kJ
- c) 4 577,1 kJ
- d) 9 154,2 kJ

(O.Q.L. Murcia 2001) (O.Q. L. Baleares 2007) (O.Q. L. Baleares 2008)

Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$200,0 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58,0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{-5\,308,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = -9\,153 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

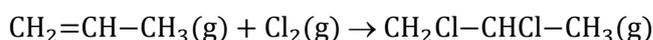
1.41. Por reacción del propeno y el cloro se obtiene 1,2-dicloropropano. Considerando las energías de enlace de la tabla adjunta, medidas todas en las condiciones de reacción, ¿cuál debe ser la variación de entalpía de la reacción indicada?

Enlace	C–C	C–Cl	C=C	Cl–Cl
Energía (kJ mol <sup>-1</sup> )	348	338	612	242

- a)  $+612 + 242 + (2 \cdot 338) + 348 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-612 - 242 - (2 \cdot 338) - 348 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-612 + 242 + (2 \cdot 338) + 348 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $+612 + 242 - (2 \cdot 338) - 348 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2001)

La ecuación química correspondiente a la halogenación del propeno es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C=C y 2 moles de enlaces Cl–Cl, mientras que se forman 2 moles de enlaces C–Cl y 1 mol de enlaces C–C.

La variación de entalpía asociada a la combustión del etano es:

$$\Delta H^\circ = [E_{\text{C=C}} + E_{\text{Cl-Cl}}] - [2 E_{\text{C-Cl}} + E_{\text{C-C}}] =$$

$$= \left( 1 \text{ mol C} = \text{C} \cdot \frac{612 \text{ kJ}}{\text{mol C} = \text{C}} \right) + \left( 1 \text{ mol Cl-Cl} \cdot \frac{242 \text{ kJ}}{\text{mol Cl-Cl}} \right) -$$

$$- \left( 2 \text{ mol C-Cl} \cdot \frac{-338 \text{ kJ}}{\text{mol C-Cl}} \right) - \left( 1 \text{ mol C-C} \cdot \frac{-348 \text{ kJ}}{\text{mol C-C}} \right) = +612 + 242 - (2 \cdot 338) - (348) \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.42. Indique cuál de las siguientes proposiciones es cierta:

- En un proceso en el que se evapora 0,1 mol de  $\text{N}_2(\text{l})$  en su punto de ebullición normal, se absorbe calor y se mantiene constante la temperatura.
- El calor de formación estándar del  $\text{Fe}(\text{l})$  es cero.
- Para un proceso, la variación de entalpía es siempre igual al calor medido a presión constante.
- La condensación es un proceso endotérmico.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

a) **Verdadero**. De acuerdo con las leyes de los cambios de estado, mientras el  $\text{N}_2(\text{l})$  se encuentra a su temperatura de ebullición normal, todo el calor que absorbe se emplea en romper enlaces intermoleculares manteniéndose constante la temperatura.

b) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. El hierro en su forma más estable en condiciones estándar es sólido.

c) **Verdadero**. La variación de entalpía,  $\Delta H$ , se define como el calor intercambiado en un proceso medido a presión constante.

d) Falso. La condensación es el proceso correspondiente al cambio de estado:

Vapor  $\rightarrow$  Líquido

Para ese cambio de estado de agregación es preciso que se formen enlaces intermoleculares y siempre que se forma un enlace se desprende energía. Se trata de un proceso exotérmico.

Son correctas las respuestas **a** y **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castilla y León 2000 y Asturias 2005).

1.43. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

- El único método para calcular  $\Delta H$  de una reacción es partir de las energías de enlace.
- El calor de formación del  $\text{Hg}(\text{s})$  es cero.
- El calor de formación del  $\text{Cl}(\text{g})$  es cero.
- El valor de  $\Delta H$  de una reacción puede hallarse restando a las energías de enlace de los productos las energías de enlace de los reactivos.

- Todas
- 1, 2 y 3
- 1, 3 y 4
- 3 y 4

(O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Asturias 2001) (O.Q.L. Castilla y León 2007)

1) **Falso**. El valor de  $\Delta H$  también puede calcularse aplicando la ley de Hess.

2-3) **Falso**. Por convenio, el valor de  $\Delta_f H^\circ$  de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. Para mercurio y cloro las formas más estables en condiciones estándar son, respectivamente,  $\text{Hg}(\text{l})$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

4) **Falso**. El valor de  $\Delta H$  de una reacción a partir de las energías de enlace se calcula mediante la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

La respuesta correcta es la **a**.

(En Castilla y León 2007 se pregunta cuál es cierta).

1.44. Si 0,20 mol de un gas ideal sufren una compresión adiabática reversible desde 400 torr y 1 000 mL a un volumen final de 250 mL, ¿qué se puede afirmar?

1)  $Q = W$       2)  $\Delta U = \Delta H$       3)  $\Delta U = Q$       4)  $\Delta U = W$

- a) Solo la 1  
b) Solo la 2.  
c) Solo la 4  
d) Ciertas 1 y 3

(O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Galicia 2016)

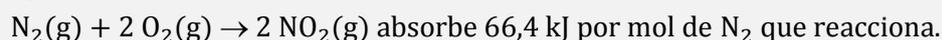
De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

Si se trata de un **proceso adiabático**  $Q = 0$ , por lo tanto, se cumple  $\Delta U = W$ .

La respuesta correcta es la **c**.

1.45. A presión constante, la reacción:



- 1) Se trata de una reacción exotérmica  
2) En la reacción  $\Delta S > 0$   
3) La reacción es termodinámicamente espontánea  
4) En el proceso  $\Delta U > 0$  si  $(RT) < 66,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

La propuesta correcta es:

- a) Solo la 2  
b) Solo 1 y 3  
c) Solo la 4  
d) Ninguna

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

1) Falso. Se trata de un proceso endotérmico,  $\Delta H > 0$ .

2) Falso. Se trata de un proceso en el que se produce un descenso del desorden,  $\Delta S < 0$ , ya que hay menos moles de gas en los productos que en los reactivos.

3) Falso. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Aquí se absorbe calor,  $\Delta H > 0$ , y se produce un descenso del desorden,  $\Delta S < 0$ . Por lo tanto, se trata de un proceso que es no espontáneo a cualquier temperatura.

4) Falso. La relación entre  $\Delta U$  y  $\Delta H$  se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT \quad \rightarrow \quad \Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos}$$

Como en la reacción se cumple que  $\Delta n = -1$ :

$$\Delta U = \Delta H + RT \quad \text{y como } RT > 0, \text{ se cumple que } \Delta U > 0.$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.46. Mediante un ciclo, 1 mol de gas cloro, que estaba inicialmente a 100 °C y 1 atm, realiza un trabajo de 125 J. ¿Qué se verifica?

- 1)  $\Delta U > 0$
- 2)  $\Delta S < 0$
- 3) El entorno cede calor al sistema
- 4) Faltan datos para verificar las respuestas

- a) Todas
- b) La 2 y 4
- c) Solo la 3
- d) Solo la 1

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

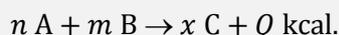
$$\Delta U = Q + W$$

Por tratarse de un ciclo se cumple que  $\Delta U = 0$ .

Como el trabajo es realizado por el sistema se cumple que  $W < 0$ , ya que corresponde a una energía que abandona el sistema. Sustituyendo en la ecuación se obtiene que  $Q = 125 \text{ J}$ . El signo positivo del calor quiere decir que se trata de un proceso endotérmico en el que **el entorno cede calor al sistema**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.47. Dada la siguiente reacción:



donde A, B y C representan sustancias puras gaseosas, se propone como balance energético para la cantidad de energía liberada por mol de A:

- 1)  $n \text{ Q kcal}$
- 2)  $(n + m) \text{ Q kcal}$
- 3)  $Q/n \text{ kcal}$
- 4)  $(x/n + m) \text{ Q kcal}$

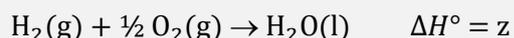
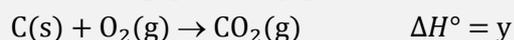
(O.Q.L. Castilla y León 2001)

Relacionando A con la entalpía de la reacción:

$$1 \text{ mol A} \cdot \frac{Q \text{ kcal}}{n \text{ mol A}} = Q/n \text{ kcal}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.48. A partir de la siguiente información:



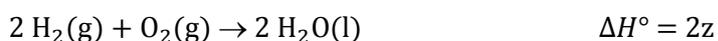
¿Cuál es  $\Delta H^\circ$  de la siguiente reacción?



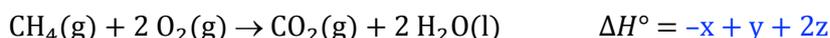
- a)  $x + y + z$
- b)  $x + y - z$
- c)  $z + y - 2x$
- d)  $2z + y - x$
- e)  $2z + y - 2x$

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.L. Extremadura 2013)

De acuerdo con la ley de Hess (1840) se pueden reescribir las ecuaciones anteriores de la siguiente forma:

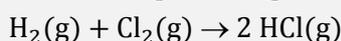


Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

1.49. Calcule  $\Delta H^\circ$  para la siguiente reacción:



a partir de los datos de la tabla:

Enlace	Energía media de enlace ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
H–H	440
Cl–Cl	240
H–Cl	430

- a) -860 kJ
- b) -620 kJ
- c) -440 kJ
- d) -180 kJ
- e) +240 kJ

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2007)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces H–H y 1 mol de enlaces Cl–Cl, mientras que se forman 2 moles de enlaces Cl–H.

La variación de entalpía asociada a la reacción de formación del HCl es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}] - [2 E_{\text{H-Cl}}] = \\ &= \left( 1 \text{ mol H-H} \cdot \frac{440 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right) + \left( 1 \text{ mol Cl-Cl} \cdot \frac{240 \text{ kJ}}{\text{mol Cl-Cl}} \right) - \left( 2 \text{ mol H-Cl} \cdot \frac{430 \text{ kJ}}{\text{mol H-Cl}} \right) = -180 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(En Asturias 2007 se pregunta la entalpía de formación del HCl).

1.50. Una taza de 137 g a 20,0 °C se llena con 246 g de café caliente a 86,0 °C. El calor específico del café es 4,0 J/g °C y el de la taza 0,752 J/g °C. Suponiendo que no hay pérdida de calor a los alrededores, ¿cuál es la temperatura final del sistema?

- a) 79,9 °C
- b) 93,7 °C
- c) 98,4 °C
- d) 76,0 °C
- e) 53,0 °C

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.N. Sevilla 2010) (O.Q.L. Extremadura 2013)

Teniendo en cuenta que la taza se comporta como un calorímetro y aceptando que este es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{taza}} + Q_{\text{café}} = 0$$

donde:

$$Q_{\text{taza}} = \text{calor absorbido por la taza para pasar de } 20 \text{ }^\circ\text{C a } T_{\text{eq}} \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{café}} = \text{calor cedido por el café para pasar de } 86 \text{ }^\circ\text{C a } T_{\text{eq}} \text{ }^\circ\text{C}$$

$$m_{\text{taza}} C_{\text{taza}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{taza}}) + m_{\text{café}} C_{\text{café}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{café}}) = 0$$

Sustituyendo:

$$[137 \text{ g} \cdot (0,752 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (T_{\text{eq}} - 20) \text{ }^\circ\text{C}] + [246 \text{ g} \cdot (4,0 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (T_{\text{eq}} - 86) \text{ }^\circ\text{C}] = 0$$

Se obtiene,  $T_{\text{eq}} = 79,7 \text{ }^\circ\text{C}$ .

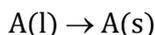
La respuesta correcta es la **a**.

1.51. Cuando una sustancia pura en fase líquida congela espontáneamente, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son todos positivos.
- b)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son todos negativos.
- c)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y son negativos, pero  $\Delta S$  es positivo.
- d)  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y son negativos, pero  $\Delta H$  es positivo.
- e)  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  y son negativos, pero  $\Delta G$  es positivo.

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Murcia 2010) (O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. Castilla y León 2013)  
(O.Q.L. Valencia 2016) (O.Q.L. Galicia 2016)

Se trata del siguiente cambio de estado espontáneo de una sustancia A:



Por tratarse de un proceso:

- Espontáneo  $\rightarrow \Delta G < 0$
- En el que se forman enlaces intermoleculares  $\rightarrow \Delta H < 0$
- En el que disminuye el desorden  $\rightarrow \Delta S < 0$

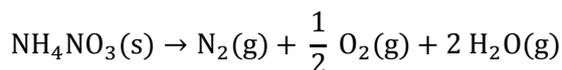
La respuesta correcta es la **b**.

1.52. Las entalpías estándar de formación del vapor de agua y del nitrato de amonio sólido son, respectivamente,  $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-339,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿Cuál es la variación de entalpía estándar para la descomposición de 16,0 g de nitrato de amonio sólido para formar vapor de agua y una mezcla de nitrógeno y oxígeno en fase gas?

- a)  $-98,1 \text{ kJ}$
- b)  $-57,5 \text{ kJ}$
- c)  $-49,0 \text{ kJ}$
- d)  $-28,8 \text{ kJ}$
- e)  $-14,4 \text{ kJ}$

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Se trata de determinar la variación de entalpía asociada al proceso:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \\ &= \left( 2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \left( 1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3 \cdot \frac{-339,9 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_4\text{NO}_3} \right) = -143,7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tienen en cuenta las entalpías de formación del  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  ya que, por convenio, su valor es cero.

Relacionando la entalpía con la cantidad de sustancia:

$$16,0 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3}{80,0 \text{ g NH}_4\text{NO}_3} \cdot \frac{-143,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3} = -28,7 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.53. Una sustancia tiene un calor de condensación de  $-1,46 \text{ kJ g}^{-1}$  y un calor de sublimación de  $4,60 \text{ kJ g}^{-1}$ , ¿cuál es el calor de solidificación en  $\text{kJ g}^{-1}$ ?

- a)  $4,60 - 1,46$
- b)  $-(4,60 + 1,46)$
- c)  $1,46 - 4,60$
- d)  $4,60 + 1,46$
- e) Ninguna de las respuestas anteriores.

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.N. Sevilla 2010)

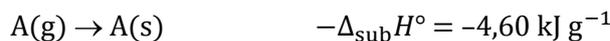
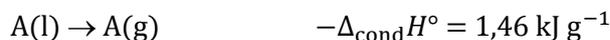
Se desea conocer la entalpía correspondiente al siguiente cambio de estado de una sustancia A:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los procesos de condensación y sublimación de la sustancia son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess (1840) se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **c**.

1.54. Para una reacción en equilibrio a presión y temperatura constantes se ha de cumplir que:

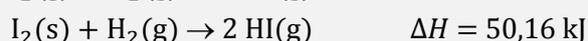
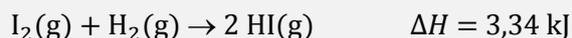
- a)  $\Delta H = 0$
- b)  $\Delta S = 0$
- c)  $\Delta U = 0$
- d)  $\Delta G = 0$

(O.Q.L. Murcia 2002)

La condición de **equilibrio** de un sistema implica que  $(\Delta G)_{p,T} = 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

1.55. Sabiendo que:

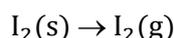


¿Cuál será la entalpía de sublimación del yodo?

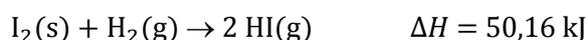
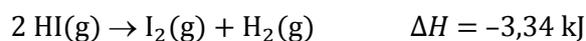
- a)  $+46,82 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $+26,75 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-53,50 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-46,82 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2002)

La ecuación correspondiente a la sublimación del  $\text{I}_2(\text{s})$  es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas de los datos se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

1.56. El oxígeno se puede obtener en el laboratorio por calentamiento de  $\text{KClO}_3$  sólido, de acuerdo a la ecuación termoquímica:



Calcule la energía que se libera cuando, por este procedimiento, se obtienen 10,1 L de oxígeno medidos en condiciones normales de presión y temperatura.

- a) 26,8 kJ
- b) 37,2 kJ
- c) 64,0 kJ
- d) 13,4 kJ

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Murcia 2002)

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas que se obtienen es:

$$n = \frac{1,0 \text{ atm} \cdot (10,1 \text{ L O}_2)}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}} = 0,451 \text{ mol O}_2$$

Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$0,451 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{-89,4 \text{ kJ}}{3 \text{ mol O}_2} = -13,4 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.57. En todo proceso espontáneo se tiene que cumplir que:

- a)  $dS = dT/H$
- b)  $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$
- c)  $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$
- d)  $\Delta G > 0$

(O.Q.L. Murcia 2002)

De acuerdo con la segunda ley de termodinámica, en todo proceso espontáneo:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.58. La afinidad electrónica del yodo es  $-295 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule la energía liberada al ionizar 152,4 g de átomos de yodo gas que se encuentran en estado fundamental.

- a) 127 kJ
- b) 354 kJ
- c) 708 kJ
- d) 12,7 kJ

(O.Q.L. Murcia 2002)

La afinidad electrónica del yodo es la energía asociada al proceso:



Relacionando cantidad de sustancia y energía:

$$152,4 \text{ g I} \cdot \frac{1 \text{ mol I}}{126,9 \text{ g I}} \cdot \frac{-295 \text{ kJ}}{1 \text{ mol I}} = -354 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.59. Por el hecho de que el proceso de transformación de diamante en grafito tenga  $\Delta G < 0$ , ¿qué se puede afirmar?

- a) Que los diamantes no son una inversión segura.
- b) Que el proceso no es espontáneo.
- c) Que el proceso es espontáneo aunque muy lento.
- d) Que aunque se aumente mucho la temperatura, los diamantes seguirán siendo diamantes.

(O.Q.L. Murcia 2002)

a) Falso. La propuesta es absurda.

b) Falso. De acuerdo con el criterio de espontaneidad de un proceso, si  $\Delta G < 0$ , se trata de un proceso espontáneo.

c) **Verdadero**. De acuerdo con el criterio de espontaneidad de un proceso, si  $\Delta G < 0$ , se trata de un proceso espontáneo, sin embargo al desconocer el valor de la constante cinética no se dispone de información acerca de la rapidez con que transcurre el proceso.

d) Falso. Si se aumenta mucho la temperatura la red se rompe y el diamante sublima quedando los átomos de carbono libres.

La respuesta correcta es la **c**.

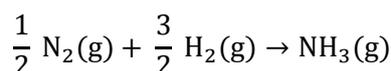
1.60. Cuando reacciona 1,00 L de nitrógeno, medido en condiciones normales, con el hidrógeno necesario para formar amoníaco, se liberan 4 138,2 J. ¿Cuál es la entalpía de formación del amoníaco?

- a)  $-92,67 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-46,34 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-185,34 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-307,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Murcia 2002)

La ecuación química ajustada correspondiente a la formación de  $\text{NH}_3(\text{g})$  es:



Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas que reaccionan es:

$$n = \frac{1,0 \text{ atm} \cdot (1,00 \text{ L N}_2)}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}} = 0,0446 \text{ mol N}_2$$

Relacionando cantidad de sustancia y calor:

$$\frac{-4 138,2 \text{ J}}{0,0446 \text{ mol N}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -46,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.61. Con la ley de Hess se puede:

- a) Calcular entalpías de reacción.
- b) Calcular entalpías de formación.
- c) Calcular cantidades de calor en una reacción medidas a presión constante.
- d) Todas son correctas.

(O.Q.L. Baleares 2002) (O.Q.L. Galicia 2016)

La ley de Hess (1840) o ley de aditividad de las entalpías dice que:

“la variación de entalpía asociada a un proceso es la misma tanto si el proceso se realiza en una sola etapa o se realiza en varias etapas consecutivas”

Dadas una serie de entalpías correspondientes a procesos que puedan formar un ciclo, conocidas todas menos una, la combinación de estas entalpías en el orden adecuado permite obtener la entalpía desconocida.

a-b) **Verdadero**. Las entalpías de formación, lo mismo que las de combustión, son un caso particular de las entalpías de reacción.

c) **Verdadero**. La entalpía se define como el calor intercambiado medido a presión constante.

La respuesta correcta es la **d**.

1.62. Sobre la entalpía se puede afirmar que:

- a) Es una función de estado.
- b) Su variación determina el calor de reacción a presión constante.
- c) Mide la irreversibilidad de un proceso.
- d) Si disminuye, el proceso es espontáneo.

(O.Q.L. Asturias 2002)

a) **Verdadero**. La entalpía como el resto de las funciones termodinámicas es una función de estado.

- b) **Verdadero**. La entalpía mide el calor intercambiado en un proceso a presión constante.
- c) Falso. La entalpía no tiene nada que ver con la irreversibilidad de un proceso.
- d) Falso. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Un proceso que se caracterice por tener:

- $\Delta H > 0$  se absorbe calor (proceso endotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de  $T$ . Si la temperatura es elevada,  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

Son correctas las respuestas **a** y **b**.

1.63. ¿Para cuál de los siguientes procesos  $\Delta H$  y  $\Delta G$  deben ser más semejantes?

- a)  $2 \text{ Al(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightarrow 2 \text{ Fe(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$
- b)  $2 \text{ Na(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{ NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- c)  $2 \text{ NO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$
- d)  $2 \text{ H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O(g)}$
- e)  $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Murcia 2002) (O.Q.L. Murcia 2005)

La relación entre los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta H$  de un proceso viene dada por la expresión:

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

Para que se cumpla la condición de que  $\Delta G \approx \Delta H$  es preciso que el valor del término  $T\Delta S$  sea lo más pequeño posible. Para que eso ocurra es necesario que exista el menor cambio posible dentro del grado de desorden de un sistema,  $\Delta S$ .

El proceso de aluminotermia representado por la ecuación química del apartado a):



es el que más se ajusta a la condición propuesta, ya que todas las sustancias, tanto reactivos como productos, son sólidas. Además, existe el mismo número de moles en reactivos y productos lo cual lleva a que esa diferencia de entropía sea aún menor.

La respuesta correcta es la **a**.

1.64. Señale la afirmación correcta:

- a) El trabajo es una función de estado.
- b) A 25 °C el vapor de agua es el estado estándar de esta sustancia.
- c) Una reacción en la que  $\Delta H$  es negativo es espontánea.
- d) El calor estándar de formación del  $\text{O}_2\text{(g)}$  es cero.
- e) La termodinámica puede predecir la velocidad a la que el  $\text{O}_2\text{(g)}$  y el  $\text{H}_2\text{(g)}$  reaccionan en condiciones normales.

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Cádiz 2008)

a) Falso. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica,  $\Delta U = Q + W$ , tanto el calor como el trabajo no son funciones de estado.

b) Falso. A la temperatura de 25 °C el estado de agregación del agua es líquido.

c) Falso. La espontaneidad de un proceso se determina con el valor de  $\Delta G$  del mismo. En un proceso espontáneo  $\Delta G < 0$ . Este valor se calcula mediante la expresión:

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

Como se observa, el valor de  $\Delta H$  no es suficiente para determinar el signo de  $\Delta G$ , es necesario conocer también el valor de  $\Delta S$  y la temperatura.

d) **Verdadero**. Por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

e) Falso. Una limitación de la termodinámica es que la variable tiempo no aparece en ninguna de sus ecuaciones. Es la cinética química la que se ocupa de estudiar la velocidad con la que transcurre una reacción.

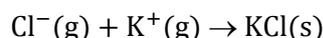
La respuesta correcta es la **d**.

1.65. El calor de disolución del KCl es  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la suma de los calores de hidratación de un mol de iones cloro y un mol de iones potasio, ambos en estado gaseoso es  $-698 \text{ kJ}$ . La energía de red del KCl del retículo cristalino es:

- a)  $-715 \text{ kJ}$
- b)  $-681 \text{ kJ}$
- c)  $715 \text{ kJ}$
- d)  $-332 \text{ kJ}$
- e)  $681 \text{ kJ}$

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. La Rioja 2013)

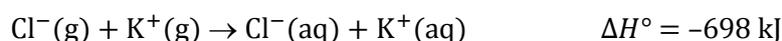
Se trata de determinar la variación de entalpía asociada al proceso:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos del problema son:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

1.66. De las siguientes afirmaciones:

- 1) En un proceso espontáneo la entalpía puede disminuir.
- 2) En un proceso espontáneo la entropía puede aumentar.
- 3) En todos los procesos espontáneos la energía de Gibbs aumenta.

- a) Solo es verdadera la primera.
- b) La primera y la segunda son verdaderas.
- c) La primera y la tercera son verdaderas.
- d) La segunda y la tercera son verdaderas.

(O.Q.L. Baleares 2003)

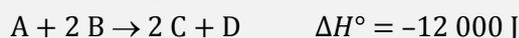
La espontaneidad de un proceso viene determinada por el valor de  $\Delta G$  que a su vez depende de los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  de acuerdo con la expresión:

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

- 1) **Verdadero**. En un proceso espontáneo,  $\Delta G < 0$ , por tanto, es posible que  $\Delta H < 0$ .
- 2) **Verdadero**. En un proceso espontáneo,  $\Delta G < 0$ , por tanto, es posible que  $\Delta S > 0$  siempre que  $\Delta H < 0$ .
- 3) Falso. En un proceso espontáneo,  $\Delta G < 0$ .

La respuesta correcta es la **b**.

1.67. Dados los siguientes datos:



$$\Delta_f H(A) = -10\,000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(C) = -15\,000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(D) = -2\,000 \text{ J mol}^{-1}$$

Se puede calcular  $\Delta_f H(B)$  que vale:

- a)  $5\,000 \text{ J mol}^{-1}$
- b)  $2\,500 \text{ J mol}^{-1}$
- c)  $-5\,000 \text{ J mol}^{-1}$
- d)  $-17\,000 \text{ J mol}^{-1}$

(O.Q.L. Baleares 2003)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [2 \Delta_f H^\circ(C) + \Delta_f H^\circ(D)] - [\Delta_f H^\circ(A) + 2 \Delta_f H^\circ(B)] =$$

$$-12\,000 \text{ J} = \left(2 \text{ mol C} \cdot \frac{-15\,000 \text{ J}}{\text{mol C}}\right) + \left(1 \text{ mol D} \cdot \frac{-2\,000 \text{ J}}{\text{mol D}}\right) - \left(1 \text{ mol A} \cdot \frac{-10\,000 \text{ J}}{\text{mol A}}\right) - 2 \Delta_f H^\circ(B)$$

Se obtiene que la entalpía de formación de B es,  $\Delta_f H = -5\,000 \text{ J mol}^{-1}$ .

La respuesta correcta es la **c**.

1.68. Las siguientes magnitudes son función de estado:

- a)  $p, V, T$
- b)  $H, U, S$
- c)  $T, H, U$
- d) Todas son correctas.

(O.Q.L. Baleares 2003)

Funciones de estado son aquellas magnitudes en las que en un determinado proceso solo interesan sus valores final e inicial sin interesar la evolución del valor de la magnitud a lo largo del proceso.

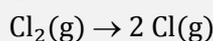
$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \Delta H = H_2 - H_1 \quad \Delta S = S_2 - S_1 \quad \Delta G = G_2 - G_1$$

Las funciones termodinámicas:  $U, H, S$  y  $G$  son funciones de estado.

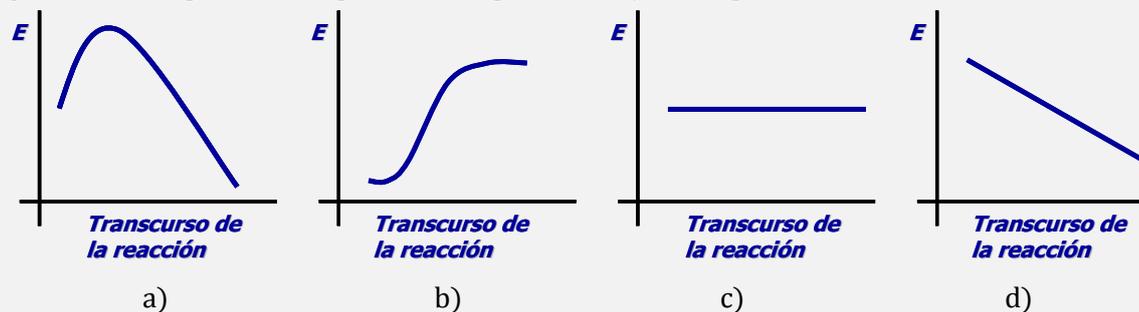
Las variables de estado son  $p, V$  y  $T$  y su valor determina el estado de un sistema.

La respuesta correcta es la **b**.

1.69. Para el proceso endotérmico:



¿Cuál de los siguientes diagramas energéticos se ajusta al proceso?

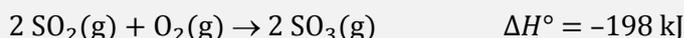


(O.Q.L. Murcia 2003)

Se trata de un proceso en que se rompen enlaces y para ello hay que comunicar energía, por tanto es **proceso endotérmico**. El **contenido energético de los productos es superior al de los reactivos** y el diagrama energético que lo ilustra es el **b**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.70. Sabiendo que:

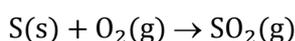


¿Cuál será el valor de la entalpía estándar de formación del dióxido de azufre?

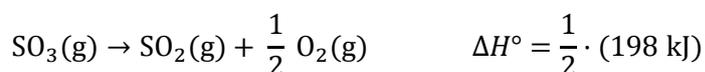
- a)  $-594 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-297 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-990 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-126 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2003)

La ecuación correspondiente a la formación de  $\text{SO}_2(\text{g})$  es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas de los datos se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

1.71. Un proceso que se produce con desprendimiento de calor y disminución del desorden termodinámico es:

- a) Espontáneo siempre.
- b) Nunca espontáneo.
- c) Espontáneo a bajas temperaturas.
- d) Espontáneo a altas temperaturas.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T$ .

- A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.
- A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

La respuesta correcta es la **c**.

1.72. La entalpía estándar de combustión del Al(s) es de  $-834,9$  kJ por mol de Al. Si reacciona Al con  $O_2$ , ¿en qué circunstancias se desprenderán 1 045 kJ?

- a) Cuando se forman 1,252 mol de  $Al_2O_3$ .
- b) Cuando se forman 0,626 mol de  $Al_2O_3$ .
- c) Cuando reaccionan 0,299 mol de Al.
- d) Cuando reaccionan 0,626 mol de Al.
- e) Cuando se forman 2,543 mol de Al.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004) (O.Q.L. Cantabria 2013)

La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción entre  $O_2$  y Al es:



Las respuestas c) y d) son falsas, ya que la cantidad de calor desprendida, 1 045 kJ, es mayor que la correspondiente a cuando reacciona 1 mol de Al.

Relacionando entalpía y cantidad de sustancia:

$$-1045 \text{ kJ} \cdot \frac{0,5 \text{ mol } Al_2O_3}{-834,9 \text{ kJ}} = 0,626 \text{ mol } Al_2O_3$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.73. A 291 K, las entalpías de formación del amoníaco en los estados gaseoso y líquido son, respectivamente:  $-46,05$  y  $-67,27$  kJ mol<sup>-1</sup>. A partir de estos datos, se puede afirmar que la entalpía de vaporización del amoníaco es:

- a)  $-113,3$  kJ mol<sup>-1</sup>
- b)  $6,67$  kJ g<sup>-1</sup>
- c)  $-1,25$  kJ g<sup>-1</sup>
- d)  $1,25$  kJ g<sup>-1</sup>
- e)  $6,67$  kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004) (O.Q.L. La Rioja 2006) (O.Q.L. Cantabria 2011) (O.Q.L. Castilla y León 2013) (O.Q.L. Murcia 2013) (O.Q.L. Cantabria 2013) (O.Q.L. Cantabria 2016)

La ecuación química correspondiente a la vaporización de  $NH_3$  es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{l})) =$$

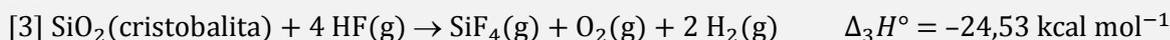
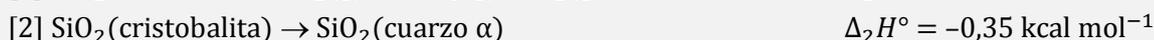
$$= \left(1 \text{ mol NH}_3(\text{g}) \cdot \frac{-46,05 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3(\text{g})}\right) - \left(1 \text{ mol mol NH}_3(\text{l}) \cdot \frac{-67,27 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3(\text{l})}\right) = 21,22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cambiando las unidades:

$$\frac{21,22 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,0 \text{ g NH}_3} = 1,25 \text{ kJ g}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.74. Según los siguientes datos, ¿qué valor tiene  $\Delta_f H^\circ$  del HF(g)?



a) +360,2 kcal mol<sup>-1</sup>

b) -1,5 kJ mol<sup>-1</sup>

c) -1 505,6 J mol<sup>-1</sup>

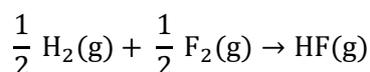
d) -3 602 cal mol<sup>-1</sup>

e) -36,02 kcal mol<sup>-1</sup>

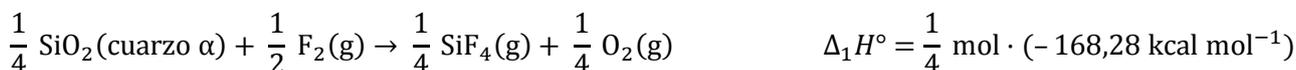
(Dato. 1 J = 0,24 cal)

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Se trata de determinar la variación de entalpía asociada al proceso:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden reescribir las ecuaciones anteriores de la siguiente forma:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **e**.

1.75. ¿Cuál de los siguientes hidrocarburos es mejor combustible de un motor de combustión interna?

a) Ciclooctano

b) Octano

c) 3-Etilhexano

d) 2,2-Dimetilhexano

e) 2,2,4-Trimetilpentano

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Los hidrocarburos que contienen entre C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> son los principales componentes de la gasolina. No obstante, no arden todos igual, ya que algunos al arder producen explosiones.

El **2,2,4-trimetilpentano, el más ramificado, es el que mejor arde**, por lo que es un excelente combustible para motores de combustión interna (se le asigna un índice de octano de 100). El peor, ya que arde con más explosiones, es el heptano (índice de octano 0).

La respuesta correcta es la **e**.

1.76. ¿De cuál de los siguientes hidrocarburos se obtiene más calor en la combustión completa de 1 L de los mismos en condiciones idénticas?

- a) Metano
- b) Etano
- c) Propano
- d) Butano
- e) Todos igual.

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

El **calor de combustión de un hidrocarburo aumenta a medida que aumenta el número de carbonos** que posee. Por este motivo, de los hidrocarburos propuestos, el butano,  $C_4H_{10}$ , es el que tiene **mayor calor de combustión**.

Los cuatro hidrocarburos propuestos son gases en condiciones estándar, por lo tanto, 1 L de cada uno de ellos está integrado por el mismo número de moles de sustancia.

Por ambas razones, **se desprende más calor cuando se quema 1 L de butano**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.77. La energía interna molar de un gas ideal viene dada por la expresión

$$U = (a - T) R - a \ln (a - T) + b$$

donde a y b son dos constantes y R la constante de los gases.

¿Cuál es la  $C_{p,m}$  del gas?

- a)  $a/(a - T)$
- b)  $a/(a - T) + (a - T)$
- c)  $a/(a - T) - R$
- d)  $\ln (a/(a - T))$
- e)  $a/(a - T) - T$

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Para un mol de un gas ideal se cumple que:

$$U = H - RT$$

Derivando respecto a T:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dH}{dT} - R$$

donde se definen las capacidades caloríficas a volumen y presión constante como:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad C_P = \frac{dH}{dT}$$

Siendo la relación entre ambas (relación de Mayer):

$$C_P - C_V = R$$

Sustituyendo el valor de U en la expresión de  $C_V$  se obtiene:

$$C_V = \frac{d}{dT} [(a - T)R - a \ln(a - T) + b] = -R + \frac{a}{a - T}$$

Sustituyendo en la relación de Mayer:

$$C_p = R - \left(-R + \frac{a}{a - T}\right) = \frac{a}{a - T}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.78. En un sistema que reacciona exotérmicamente:

- a) La variación de entalpía es positiva.
- b) El calor desprendido siempre coincide con la variación de entalpía.
- c) Si la reacción es a volumen constante, el calor desprendido es igual a la variación de energía interna.
- d) Si la reacción es a presión constante, el calor desprendido es igual a la variación de energía interna.

(O.Q.L. Baleares 2004)

- a) Falso. En un proceso exotérmico se desprende calor y  $\Delta H < 0$ .
- b) Falso. La variación de entalpía,  $\Delta H$ , es el calor desprendido medido a presión constante.
- c) **Verdadero**. La variación de energía interna,  $\Delta U$ , es el calor desprendido medido a volumen constante.
- d) Falso. De acuerdo con lo propuesto en el apartado anterior.

La respuesta correcta es la **c**.

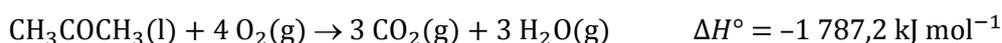
1.79. La entalpía de combustión de la acetona (propanona) es  $-1\,787,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ¿Cuánta energía se ha desprendido cuando se hayan recogido 13,44 L de  $\text{CO}_2$ , medido en c.n., en la combustión de la misma?

- a) 536,16 kJ
- b) 1 072,32 kJ
- c) 357,44 kJ
- d) 1 787,2 kJ

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Murcia 2004)

La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la acetona es:



Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas que se obtienen es:

$$n = \frac{1,0 \text{ atm} \cdot 13,44 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}} = 0,6000 \text{ mol CO}_2$$

Relacionando cantidad de sustancia y calor:

$$0,6000 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-1\,787,2 \text{ kJ}}{3 \text{ mol CO}_2} = -357,4 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.80. La variación de entalpía de un sistema se define como:

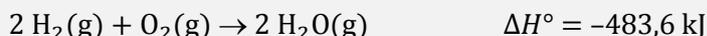
- a) El calor intercambiado por un sistema a volumen constante.
- b) El calor intercambiado por un sistema a presión constante.
- c) El calor intercambiado por un sistema.
- d) La energía interna de un sistema.

(O.Q.L. Murcia 2004)

Por definición, **la variación de entalpía de un sistema es el calor intercambiado con el entorno, medido a presión constante.**

La respuesta correcta es la **b**.

1.81. Dada la siguiente ecuación termodinámica:



señale la respuesta incorrecta:

- a) Es una reacción exotérmica.
- b) En la formación de 180 g de agua se desprenden 4 836 kJ.
- c) Es un proceso acompañado de una disminución de entropía.
- d) La entalpía de formación del agua gas, en condiciones estándar, es  $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(O.Q.L. Murcia 2004)

a) Verdadero. De acuerdo con el signo menos de la entalpía de la reacción se trata de un proceso exotérmico en el que se desprende energía.

b) **Falso**. Relacionando masa y entalpía:

$$180 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{-483,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = -2 418 \text{ kJ}$$

c) Verdadero. Todas las especies son gaseosas y además existen más moles en reactivos que en productos, por tanto, la variación de entropía del proceso,  $\Delta S^\circ$ , es:

Se cumple que:

$$2 S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} < (2 S^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} + S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})}) \rightarrow \Delta S^\circ < 0$$

d) Verdadero. Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$\frac{-483,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

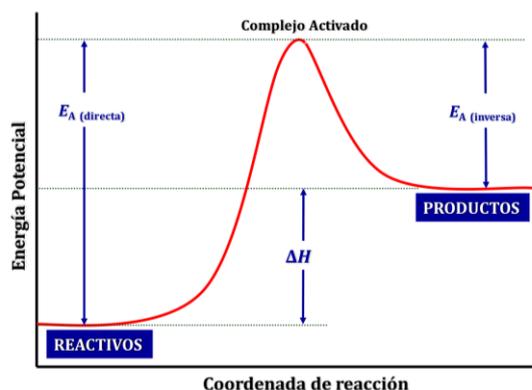
La respuesta correcta es la **b**.

1.82. Dada una reacción química que se puede producir tanto de forma directa como inversa y sabiendo que la reacción directa es endotérmica, se puede afirmar que:

- a) La energía de activación de ambas será la misma.
- b) La energía de activación de la inversa será menor que la directa.
- c) No se tiene información para afirmar nada respecto a la relación entre sus energías de activación.
- d) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. Murcia 2004)

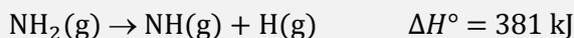
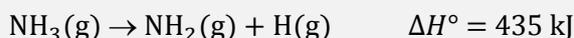
El diagrama energético correspondiente a una reacción endotérmica es:



Como se observa en la figura,  $E_A(\text{directa}) > E_A(\text{inversa})$ .

La respuesta correcta es la **b**.

1.83. A partir de los siguientes datos:



Se puede deducir que la energía media de enlace para el enlace N–H es:

- a) 360 kJ
- b) 381 kJ
- c) 435 kJ
- d) 392 kJ

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. La Rioja 2006)

La energía media de un enlace se calcula como el valor promedio de las energías dadas:

$$\Delta H^\circ = \frac{(435 \text{ kJ mol}^{-1}) + (381 \text{ kJ mol}^{-1}) + (360 \text{ kJ mol}^{-1})}{3} = 392 \text{ kJ mol}^{-1}$$

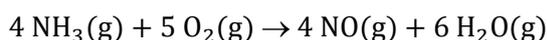
La respuesta correcta es la **d**.

1.84. Al hacer reaccionar amoníaco y oxígeno se obtienen monóxido de nitrógeno y agua. Se sabe que los calores de formación estándar del amoníaco, monóxido de nitrógeno y agua son, respectivamente:  $-46,0$ ;  $90,0$  y  $-242 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Con estos datos, el calor de reacción estándar referido a un mol de amoníaco según este proceso, será:

- a)  $-454 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $+454 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-227 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $+227 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Madrid 2007)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$  es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{NO})] - [4 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)] = \\ &= \left( 6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 4 \text{ mol NO} \cdot \frac{90,0 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} \right) - \left( 4 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{-46,0 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \right) = -908 \text{ kJ} \end{aligned}$$

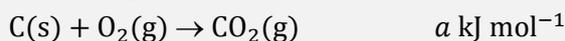
No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2(\text{g})$ , ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

El calor referido a un mol de  $\text{NH}_3$  es:

$$\Delta H^\circ = \frac{-908 \text{ kJ}}{4 \text{ mol NH}_3} = -227 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.85. Para las siguientes reacciones:

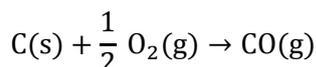


¿Cuál es la entalpía de formación del monóxido de carbono?

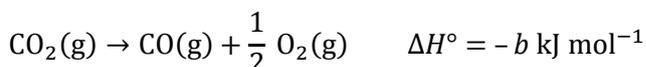
- a)  $(a - b/2) \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $(a - b) \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $(b/2 - a) \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $(2a - b) \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. La Rioja 2014)

La ecuación química correspondiente a la formación de CO es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones correspondientes a los datos se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

1.86. Indique cuál de las siguientes reacciones se produce con un cambio de entropía positivo:

- a)  $\text{Zn(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- b)  $\text{O(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{O}_2\text{(g)}$
- c)  $\text{Ba}^{2+}\text{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)} \rightarrow \text{BaSO}_4\text{(s)}$
- d)  $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)}$
- e)  $\text{O}_2\text{(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{O}_3\text{(g)}$
- f)  $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_3\text{(g)}$

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía positiva se consigue en la reacción a):



ya que se pasa de ningún mol de gas en los reactivos a un mol de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.87. ¿Cuál de estas afirmaciones no es correcta?

- a) La evaporación de un líquido aumenta con la temperatura.
- b) La evaporación de un líquido aumenta al disminuir las fuerzas intermoleculares.
- c) La conversión de un gas a líquido se denomina condensación.
- d) La evaporación de un líquido disminuye al aumentar el área superficial.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2005)

a) Verdadero. El aumento de la temperatura se debe a que aumenta el aporte de energía con lo que también aumenta la cantidad de líquido que se evapora.

b) Verdadero. Las fuerzas intermoleculares son las responsables de que una sustancia que posee enlace covalente se mantenga en estado líquido, si la intensidad de estas fuerzas disminuye aumenta la cantidad de líquido que se evapora.

c) Verdadero. La condensación es el cambio de estado de gas a líquido.

d) **Falso.** Si aumenta el área de transferencia de energía líquido-vapor, aumenta la cantidad de líquido que se evapora.

La respuesta correcta es la **d**.

1.88. Razone en qué situaciones podrían ser espontáneos los procesos cuyas variaciones correspondientes a sus términos entálpicos o entrópicos son las siguientes:

- i)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S > 0$
- ii)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S < 0$
- iii)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$
- iv)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S < 0$

- a) i) a  $T$  altas; ii) a  $T$  bajas; iii) siempre espontánea; iv) nunca.
- b) i) a  $T$  bajas; ii) a  $T$  altas; iii) siempre espontánea; iv) nunca.
- c) i) a  $T$  altas; ii) a  $T$  bajas; iii) nunca; iv) siempre espontánea.
- d) i) a  $T$  bajas; ii) a  $T$  bajas; iii) siempre espontánea; iv) nunca.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso espontáneo}$$

i) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de  $T$ .

**A temperaturas altas:**  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

ii) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden

el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T$ .

**A temperaturas bajas:**  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

iii) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

el valor de  $\Delta G < 0$ , ya que siempre se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  y el proceso es **espontáneo para cualquier valor de  $T$** .

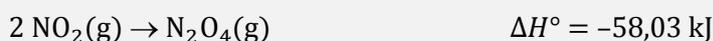
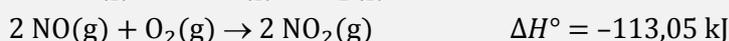
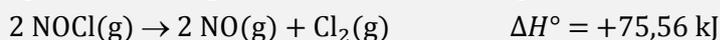
iv) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden

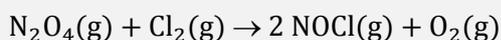
el valor de  $\Delta G > 0$ , ya que siempre se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y el proceso es **no espontáneo para cualquier valor de  $T$** .

La respuesta correcta es la **a**.

1.89. A partir de los siguientes valores de entalpías estándar de reacción:



Calcule  $\Delta H^\circ$  (expresada en kJ) de la reacción:



a) +246,65

b) -95,52

c) -246,65

d) +95,52

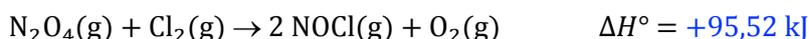
e) Ninguno de estos valores.

(O.Q.N. Luarca 2005)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden reescribir las ecuaciones anteriores de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

1.90. La combustión de 90,0 g de ácido oxálico  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{(s)}$ , en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica es  $4,60 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$ , produce un aumento de la temperatura desde  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $79,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . El calor de combustión del ácido oxálico es:

a)  $-21,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

b)  $-54,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

c)  $-126 \text{ kJ mol}^{-1}$

d)  $-211 \text{ kJ mol}^{-1}$

e)  $-251 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Baleares 2012)

Suponiendo que la bomba calorimétrica es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, se cumple que  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{bomba}} + Q_{\text{com}} = 0$$

donde:

$Q_{\text{bomba}}$  = calor absorbido por la bomba para aumentar la temperatura

$Q_{\text{com}}$  = calor cedido en la combustión del  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = -k \Delta T$

El valor que se obtiene para el calor de combustión es:

$$Q_{\text{com}} = (-4,60 \text{ kJ/}^\circ\text{C}) \cdot (79,6 - 25)^\circ\text{C} = -251 \text{ kJ}$$

En una bomba calorimétrica se mide el calor intercambiado a volumen constante,  $\Delta U$ , y aquí se refiere a la entalpía, el calor medido a presión constante. La relación entre ambas funciones termodinámicas viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

No obstante, hay que hacer constar que, en estas reacciones, el término  $\Delta nRT$  (trabajo) es muy pequeño comparado con el término  $\Delta H$  (calor), motivo por el cual se suele considerar que se cumple que  $\Delta H \approx \Delta U$ .

Relacionando la masa de sustancia con la entalpía se tiene:

$$90,0 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{90,0 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \cdot \frac{-251 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = -251 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **e**.

1.91. Un líquido tiene un calor de vaporización molar de  $22,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  y su punto de ebullición normal es  $459 \text{ K}$ . ¿Cuál es la presión de vapor, en mmHg, a  $70^\circ\text{C}$ ?

- a) 102
- b) 7,48
- c) 56,8
- d) 742
- e) 580

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Luarca 2005)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La temperatura de ebullición normal a la que un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse su presión de vapor es  $1 \text{ atm}$  o  $760 \text{ mmHg}$ , con lo que la ecuación anterior se simplifica ya que,  $\ln p_1 = \ln 1 = 0$ .

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor que se obtiene para la presión de vapor es:

$$\ln p_2 = \frac{22,7 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{459 \text{ K}} - \frac{1}{(70 + 273,15) \text{ K}} \right) \rightarrow p_2 = 0,134 \text{ atm}$$

Cambiando unidades de la presión:

$$0,134 \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 102 \text{ mmHg}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Burgos 1998 y otras).

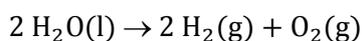
1.92. La entalpía estándar de formación del agua líquida es  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿Cuál es la energía necesaria expresada como cambio de entalpía estándar, para producir por electrólisis del agua 3,50 L de oxígeno gas, medidos a  $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $0,60 \text{ atm}$ ?

- a) 24,8 kJ
- b) 49,5 kJ
- c) 58,0 kJ
- d) 89,3 kJ
- e) 138 kJ

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Luarca 2005)

La ecuación química correspondiente a la electrólisis del agua es:



Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas que se obtienen es:

$$n = \frac{0,60 \text{ atm} \cdot (3,50 \text{ L O}_2)}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (22,5 + 273,15) \text{ K}} = 0,0866 \text{ mol O}_2$$

Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$0,0866 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 49,5 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.93. Calcule la temperatura a la que la constante de equilibrio para una reacción es  $1,04 \cdot 10^3$  y los valores de  $\Delta H^\circ = -83,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\circ = -246 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

- a) 0,274 K
- b) 307 K
- c) 0,307 K
- d) 274 K
- e) No puede determinarse sin  $\Delta G^\circ$ .

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Castilla y León 2013)

La relación entre los valores de  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  de un proceso viene dada por la expresión:

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

Por otra parte en el equilibrio se cumple que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Combinando ambas expresiones se obtiene que:

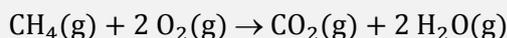
$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K}$$

El valor de la temperatura de equilibrio es:

$$T = \frac{-83,2 \text{ kJ mol}^{-1}}{(-246 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - [(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \ln (1,04 \cdot 10^3)]} = 274 \text{ K}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.94. A partir de las energías de enlace, C=O (707), O=O (498), H-O (464) y C-H (414) en kJ mol<sup>-1</sup>, calcule  $\Delta H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) para la siguiente reacción:



- a) +618
- b) +259
- c) -519
- d) -618
- e) -259

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Baleares 2009)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 2 moles de enlaces O=O y 4 moles de enlaces C-H, mientras que se forman 2 moles de enlaces C=O y 4 moles de enlaces O-H.

La variación de entalpía asociada a la reacción de combustión del metano es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 E_{\text{O=O}} + 4 E_{\text{C-H}}] - [4 E_{\text{O-H}} + 2 E_{\text{C=O}}] = \\ &= \left( 2 \text{ mol O} = \text{O} \cdot \frac{498 \text{ kJ}}{\text{mol O} = \text{O}} \right) + \left( 4 \text{ mol C-H} \cdot \frac{414 \text{ kJ}}{\text{mol C-H}} \right) - \\ &\quad - \left( 2 \text{ mol H-O} \cdot \frac{464 \text{ kJ}}{\text{mol H-O}} \right) - \left( 2 \text{ mol C} = \text{O} \cdot \frac{707 \text{ kJ}}{\text{mol C} = \text{O}} \right) = -618 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.95. Puesto que las entalpías de formación estándar de CO<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O(l) y C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(g) son, respectivamente, -394, -286 y 16,0 kJ mol<sup>-1</sup>, el calor de combustión de un mol de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> según el proceso:



- a) -2 736 kJ
- b) -696 kJ
- c) +2 736 kJ
- d) -2 704 kJ

(O.Q.L. Murcia 2005)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_8)] = \\ &= \left( 4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_4\text{H}_8 \cdot \frac{16 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_8} \right) = -2,74 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O<sub>2</sub>(g), ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La respuesta correcta es la **a**.

1.96. Para una reacción química dada, se sabe que, a 25 °C y 1 atm,  $\Delta H^\circ = 20 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 80 \text{ J K}^{-1}$ . Bajo estas condiciones, la reacción es:

- a) Exotérmica y espontánea.
- b) Endotérmica y no espontánea.
- c) Exotérmica y no espontánea.
- d) Endotérmica y espontánea.

(O.Q.L. Murcia 2005)

Como  $\Delta H^\circ > 0$  se trata de un **proceso endotérmico**.

El signo positivo de  $\Delta S^\circ$  indica que se trata de un proceso en el que aumenta el desorden.

El valor de las magnitudes anteriores hace que el valor de la temperatura sea el que decida la espontaneidad del proceso. Esta se determina con el valor de  $\Delta G^\circ$  y este se calcula mediante la expresión:

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

El valor que se obtiene de la energía de Gibbs a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = 20 \text{ kJ} - [(25 + 273,15) \text{ K} \cdot (80 \cdot 10^{-3} \text{ J K}^{-1})] = -3,8 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta G^\circ < 0$  se trata de un **proceso espontáneo** a 25 °C.

La respuesta correcta es la **d**.

1.97. Si para una reacción dada  $\Delta H^\circ = -38,3 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = -113 \text{ J K}^{-1}$ , puede decirse que se trata de una reacción:

- a) Espontánea a cualquier temperatura.
- b) No espontánea a cualquier temperatura.
- c) Espontánea a temperaturas menores de 66 °C.
- d) Espontánea a temperaturas superiores a 66 °C.

(O.Q.L. Murcia 2005)

El valor de las magnitudes  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  indica que el valor de la temperatura sea el que decida la espontaneidad del proceso. Esta se determina con el valor de  $\Delta G^\circ$  y este se calcula mediante la expresión:

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

En el equilibrio se cumple que  $\Delta G^\circ = 0$ , por tanto:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-38,3 \text{ kJ}}{-113 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 339 \text{ K} \rightarrow 66 \text{ °C}$$

Si  $T < 66 \text{ °C}$ , entonces,  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ| \rightarrow \Delta G^\circ < 0$  y **la reacción es espontánea**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.98. La reacción:

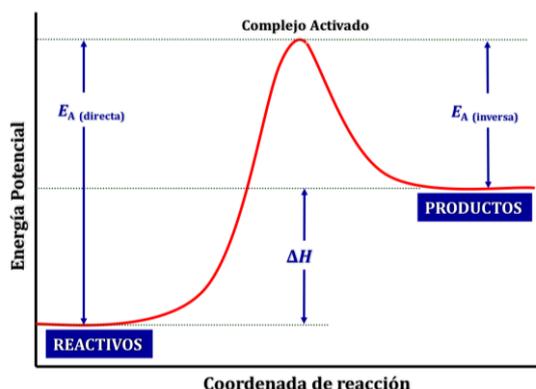


¿Cuál será el valor de la energía de activación?

- a) -25 kJ
- b) 25 kJ
- c) Menos de 25 kJ
- d) Más de 25 kJ

(O.Q.L. Murcia 2005)

El diagrama energético correspondiente a una reacción endotérmica es:



Como se observa en la figura,  $E_A(\text{directa}) > \Delta_r H$ .

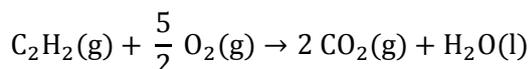
La respuesta correcta es la **d**.

1.99. La entalpía de combustión del acetileno es de  $-310,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Determine la entalpía de formación del acetileno sabiendo que las entalpías de formación del dióxido de carbono y del agua son  $-94,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $-68,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente.

- a)  $148,3 \text{ kcal mol}^{-1}$
- b)  $111,25 \text{ kcal mol}^{-1}$
- c)  $54,2 \text{ kcal mol}^{-1}$
- d)  $-148,3 \text{ kcal mol}^{-1}$

(O.Q.L. Baleares 2005)

La ecuación química correspondiente a la combustión del acetileno es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2)] = \\ &= \left( 1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{-310,7 \text{ kcal}}{\text{mol C}_2\text{H}_2} \right) = \left( 1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-68,3 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-94,1 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} \right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 54,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2(\text{g})$ , ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

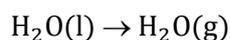
La respuesta correcta es la **c**.

1.100. La entalpía de formación del vapor de agua:

- a) Es mayor que la del agua líquida.
- b) Es menor que la del agua líquida.
- c) Es igual a la del agua líquida ya que esta magnitud no depende del estado de las sustancias.
- d) No se puede saber sin consultar las tablas de entalpías de formación.

(O.Q.L. Baleares 2005)

La ecuación correspondiente a la vaporización del  $\text{H}_2\text{O}$  es:



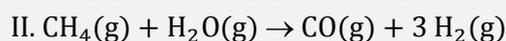
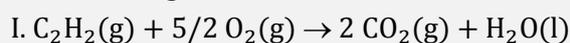
La variación de entalpía correspondiente a este cambio de estado es,  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ > 0$ , ya que se trata de un proceso endotérmico en el que se rompen enlaces intermoleculares.

De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) > 0 \quad \rightarrow \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) > \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.101. Dadas las siguientes ecuaciones:



La energía térmica generada a presión constante, comparada con la energía térmica generada a volumen constante, es:

- a) Mayor en I y menor en II.
- b) Menor en I y mayor en II
- c) Menor en I y menor en II.
- d) Mayor en I y mayor en II.

(Dato:  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ )

(O.Q.L. Castilla La Mancha 2005) (O.Q.L. Castilla La Mancha 2008)

La primera ley de termodinámica también se puede escribir como:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

donde,  $\Delta n$  es la variación entre el número de moles gaseosos en productos y reactivos.

▪ Reacción I:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta nRT = 2 - (1 + 2,5)RT < 0 \\ \Delta U < 0 \text{ (se trata de una combustión)} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta U > \Delta H$$

▪ Reacción II:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta nRT = (1 + 3) - (1 + 1)RT > 0 \\ \Delta U > 0 \text{ (existe H}_2 \text{ en los productos)} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta U < \Delta H$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.102. ¿Cuál es el calor de formación del etano sabiendo que los calores de disociación de los enlaces C–C(grafito), C–C, C–H, y H–H, valen, respectivamente, 715; 347; 416 y 436 kJ mol<sup>-1</sup>?

- a) 105 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) -105 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) 345 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) -345 kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.L. Castilla -La Mancha 2005)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} \text{ (rotos en reactivos)} - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} \text{ (formados en productos)}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de formación del etano es:



En la reacción propuesta se rompen 2 moles de enlaces C–C(grafito) y 3 moles de enlaces H–H; mientras que se forman 6 moles de enlaces C–H y 1 mol de enlaces C–C.

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [2 E_{\text{C-C (grafito)}} + 3 E_{\text{H-H}}] - [6 E_{\text{C-H}} + 1 E_{\text{C-C}}] = \\ &= \left( 2 \text{ mol C-C (grafito)} \cdot \frac{715 \text{ kJ}}{\text{mol C-C (grafito)}} \right) + \left( 3 \text{ mol H-H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right) - \\ &\quad - \left( 6 \text{ mol C-H} \cdot \frac{416 \text{ kJ}}{\text{mol C-H}} \right) - \left( 1 \text{ mol C-C} \cdot \frac{347 \text{ kJ}}{\text{mol C-C}} \right) = -105 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.103. En las siguientes ecuaciones:

- I.  $\text{C (grafito)} + 2 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
- II.  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- III.  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$
- IV.  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$
- V.  $2/3 \text{ O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es la correcta?

- a) La ecuación IV corresponde a la formación de CO.
- b) Las ecuaciones I, III y V son ecuaciones de formación.
- c) Solo una ecuación es de formación.
- d) Dos ecuaciones son de formación y una es de combustión.

(O.Q.L. Castilla La Mancha 2005) (O.Q.L. Castilla La Mancha 2008)

- I. Es la ecuación correspondiente a la reacción de **formación** del metano.
- II. Es la ecuación correspondiente a la reacción de combustión del acetileno.
- III. Es la ecuación correspondiente a la reacción de apagado de la cal.
- IV. Es la ecuación correspondiente a la reacción de transformación del metano en hidrógeno.
- V. Es la ecuación correspondiente a la reacción de transformación del ozono en oxígeno.

La respuesta correcta es la **c**.

1.104. Ordene de mayor a menor entropía las siguientes sustancias:

$\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{SnCl}_4(\text{l})$ ,  $\text{SnCl}_4(\text{g})$

- a)  $\text{O}_2(\text{g}) > \text{SnCl}_4(\text{l}) > \text{SnCl}_4(\text{g})$
- b)  $\text{SnCl}_4(\text{g}) > \text{O}_2(\text{g}) > \text{SnCl}_4(\text{l})$
- c)  $\text{O}_2(\text{g}) > \text{SnCl}_4(\text{g}) > \text{SnCl}_4(\text{l})$
- d)  $\text{SnCl}_4(\text{g}) > \text{SnCl}_4(\text{l}) > \text{O}_2(\text{g})$

(O.Q.L. Castilla La Mancha 2005)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

Las especies con mayor entropía molar a temperatura ambiente son aquellas que presenten estado gaseoso a dicha temperatura. De las propuestas, las que presentan dicho estado son  $\text{O}_2(\text{g})$  y  $\text{SnCl}_4(\text{g})$ . Sin embargo, teniendo en cuenta que la entropía es una magnitud extensiva, depende de la cantidad de sustancia, presentará mayor entropía la especie que tenga mayor masa molar,  $\text{SnCl}_4$ . Por este motivo, es mayor la entropía molar del  $\text{SnCl}_4(\text{l})$ , con una masa molar bastante mayor, que del  $\text{O}_2(\text{g})$ .

Consultando la bibliografía ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), se confirma que la ordenación correcta es:



La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Barcelona 2001).

1.105. En los siguientes sistemas:

- I. Una disolución de azúcar dentro de un vaso abierto.
- II. Una cantidad de agua dentro de una olla a presión.
- III. Una reacción de neutralización ácido-base en un calorímetro.
- IV. Un vaso abierto conteniendo agua al que se añade un metal alcalino.
- V. Una mezcla de hidrógeno y oxígeno dentro de una bomba calorimétrica.

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- a) Solo I es un sistema abierto.
- b) Ninguno de los sistemas es adiabático o aislado.
- c) Uno de los sistemas es cerrado.
- d) Tres son sistemas cerrados y dos abiertos.

(O.Q.L. Castilla La Mancha 2005)

- I y IV son sistemas abiertos ya que intercambian materia y energía con el entorno.
- II es un sistema **cerrado** ya que intercambia energía pero no materia con el entorno.
- III y V son sistemas aislados ya que no intercambian ni materia ni energía con el entorno.

La respuesta correcta es la **c**.

1.106. A elevada temperatura y presión constante es imposible invertir la siguiente reacción:



Por tanto  $\Delta S$  debe ser:

- a) Positivo
- b) Negativo
- c) Cero
- d)  $\Delta S > \Delta H$

(O.Q.L. Asturias 2005)

Si no se puede invertir la reacción, es que se trata de un proceso espontáneo a esa temperatura. La espontaneidad del proceso se determina con el valor de  $\Delta G$  que se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \longrightarrow \quad \text{proceso espontáneo}$$

Si  $\Delta G < 0$  y  $\Delta H < 0$ , para que se cumpla que a temperatura elevada  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , es preciso que  $\Delta S > 0$ . Además, se trata de un proceso en el que aumenta el desorden ya que se pasa una estructura sólida ordenada en los reactivos a otra más desordenada gaseosa en los productos.

La respuesta correcta es la **a**.

1.107. De las siguientes afirmaciones, ¿cuál es cierta?

- a) En un proceso adiabático  $\Delta H$  siempre será igual a cero.
- b) El calor estándar de formación de un elemento es negativo.
- c)  $Q + W$  es una función de estado.
- d) Cualquier reacción con  $\Delta G > 0$  será muy lenta.

(O.Q.L. Asturias 2005) (O.Q.L. Castilla y León 2014)

- a) Falso. En un proceso adiabático  $Q = 0$ . Si el proceso es a presión constante se tiene que  $\Delta H = Q_p$ , pero si se trata de un proceso a volumen constante entonces  $\Delta U = Q_v$ .
- b) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.
- c) **Verdadero**. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica,  $\Delta U = Q + W$ , aunque el calor y el trabajo no son funciones de estado, la energía interna,  $U$ , sí lo es.
- d) Falso. Una reacción con  $\Delta G > 0$  es una reacción no espontánea. La magnitud  $\Delta G$  no aporta ninguna información acerca de la velocidad con la que transcurre dicha reacción.

La respuesta correcta es la **c**.

1.108. Toda reacción química que transcurre espontáneamente lo hace:

- a) Con disminución de energía de Gibbs.  
 b) Con un aumento de entropía del universo.  
 c) Hasta que se agotan los reactivos.  
 d) Hasta alcanzar el cero absoluto.

(O.Q.L. Asturias 2005)

a) **Verdadero**. La variación de energía de Gibbs asociada a un proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$$

Si el proceso es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$ , por lo tanto,  $\Delta_f G^\circ(\text{productos}) < \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$ .

b) **Verdadero**. De acuerdo con la segunda ley de termodinámica, en todo proceso espontáneo la entropía de universo aumenta:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

c) Falso. Los reactivos se agotan cuando se hacen reaccionar cantidades estequiométricas de los mismos, indiferentemente de la espontaneidad del proceso.

d) Falso. De acuerdo con la tercera ley de la termodinámica el cero absoluto es una temperatura que no se puede alcanzar.

Las respuestas correctas son **a** y **b**.

1.109. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

- a) En un proceso espontáneo la entropía del sistema puede disminuir.  
 b) Un proceso espontáneo puede ser endotérmico.  
 c) En un proceso espontáneo a presión y temperatura constante la energía solo aumenta cuando realiza trabajo a presión-volumen.  
 d) En un proceso espontáneo la variación de la entropía del sistema puede ser nula.

(O.Q.L. Asturias 2005) (O.Q.L. Castilla y León 2014)

a) Verdadero. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden

el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T$ .

A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

b) Verdadero. Un proceso que se caracteriza por tener:

▪  $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)      ▪  $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de  $T$ .

A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

c) Falso. Se trata de una propuesta absurda.

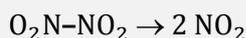
d) Verdadero. Un proceso que se caracteriza por tener:

▪  $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)      ▪  $\Delta S = 0$

Es un proceso que es espontáneo a cualquier temperatura, a la que se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

La respuesta correcta es la c.

1.110. Teniendo en cuenta los enlaces que se rompen y que se forman en la reacción:



se puede afirmar que la reacción es:

- a) Exotérmica
- b) Endotérmica
- c) Exoentrópica
- d) Endoentrópica
- e) Espontánea

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.N. Sevilla 2010)

Se trata de una reacción en la que hay que comunicar energía para romper un enlace N-N por lo que se trata de un proceso endotérmico.

La respuesta correcta es la b.

1.111. Calcule la variación de entalpía de vaporización para el  $\text{COCl}_2(\text{g})$ , a partir de los siguientes datos:

$$\begin{array}{ll} p_1 = 40 \text{ mmHg} & T_1 = -50,3 \text{ }^\circ\text{C} \\ p_2 = 100 \text{ mmHg} & T_2 = -35,6 \text{ }^\circ\text{C} \end{array}$$

- a) 0,518 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) 27,4 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) 4,32 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) 0,928 kJ mol<sup>-1</sup>

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2005)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la entalpía de vaporización es:

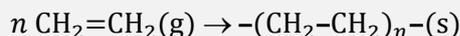
$$\ln \frac{100 \text{ mmHg}}{40 \text{ mmHg}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{(273,15 - 50,3) \text{ K}} - \frac{1}{(273,15 - 35,6) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta_{\text{vap}}H = 27,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Almería 1999 y Madrid 2011).

1.112. Sabiendo que la energía de los dobles enlaces C=C tiene un valor de  $\sim 600 \text{ kJ mol}^{-1}$  y que en la reacción de polimerización del etileno cada uno de ellos se convierte en dos enlaces sencillos C-C de  $\sim 350 \text{ kJ mol}^{-1}$ , se puede afirmar que para la siguiente reacción:



- a)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H > 0$
- b)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H < 0$
- c)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H > 0$
- d)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H < 0$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.N. Vigo 2006)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompe 1 mol de enlaces C=C, mientras que se forman 2 moles de enlaces C-C.

$$\Delta H = [E_{\text{C=C}}] - [2 E_{\text{C-C}}] = \left( 1 \text{ mol C=C} \cdot \frac{600 \text{ kJ}}{\text{mol C=C}} \right) - \left( 2 \text{ mol C-C} \cdot \frac{350 \text{ kJ}}{\text{mol C-C}} \right) = -150 \text{ kJ}$$

Atendiendo al signo de la entalpía de la reacción,  $\Delta H < 0$ , se clasifica esta como exotérmica.

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

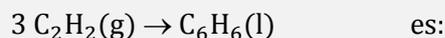
Se cumple que:

$$S^\circ(-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-) < S^\circ(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \quad \rightarrow \quad \Delta S^\circ < 0$$

ya que se pasa de la estructura gaseosa,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , más desordenada, a otra sólida,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , más ordenada.

La respuesta correcta es la **d**.

1.113. Las energías de Gibbs estándar de formación del  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  y del  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  son respectivamente, 209,3 y 124,5  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Según esto se puede decir que el valor de la energía de Gibbs de la reacción:



- a)  $-84,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $+84,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $+503,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-503,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

De acuerdo con el concepto de energía de Gibbs de reacción:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) =$$

$$= \left( 1 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{124,5 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_6} \right) - \left( 3 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{209,3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_2} \right) = -503,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.114. Elija entre las siguientes reacciones, aquella en la que cabe esperar una mayor disminución de la entropía:

- a)  $\text{A(g)} + 2 \text{ B(g)} \rightarrow \text{AB}_2(\text{g})$
- b)  $\text{A(g)} + 2 \text{ B(g)} \rightarrow \text{AB}_2(\text{l})$
- c)  $\text{C(s)} + \text{D(g)} \rightarrow \text{CD(g)}$
- d)  $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow \text{AB(g)}$
- e)  $\text{A(s)} \rightarrow \text{A(g)}$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.L. Madrid 2011)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía negativa se consigue en la reacción b):



ya que se pasa de tres moles de gas en los reactivos a un mol de líquido en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) < \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.115. La entalpía de formación del hidrógeno elemental en condiciones estándar es:

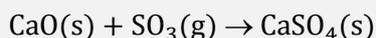
- a) Endotérmica.
- b) Exotérmica.
- c) Igual a cero.
- d) Mayor que la entalpía de formación del nitrógeno.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

Por convenio, las **entalpías de formación de los elementos** en su forma más estable en condiciones estándar son **nulas**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.116. Se sabe que la reacción:



es espontánea a bajas temperaturas y no espontánea a temperaturas altas. Esta información permite saber que:

- a) Este proceso será endotérmico.
- b) Este proceso será exotérmico.
- c) No hay información suficiente para saber si será endotérmico o exotérmico.
- d) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

En este proceso se cumple que:

- $\Delta G < 0$  a bajas temperaturas
- $\Delta G > 0$  a altas temperaturas

Para que esto ocurra debe tratarse de un proceso en el que se registre:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (**exotérmico**).
- $\Delta S < 0$ , (disminuye el desorden, no hay gases en los productos y sí en los reactivos).

Con esos valores:

- A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.
- A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

La respuesta correcta es la **b**.

1.117. Qué se define como energía de enlace:

- a) La energía desprendida cuando se ioniza un mol de átomos en estado gaseoso.
- b) La energía necesaria para romper heterolíticamente un mol de enlaces en estado gaseoso.
- c) La energía necesaria para romper homolíticamente un mol de enlaces en estado gaseoso.
- d) La energía desprendida cuando un mol de iones monovalentes positivos se unen con un mol de iones monovalentes negativos para dar un compuesto iónico sólido.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

La energía de enlace se define como la energía requerida para romper **homolíticamente** un determinado tipo de enlace entre átomos en ciertos estados de valencia.

La respuesta correcta es la **c**.

1.118. En la reacción  $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  para dar  $\text{SO}_3(\text{g})$ , diga cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:

- a)  $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$
- b)  $\Delta S = 0$
- c)  $\Delta S > 0$
- d)  $\Delta S < 0$

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

a) Falso. La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G$  es:

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

b-c) Falso. El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, en este proceso se cumple:

$$S^\circ_{\text{SO}_3(\text{g})} < (S^\circ_{\text{SO}_2(\text{g})} + S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})}) \rightarrow \Delta S^\circ < 0$$

Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden ya que hay menos moles de gas en los productos que en los reactivos.

d) **Verdadero**. Según se ha justificado en el apartado anterior.

La respuesta correcta es la **d**.

1.119. Indique cuál de las siguientes reacciones no corresponde a una reacción de formación:

- a)  $2 \text{C}(\text{grafito}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
- b)  $2 \text{C}(\text{grafito}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$
- c)  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$
- d)  $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- e)  $\text{C}(\text{grafito}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$

(O.Q.L. Castilla y León 2005) (O.Q.L. Murcia 2010)

La entalpía de formación de una sustancia se define como:

“el calor intercambiado, medido en presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”

La única reacción que no cumple esa condición es:



La respuesta correcta es la **b**.

1.120. Diga cuáles de los procesos indicados a continuación tiene un cambio de entropía mayor de cero:

- a) Congelación del bromo líquido.
- b) Enfriamiento del nitrógeno líquido desde 100 °C a 25 °C.
- c) Evaporación de una cantidad de etanol a temperatura ambiente.
- d) Licuación del oxígeno.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, en los siguientes procesos se cumple:

$$\Delta S^\circ < 0 \quad \rightarrow \quad \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Congelación del bromo:



▪ Licuación del oxígeno:



▪ Enfriamiento del nitrógeno líquido:

En el proceso  $\text{N}_2(\text{g}, 100^\circ\text{C}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C})$ , las moléculas se mueven a menor velocidad por lo que se produce un descenso del desorden,  $\Delta S^\circ < 0$ .

En el caso de la **evaporación de etanol**:



La respuesta correcta es la **c**.

1.121. Para una determinada reacción,  $\Delta H^\circ = -82,80 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 58,50 \text{ J K}^{-1}$ . El valor de  $\Delta G^\circ$  para esta reacción a  $25^\circ \text{C}$  es:

- a) 17 370 kJ
- b) -76,5 kJ
- c) -100,2 kJ
- d) -141,3 kJ
- e) -65,7 kJ

(O.Q.L. Almería 2005) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  a partir de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  es:

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

El valor de  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ \text{C}$  es:

$$\Delta G^\circ = -82,80 \text{ kJ} - (25 + 273,15) \text{ K} \cdot \frac{58,50 \text{ J}}{\text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -100,2 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Navacerrada 1996 y otras).

1.122. ¿Qué cantidad de calor, expresada en J, se necesita para aumentar la temperatura de 5,00 g de agua desde  $25,0^\circ \text{C}$  a  $35,0^\circ \text{C}$ ?

- a) 7 075 J
- b) 12 J
- c) 21 J
- d) 105 J
- e) 209 J

(Dato.  $C$  del agua =  $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ )

(O.Q.L. Extremadura 2005)

Experimentalmente, se ha determinado que la cantidad de calor intercambiada por un sistema viene dada por la expresión:

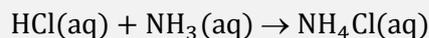
$$Q = m C \Delta T$$

El valor del calor absorbido por el agua es:

$$Q = 5,00 \text{ g} \cdot (4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}) \cdot (35,0 - 25,0) \text{ K} = 209 \text{ J}$$

La respuesta correcta es la **e**.

1.123. Se añade 0,0500 L de una disolución de ácido clorhídrico 0,200 M a 0,0500 L de amoníaco acuoso 0,200 M en un calorímetro cuya capacidad calorífica es  $480 \text{ J K}^{-1}$ . La temperatura ascendió en 1,09 K. Calcule  $\Delta_r H^\circ$  para la siguiente reacción:



- a)  $-58,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-55,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-63,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $-61,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.L. Madrid 2011)

Suponiendo que el calorímetro es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{reacción}} = 0$$

donde:

$Q_{\text{calorímetro}}$  = calor absorbido por el calorímetro para aumentar la temperatura

$Q_{\text{reacción}}$  = calor cedido por en la neutralización

El valor del calor desprendido en la reacción de neutralización es:

$$Q_{\text{reacción}} = -k_{\text{calorímetro}} \Delta T = (-480 \text{ J K}^{-1}) \cdot (1,09 \text{ K}) = -523 \text{ J}$$

En la reacción se hacen reaccionar volúmenes iguales de disolución de igual concentración, además, la estequiometría de la reacción es mol a mol, por lo tanto, se trata de cantidades estequiométricas. El número de moles de cada reactivo es:

$$0,0500 \text{ L HCl } 0,200 \text{ M} \cdot \frac{0,200 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,200 \text{ M}} = 0,0100 \text{ mol HCl}$$

Relacionando moles de sustancia con calor se obtiene la entalpía de la reacción:

$$\frac{-523 \text{ kJ}}{0,0100 \text{ mol HCl}} = -52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a las propuestas en Navacerrada 1996 y Ciudad Real 1997).

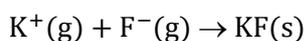
1.124. A partir de la siguiente tabla de entalpías de reacción, calcule la energía de red del KF(s), definida en el sentido de formación del retículo cristalino:

$\text{K(s)} + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KF(s)}$	$\Delta H = -563 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{K(s)} \rightarrow \text{K(g)}$	$\Delta H = +89 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{K(g)} \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	$\Delta H = +419 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{F(g)}$	$\Delta H = +160 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{F(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-(\text{g})$	$\Delta H = -333 \text{ kJ mol}^{-1}$

- a)  $+818 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-818 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $+898 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-898 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $-228 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.N. Sevilla 2010)

La ecuación termoquímica correspondiente a la energía reticular del KF(s) es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir como:

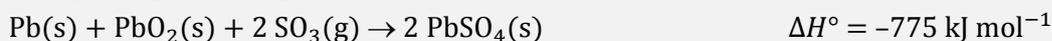
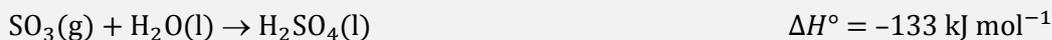


Sumando todas las ecuaciones se obtiene el valor de la energía reticular del KF(s):

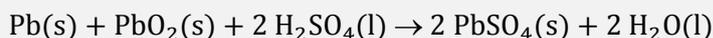


La respuesta correcta es la **b**.

1.125. A partir de las siguientes ecuaciones químicas y sus valores de  $\Delta H^\circ$ :



determine la entalpía de reacción a 298 K para la reacción que tiene lugar en la batería de los automóviles:



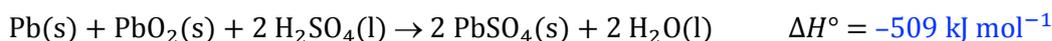
- a)  $+509 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $+642 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-509 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-254 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $-642 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **c**.

1.126. En la combustión de 13,2 g de propano,  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ , se liberan  $6,60 \cdot 10^3 \text{ kJ}$  de calor. ¿Cuál es el cambio de entalpía para esta reacción?

- a)  $+0,5 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-2,0 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-22,0 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $+22,0 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $-0,5 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.L. Madrid 2011)

Relacionando masa y calor se obtiene la entalpía de la reacción:

$$\frac{-6,60 \cdot 10^3 \text{ kJ}}{13,2 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{44,0 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = -22,0 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

(El enunciado propuesto en ambas olimpiadas es incorrecto ya que el resultado que se obtiene es diez veces mayor que el que aparece en la bibliografía).

1.127. Si se pegan dos trozos de papel con pegamento de acción rápida se observa que durante el proceso de pegado estos se calientan de forma ostensible. Puede concluirse que:

- a) Cuanto más pegamento se ponga más se calentarán.
- b) El proceso es endotérmico.
- c) El proceso implica un aumento de entropía.
- d) Debe haber un error, puesto que el proceso de pegado no puede traer asociado un aumento de temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2006)

Si los trozos de papel se calientan en el proceso de pegado quiere decir que se trata de un proceso exotérmico en el que aumenta la temperatura. Este aumento conlleva a su vez un aumento en la agitación térmica de las partículas del sistema que hacen que **auge el grado de desorden** del mismo. Por tanto, al aumentar la temperatura se registra un **auge de la entropía del sistema**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.128. Para el equilibrio de vaporización del mercurio:



El valor de  $K_p$  a 100 °C es de 0,00036. El valor de  $\Delta G^\circ$  a esa temperatura es:

- a) 24,59 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) -24,59 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) 242,5 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) -242,5 kJ mol<sup>-1</sup>

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Murcia 2006) (O.Q.L. Madrid 2012)

La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K_p$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  a 100 °C es:

$$\Delta G^\circ = - (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot [(100 + 273,15) \text{ K}] \cdot \ln (0,00036) = 24,59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.129. ¿Qué nombre recibe una transformación en la cual no hay intercambio de calor?

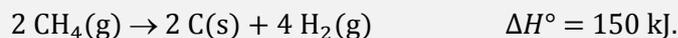
- a) Adiabática
- b) Isócara
- c) Isoterma
- d) No tiene ningún nombre específico.

(O.Q.L. Baleares 2006)

- a) **Verdadero**. Una transformación **adiabática** es aquella en la no existe transferencia de calor.
- b) Falso. Una transformación isócara es aquella en la no existe variación de volumen.
- c) Falso. Una transformación isoterma es aquella en la no existe variación de temperatura.

La respuesta correcta es la **a**.

1.130. Dada la reacción:



¿Qué valor tendrá la entalpía de formación estándar del metano?

- a) 150 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) -150 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) 75 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) -75 kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.L. Baleares 2006) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

La entalpía de formación de una sustancia se define como el calor medido a presión constante intercambiado en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar.

De acuerdo con la definición anterior la ecuación termoquímica asociada a la entalpía de formación del metano es:



La respuesta correcta es la **d**.

1.131. El primer principio de la termodinámica:

- a) Permite calcular el valor de la energía interna de las sustancias.
- b) Permite calcular la entalpía de las sustancias.
- c) Es una consecuencia de la ley de conservación de la energía.
- d) Todas las afirmaciones anteriores son correctas.

(O.Q.L. Baleares 2006)

La expresión matemática del primer principio de la termodinámica es:

$$\Delta U = Q + W$$

a) Verdadero. Conocidos el calor intercambiado por el sistema,  $Q$ , y el trabajo realizado contra el sistema,  $W$ , puede calcularse el valor de  $\Delta U$ .

b) Verdadero. Otra forma de escribir primer principio de la termodinámica es:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$\Delta U$  se puede medir con una bomba calorimétrica y  $\Delta nRT$  se puede conocer sabiendo la variación en el número de moles gaseosos en la reacción.

c) Verdadero. El primer principio de la termodinámica sugiere que la energía del sistema se mantiene constante.

La respuesta correcta es la **d**.

1.132. El cloroformo es un compuesto orgánico cuya presión de vapor es 197 mmHg a 23 °C y 448 mmHg a 45 °C. Su calor de vaporización es:

- a) 3,51 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) -3,51 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) -29,2 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) 29,2 kJ mol<sup>-1</sup>

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2006)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la entalpía de vaporización es:

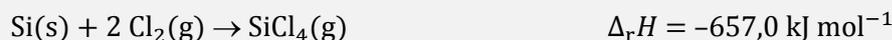
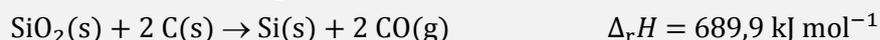
$$\ln \frac{448 \text{ mmHg}}{197 \text{ mmHg}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{(23 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(45 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta_{\text{vap}}H = 29,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Almería 1999 y Madrid 2005).

1.133. El silicio utilizado en los semiconductores se obtiene a partir de  $\text{SiO}_2$  mediante una reacción que se puede dividir en tres etapas:

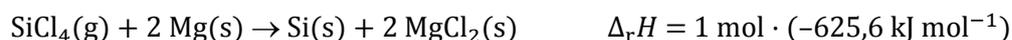


Sabiendo que  $\text{CO}$  y  $\text{MgCl}_2$  son subproductos, la entalpía de formación de 100,0 g de silicio por medio de esta reacción es:

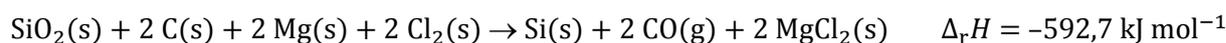
- a) -2 117 kJ
- b) 2 117 kJ
- c) -592,7 kJ
- d) 592,7 kJ
- e) 658,5 kJ

(O.Q.L. Madrid 2006) (O.Q.N. Sevilla 2010)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir como:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



Relacionando la cantidad de sustancia con la entalpía:

$$100,0 \text{ g Si} \cdot \frac{1 \text{ mol Si}}{28,00 \text{ g Si}} \cdot \frac{-592,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Si}} = -2 117 \text{ kJ}$$

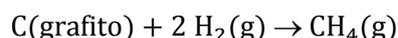
La respuesta correcta es la **a**.

1.134. La entalpía de sublimación del grafito es  $724 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La energía de enlace del hidrógeno es  $+436 \text{ kJ mol}^{-1}$  de átomos de hidrógeno. La entalpía de formación del metano es  $-76 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿Cuál es la energía del enlace C-H en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ?

- a) 418
- b) -418
- c) 255
- d) -255

(O.Q.L. Asturias 2006)

La ecuación química correspondiente a la formación del metano,  $\text{CH}_4(\text{g})$  es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C-C(grafito) y 2 moles de enlaces H-H, mientras que se forman 4 moles de enlaces C-H.

$$\Delta H^\circ = [E_{\text{C-C}} (\text{grafito}) + 2 E_{\text{H-H}}] - [4 E_{\text{C-H}}]$$

$$\left(1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-76 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) = \left(1 \text{ mol C-C(grafito)} \cdot \frac{724 \text{ kJ}}{\text{mol C-C(grafito)}}\right) + \left(2 \text{ mol H-H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}}\right) - 4 \cdot E_{\text{C-H}}$$

Se obtiene,  $E_{\text{C-H}} = 418 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La respuesta correcta es la **a**.

1.135. ¿Cuánta energía es necesaria para obtener 10,0 g de NO a 25 °C y 1 atm?



- a) 59,6 kJ
- b) 180,7 kJ
- c) 90,35 kJ
- d) 29,8 kJ

(O.Q.L. Asturias 2006)

Relacionando la cantidad de sustancia con la entalpía:

$$10,0 \text{ g NO} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}}{30,0 \text{ g NO}} \cdot \frac{180,7 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NO}} = 30,1 \text{ kJ}$$

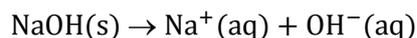
La respuesta correcta es la **d**.

1.136. Cuando el hidróxido de sodio (s) se disuelve en agua, la temperatura de la disolución resultante aumenta con respecto a la del agua inicial. ¿Qué cambios de entalpía y de entropía se han producido en este proceso de disolución?

- a)  $\Delta S^\circ > 0$  y  $\Delta H^\circ > 0$
- b)  $\Delta S^\circ < 0$  y  $\Delta H^\circ > 0$
- c)  $\Delta S^\circ > 0$  y  $\Delta H^\circ < 0$
- d)  $\Delta S^\circ < 0$  y  $\Delta H^\circ < 0$

(O.Q.L. Asturias 2006)

La ecuación química correspondiente al proceso de disolución del NaOH(s) es:



- Se trata de un proceso exotérmico,  $\Delta H^\circ < 0$ , ya que aumenta la temperatura de la disolución.
- Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden,  $\Delta S^\circ > 0$ , ya que se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución acuosa en el que existe más desorden.

La respuesta correcta es la **c**.

1.137. ¿Cuál de los siguientes enunciados es incorrecto?

- a) Según la ley de Hess, la entalpía de una reacción es la misma tanto si la reacción se efectúa directamente en un solo paso, como si se efectúa indirectamente por medio de varios pasos consecutivos.
- b) Para usar la ley de Hess, se deben conocer los pasos intermedios por los que transcurre una reacción desde los reactivos a los productos.
- c) Según la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas se pueden tratar como ecuaciones matemáticas.
- d) La ley de Hess es una consecuencia del principio de conservación de la energía.

(O.Q.L. Asturias 2006)

- a) Correcto. La propuesta coincide con la ley de Hess.
- b) Correcto. Para aplicar la ley de Hess se deben conocer las entalpías correspondientes a los pasos intermedios de la transformación de reactivos en productos.
- c) Correcto. La ley de Hess es la ley de aditividad de las entalpías.

d) **Incorrecto.** La ley de Hess no es consecuencia del principio de conservación de la energía.

La respuesta correcta es la **d**.

1.138. ¿Cuál de los siguientes enunciados es incorrecto?

- a) La energía de enlace es la energía que se necesita para romper un mol de dichos enlaces.
- b) En las tablas se encuentran energías medias de enlace, pues la energía de un determinado enlace depende ligeramente de los otros átomos no implicados directamente en dicho enlace.
- c) Cuanto más fuerte y estable sea un enlace menor será su energía de enlace.
- d) Para romper un enlace se debe adicionar energía, mientras que la formación va acompañada de desprendimiento de energía.

(O.Q.L. Asturias 2006)

a) Correcto. La propuesta coincide con la energía de enlace.

b) Correcto. Los valores de las tablas de energías de enlace son valores promedio.

c) **Incorrecto.** Cuanto más fuerte sea un enlace mayor debe ser el valor de la energía de enlace.

d). Correcto. Romper enlaces se corresponde con la energía de disociación y formar enlaces se corresponde con la energía de enlace.

La respuesta correcta es la **c**.

1.139. Indique cuáles de los siguientes procesos implican un aumento de entropía del sistema:

- 1) Disolución del NaCl en agua
- 2) Congelación del agua
- 3) Evaporación del etanol
- 4) Disolución del N<sub>2</sub> en agua
- 5) Sublimación del I<sub>2</sub>

- a) 1, 2 y 3
- b) 1, 3 y 4
- c) 1, 3 y 5
- d) 3, 4 y 5
- e) 2, 3 y 4

(O.Q.L. Asturias 2006) (O.Q.N. Castellón 2008) (O.Q.L. Castilla y León 2010) (O.Q.L. Cantabria 2015) (O.Q.L. Cantabria 2016)

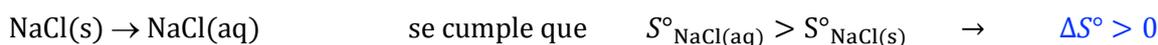
El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

1) **Disolución de NaCl en agua:**



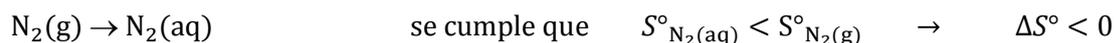
2) **Congelación del agua:**



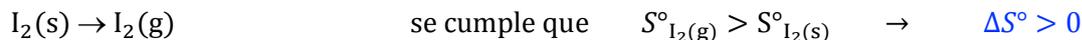
3) **Evaporación de etanol:**



4) **Disolución de N<sub>2</sub> en agua:**



5) Sublimación del  $\text{I}_2$ :



La respuesta correcta es la **c**.

(En Asturias 2006 se pregunta en cuál disminuye la entropía y Cantabria 2016 se cambia etanol por acetona y se añade la fusión de un metal).

1.140. Señale la reacción en la que el signo de  $\Delta G^\circ$  es siempre positivo, independientemente del valor de la temperatura.

- a)  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = +436 \text{ kJ}$   
 b)  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -197,8 \text{ kJ}$   
 c)  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -95,4 \text{ kJ}$   
 d)  $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = +9,1 \text{ kJ}$

(O.Q.L. Asturias 2006)

La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  es:

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

Para que su valor sea siempre positivo es preciso que se cumpla que:

- $\Delta H^\circ > 0$  (proceso endotérmico)
- $\Delta S^\circ < 0$  (disminuye el desorden)

ya que con esos valores a cualquier temperatura se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

Las reacciones de los apartados a y d corresponden a procesos endotérmicos, pero solo en el **d** disminuye el desorden ya que se pasa de tres moles de gas en los reactivos a un único mol en los productos:



La respuesta correcta es la **d**.

1.141. De la reacción en fase gaseosa:  $2 \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  se conoce que es espontánea hasta los  $1\,200^\circ\text{C}$ , y que  $\Delta H^\circ = -12,8 \text{ kJ}$ . Suponiendo que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no varían con la temperatura, ¿cuál es el cambio de energía de Gibbs de la reacción,  $\Delta G^\circ$ , a  $298 \text{ K}$ ?

- a)  $-8,69 \text{ J K}^{-1}$   
 b)  $0$   
 c)  $15,38 \text{ kJ}$   
 d)  $-10,21 \text{ kJ}$   
 e)  $-15,38 \text{ kJ}$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

En primer lugar es preciso calcular el valor de  $\Delta S^\circ$ :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T} = \frac{-12,8 \text{ kJ}}{(1200 + 273,15) \text{ K}} = -8,69 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1}$$

Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden, ya que se pasa de 3 moles de gas en reactivos a 2 moles de gas en productos.

La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  es:

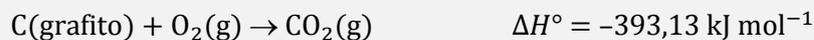
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  a 298 K es:

$$\Delta G^\circ = -12,8 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \cdot (-8,69 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1})] = -10,2 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.142. Los calores de combustión de las dos formas alotrópicas del carbono, el grafito y el diamante son a 298,15 K:



y las entropías molares estándar son:  $S^\circ \text{C(grafito)} = 5,73 \text{ J K}^{-1}$  y  $S^\circ \text{C(diamante)} = 2,37 \text{ J K}^{-1}$ .

¿Cuál es la  $\Delta G^\circ$  para la transición  $\text{C(grafito)} \rightarrow \text{C(diamante)}$ , a esa temperatura?

- a) 1,9 kJ
- b) 2,9 kJ
- c) -788,16 kJ
- d) 0,9 kJ
- e) -5 kJ

(O.Q.N. Córdoba 2007)

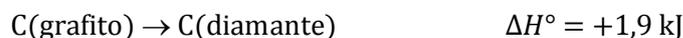
La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  es:

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

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

$$= S^\circ(\text{diamante}) - S^\circ(\text{grafito}) = 2,37 \text{ J K}^{-1} - 5,73 \text{ J K}^{-1} = -3,36 \text{ J K}^{-1}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  a 298,15 K es:

$$\Delta G^\circ = 1,9 \text{ kJ} - \left( 298,15 \text{ K} \cdot (-3,36 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = 2,9 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

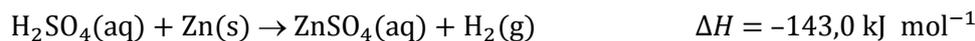
1.143. Cuando el cinc es atacado por el ácido sulfúrico diluido se desprenden 143,0 kJ por cada mol de cinc a 20 °C y a presión constante. ¿Qué energía se desprenderá a volumen constante?

- a) La misma que a presión constante.
- b) 0 kJ
- c) 14,3 kJ
- d) 140,5 kJ
- e) 145,4 kJ

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y Zn es:



La expresión que relaciona el calor a volumen constante,  $\Delta U$ , con el calor a presión constante,  $\Delta H$ , es:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde,  $\Delta n$  es la variación entre el número de moles gaseosos en productos y reactivos,  $\Delta n = 1 - 0 = 1$

El valor del calor a volumen constante a 20 °C es:

$$\Delta U = (-143,0 \text{ kJ}) - [1 \text{ mol} \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K}] = -145,4 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **e**.

1.144. Para la reacción  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2 \text{C}$ , la constante de equilibrio a una temperatura vale 1 000. Esto significa que  $\Delta G^\circ$ :

- Es negativa a esa temperatura.
- Tiene un valor positivo y elevado, a esa temperatura.
- Es negativa si la temperatura es baja, pero positiva a temperaturas elevadas.
- Es cero.
- Es positiva, como  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ .

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Como  $RT \ln K > 0$ , a esa temperatura, el valor de  $\Delta G^\circ$  es negativo.

La respuesta correcta es la **a**.

1.145. Para la reacción:



la variación de energía interna ( $\Delta U$ ) cumple:

- $\Delta U < \Delta H$
- $\Delta U > \Delta H$
- $\Delta U = 0$
- $\Delta U = \Delta H$

(O.Q.L. Murcia 2007)

La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

donde  $\Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos} = 2 - 2 = 0$ .

Por lo tanto, en este caso se cumple que  $\Delta U = \Delta H$ .

La respuesta correcta es la **d**.

1.146. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es siempre correcta en una reacción exotérmica?

- No es necesario aportar calor para iniciar la reacción.
- Los productos de la reacción poseen menos energía que los reactivos.
- La reacción transcurre sin necesidad de un catalizador.
- La energía de activación es negativa.

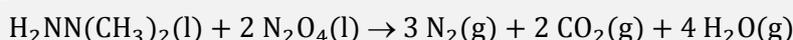
(O.Q.L. Murcia 2007)

Como se puede observar en la imagen, en un proceso exotérmico la energía de los productos es menor que la de los reactivos.



La respuesta correcta es la **b**.

1.147. La reacción de N,N-dimetilhidracina con el tetróxido de dinitrógeno se ha utilizado en algunos viajes espaciales como combustible. La ecuación de esta reacción es:



de acuerdo con lo anterior se puede afirmar:

- La entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.
- La entropía de los productos es mayor que la de los reactivos.
- La variación de energía de Gibbs del proceso debe ser positiva.
- Una atmósfera de oxígeno es fundamental para que se produzca la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2007)

a) Falso. Si se trata de un combustible el proceso debe ser exotérmico, por tanto, la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos.

b) **Verdadero**. El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

Se trata de un proceso en el que todos los productos son gaseosos mientras que los reactivos son líquidos, por lo tanto, se registra un aumento del desorden en el proceso.

c) Falso. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso en el que se produce un aumento del desorden ( $\Delta S > 0$ ) y un desprendimiento de calor ( $\Delta H < 0$ ), por lo tanto,  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

d) Falso. El comburente en este proceso es el  $\text{N}_2\text{O}_4$  por lo que no se precisa  $\text{O}_2$  para el mismo.

La respuesta correcta es la **b**.

1.148. En un sistema totalmente aislado y a volumen constante, el criterio del sentido espontáneo de una transformación es que:

- El desorden se haga máximo.
- La energía de Gibbs se haga mínima.
- La variación de entalpía se haga negativa.
- No hay ningún criterio sencillo para poder saber si el proceso es espontáneo.

(O.Q.L. Asturias 2007)

El valor de  $\Delta G$  determina la espontaneidad de un proceso

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo}$$

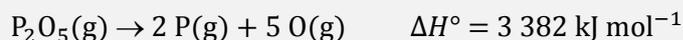
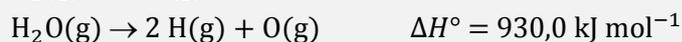
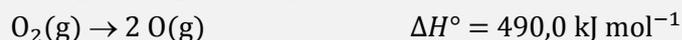
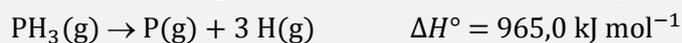
En un sistema aislado ni entra ni sale energía, por tanto,  $\Delta H = 0$ , si además,  $V$  es constante, entonces,  $p\Delta V = 0$  y tampoco se realiza trabajo. En este caso, el único valor determinante del signo de  $\Delta G$  es  $\Delta S$ , así que de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica:

$$\Delta_{\text{total}}S = \Delta_{\text{sistema}}S + \Delta_{\text{entorno}}S > 0$$

Debe aumentar el desorden en el sistema.

La respuesta correcta es la **a**.

1.149. Considere las siguientes reacciones y sus correspondientes variaciones de entalpía:

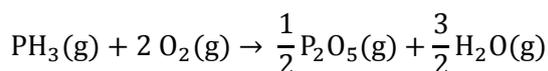


El valor de  $\Delta H^\circ$  para la combustión de 1 mol de  $\text{PH}_3(\text{g})$  para producir  $\text{P}_2\text{O}_5(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  es:

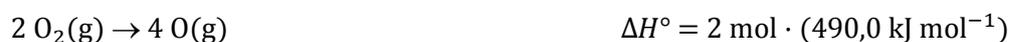
- a) 1 141 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) 2 807 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) -1 141 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) -1 827 kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.L. La Rioja 2007)

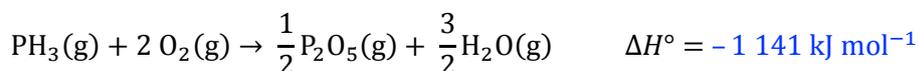
La reacción de la que se quiere conocer  $\Delta H^\circ$  es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir como:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



La respuesta correcta es la **c**.

1.150. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- a) El calor estándar de formación ( $\Delta_f H^\circ$ ) de un elemento es negativo.
- b) La  $\Delta H$  de combustión de una sustancia es negativa.
- c) En un proceso endotérmico  $\Delta H$  es negativa.
- d) Si  $\Delta H$  es negativa, entonces el proceso es espontáneo.

(O.Q.L. La Rioja 2007)

a) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

b) **Verdadero**. En una combustión se desprende energía en forma de calor, por lo tanto,  $\Delta H < 0$ .

c) Falso. Un proceso endotérmico es aquel en el sistema absorbe calor del entorno y tiene un valor de  $\Delta H > 0$ .

d) Falso. La espontaneidad de un proceso viene dada por el valor de  $\Delta G$ . Su valor se calcula por medio de la expresión  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Para que un proceso sea espontáneo se debe cumplir que  $\Delta G < 0$ .

Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden

el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T$ . A temperaturas bajas,  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

el valor de  $\Delta G < 0$ , ya que siempre se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  y el proceso es espontáneo para cualquier valor de  $T$ .

La respuesta correcta es la **b**.

1.151. Para el proceso:



a una cierta temperatura, la energía o función de Gibbs ( $\Delta G$ ) es negativa. Esto significa que:

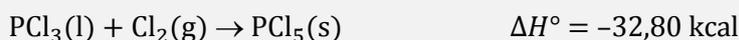
- a) El sistema se encuentra en equilibrio.
- b) El proceso es imposible.
- c) Se forma  $\text{CO}_2$  espontáneamente.
- d) El  $\text{CO}_2$  se descompone espontáneamente.

(O.Q.L. La Rioja 2007)

La espontaneidad de un proceso viene dada por el valor de  $\Delta G$ . Si se cumple que  $\Delta G < 0$ , el proceso es espontáneo.

La respuesta correcta es la **c**.

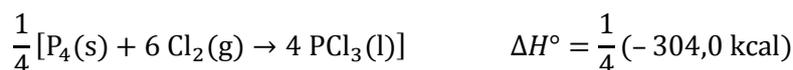
1.152. Dados los siguientes datos indique cuál sería  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{PCl}_5\text{(s)}$ :



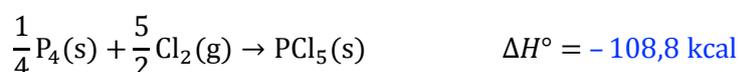
- a) -76 kcal
- b) -108,8 cal
- c) -454,8 kcal
- d) -137,1 kcal

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



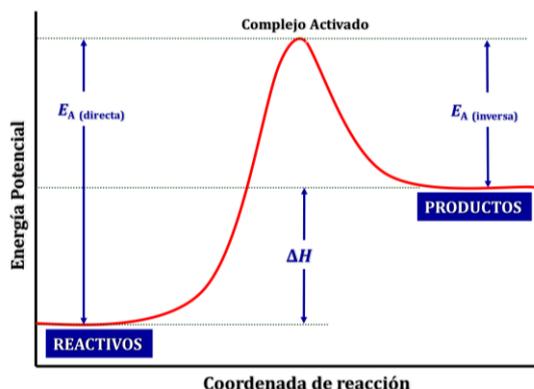
La respuesta correcta es la **b**.

1.153. Si en una reacción  $R \rightarrow P$ , se sabe que la energía de los productos es mayor que la de los reactivos, se puede afirmar que:

- La reacción absorbe energía.
- La reacción es exotérmica.
- La reacción es espontánea.
- Se necesita un catalizador para que se verifique la reacción.

(O.Q.L. Madrid 2007)

Según se observa en el diagrama energético correspondiente a una reacción en la que los productos tienen mayor energía que los reactivos, se trata de una reacción endotérmica, aquella en la que se **absorbe energía**.



La respuesta correcta es la **a**.

1.154. Determine la temperatura de ebullición del agua a una presión de 100 mmHg si se supone que la variación estándar de entalpía se mantiene constante al variar la temperatura.

- 13 °C
- 83 °C
- 34 °C
- 52 °C
- 135 °C

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (298 K) en  $\text{kJ mol}^{-1}$ :  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -284,3$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8$ )

(O.Q.N. Castellón 2008)

Se desea conocer la temperatura asociada al proceso:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = \\ &= \left( 1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g}) \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})} \right) - \left( 1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l}) \cdot \frac{-284,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})} \right) = 42,5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La temperatura de ebullición normal a la que un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse su presión de vapor es 1 atm o 760 mmHg.

$$\ln \frac{760 \text{ mmHg}}{100 \text{ mmHg}} = \frac{42,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{(100 + 273,15)} \right)$$

Se obtiene,  $T_{\text{eb}} = 325 \text{ K} \rightarrow 52 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La respuesta correcta es la **d**.

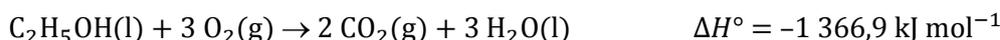
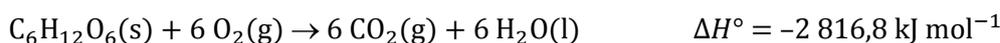
1.155. A cierta temperatura la entalpía de combustión de la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) es  $-2\,816,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la del etanol, ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), es  $-1\,366,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A esa temperatura, la entalpía correspondiente a la formación de un mol de etanol según la reacción:



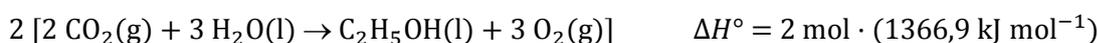
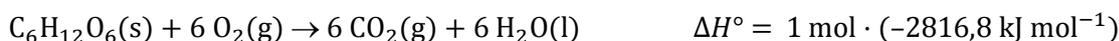
- a) 83,0 kJ
- b) -83,0 kJ
- c) -166,0 kJ
- d) -41,5 kJ
- e) 41,5 kJ

(O.Q.N. Castellón 2008)

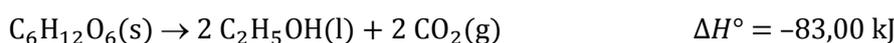
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos proporcionados son:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), estas ecuaciones se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La cantidad de calor que se desprende en la producción de un mol de etanol es:

$$\frac{-83,00 \text{ kJ}}{2 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -41,50 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

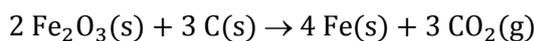
1.156. El hierro se obtiene por reducción del óxido de hierro(III) mineral con carbón, que es oxidado a dióxido de carbono. Determine, haciendo uso de los datos termodinámicos, a partir de qué temperatura puede producirse el proceso, si la presión parcial del dióxido de carbono es 1 atm.

- a) No puede determinarse sin conocer la entalpía del C y del Fe.
- b) 1 200 K
- c) 2 400 K
- d) 818 K
- e) 298 K

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = -821$ ;  $\text{CO}_2 = -393$ ;  
 $S^\circ$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) =  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 88,8$ ;  $\text{CO}_2 = 217,4$ ;  $\text{C} = 5,72$ ;  $\text{Fe} = 27,12$ )

(O.Q.N. Castellón 2008)

La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención de Fe a partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \\ &= \left( 3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}_2} \right) - \left( 2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-821 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = 463 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [3 S^\circ(\text{CO}_2) + 4 S^\circ(\text{Fe})] - [2 S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 S^\circ(\text{C})] = \\ &= \left( 3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{217,4 \text{ J}}{\text{mol K}} \right) + \left( 4 \text{ mol Fe} \cdot \frac{27,12 \text{ J}}{\text{mol K}} \right) - \left( 2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{88,8 \text{ J}}{\text{mol K}} \right) - \left( 3 \text{ mol C} \cdot \frac{5,72 \text{ J}}{\text{mol K}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = 566 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Relacionando las ecuaciones que permiten calcular la temperatura de equilibrio se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K \end{aligned} \right\} \rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K}$$

El valor de la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K = p_{\text{CO}_2} = 1$$

La temperatura de equilibrio es:

$$T = \frac{463 \text{ kJ}}{566 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 818 \text{ K}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.157. Se tiene la reacción:



Con estos datos, puede afirmarse que:

- Al formarse 32,0 g de  $\text{O}_2$  en condiciones estándar se desprenden 81,6 kJ.
- La reacción solo será espontánea para temperaturas mayores que 298 K.
- La reacción solo será espontánea para temperaturas menores que 298 K.
- La reacción será espontánea a cualquier temperatura.
- La reacción seguirá una cinética de orden uno.

(O.Q.N. Castellón 2008)

a) Falso. La cantidad de calor que se desprende al formarse 32,0 g de  $\text{O}_2$  es:

$$32,0 \text{ g O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{32,0 \text{ g O}_2} \cdot \frac{-81,6 \text{ kJ}}{0,5 \text{ mol O}_2} = -40,8 \text{ kJ}$$

b-c) Falso. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

La reacción propuesta se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Se trata de una **reacción que es espontánea a cualquier temperatura**, ya que,  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

d) **Verdadero**. De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior.

e) Falso. Los datos aportados no proporcionan información para predecir la cinética de la reacción.

La respuesta correcta es la **d**.

1.158. La termodinámica nos describe la posibilidad de que tenga lugar un determinado proceso según el signo de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$ . Se estudian los procesos que tienen los signos de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$  que se indican en la tabla:

Proceso	$\Delta H$	$\Delta S$
(I)	-	+
(II)	+	-
(III)	-	-
(IV)	+	+

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- a) El proceso (I) es espontáneo y el proceso (II) tiene la posibilidad de serlo.
- b) Los procesos (II) y (III) son espontáneos y el proceso (IV) tiene la posibilidad de serlo.
- c) El proceso (III) es espontáneo y los procesos (I) y (II) tienen la posibilidad de serlo.
- d) El proceso (IV) es espontáneo y el proceso (I) tiene la posibilidad de serlo.
- e) El proceso (I) es espontáneo y los procesos (III) y (IV) tienen la posibilidad de serlo.

(O.Q.N. Castellón 2008)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

**Proceso (I)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Es un proceso **espontáneo a cualquier temperatura**, ya que,  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

**Proceso (II)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

Es un proceso **no espontáneo a cualquier temperatura**, ya que,  $|\Delta H| - |T\Delta S| > 0$ .

**Proceso (III)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

Es un proceso que **es espontáneo solo a temperatura bajas**, a las que se cumple que  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

**Proceso (IV)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Es un proceso **espontáneo solo a temperatura altas**, a las que se cumple que  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

La respuesta correcta es la **e**.

1.159. Un sistema recibe una cantidad de calor de 3 000 cal y el sistema realiza un trabajo de 5,000 kJ. ¿Cuál es la variación que experimenta su energía interna? (1 cal = 4,180 J).

- a) Aumenta en 8 000 J.
- b) Disminuye en 2 000 J.
- c) Disminuye en 7 540 J.
- d) Aumenta en 17 540 J.
- e) Aumenta en 7 540 J.

(O.Q.N. Castellón 2008) (O.Q.L. Castilla y León 2010) (O.Q.L. Extremadura 2013)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

- Si el sistema modifica su energía interna es que entra o sale energía de él en forma de calor o trabajo.

El sistema gana energía  $\rightarrow \Delta U > 0$

El sistema pierde energía  $\rightarrow \Delta U < 0$

- $Q$  representa el calor intercambiado por el sistema con el entorno.

Calor absorbido por el sistema  $\rightarrow Q > 0$

Calor desprendido por el sistema  $\rightarrow Q < 0$

- $W$  representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Trabajo realizado por el sistema  $\rightarrow W < 0$  (energía que abandona el sistema)

Trabajo realizado contra el sistema  $\rightarrow W > 0$  (energía que entra al sistema)

El valor de la variación de energía interna es:

$$\Delta U = 3\,000 \text{ cal} \cdot \frac{4,180 \text{ J}}{1 \text{ cal}} + (-5\,000 \text{ J}) = 7\,540 \text{ J}$$

La respuesta correcta es la **e**.

1.160. La variación de entalpía para una reacción química es  $-94,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la variación de entropía  $-181,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Supuestas constantes con la temperatura las magnitudes anteriores, señale la temperatura a partir de la cual dicha reacción es espontánea:

- a)  $T > 500 \text{ K}$ .
- b)  $T < 500 \text{ K}$ .
- c)  $T < 200 \text{ K}$ .
- d) No se puede calcular.

(O.Q.L. Murcia 2008)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

La reacción propuesta se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)

- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

La espontaneidad en este tipo de reacciones depende del valor de la temperatura.

La temperatura de equilibrio se calcula teniendo en cuenta que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-94600 \text{ J mol}^{-1}}{-181 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 523 \text{ K}$$

Si  $T < 523 \text{ K}$ , se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  **reacción espontánea**.

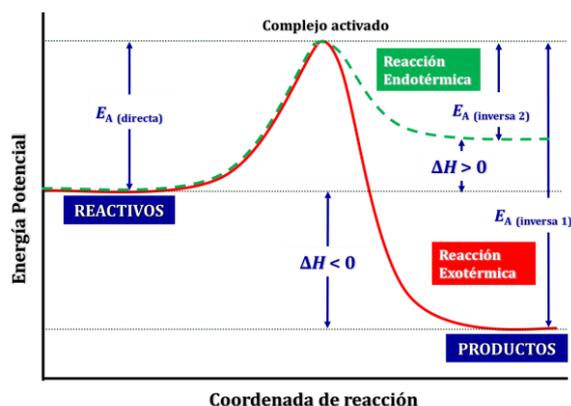
La respuesta correcta es la **b**.

1.161. ¿Puede darse el caso de dos reacciones químicas, una exotérmica y otra endotérmica, con la misma energía de activación?

- No, las reacciones exotérmicas se caracterizan por poseer energías de activación positivas y en las endotérmicas esta siempre es negativa.
- Sí, siempre que una reacción sea la reacción inversa de la otra.
- Sí, porque el carácter exotérmico o endotérmico de una reacción es independiente de su energía de activación.
- Sí, siempre que se trate de reacciones catalizadas en disolución.

(O.Q.L. Murcia 2008)

Como se observa en el diagrama de entalpías, ambas reacciones tienen la misma energía de activación directa y diferente energía de activación inversa.



La entalpía de la reacción se obtiene a partir de la **diferencia entre ambas energías de activación**, directa e inversa:

$$\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.161. Si es aficionado a la leche chocolateada y ha observado el proceso que supone añadir a la leche el polvo, quizás se haya dado cuenta de que durante el mismo se produce un aumento de temperatura. Se podría afirmar:

- Que ese aumento de temperatura se dará en mayor medida cuanto más polvo chocolateado añada.
- Esto es consecuencia de que el proceso es endotérmico.
- Esto es consecuencia de que el proceso implica un aumento de entropía.
- Debe haber un error, puesto que este proceso no puede traer asociado un aumento de temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2008)

Como se trata de un **proceso exotérmico** (aumenta la temperatura), cuanto **más polvo chocolateado** se añade, se produce **mayor aumento de la temperatura**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.163. Sabiendo que a 40 °C la presión de vapor del agua es 55,3 mmHg, la presión de vapor a 35 °C es:

- a) 40,0 mmHg
- b) 202 mmHg
- c) 50 mmHg
- d) 42,0 mmHg

(Datos.  $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  y se considera constante para este intervalo de temperatura;  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2008)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La presión de vapor es:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln p_1$$

El valor que se obtiene para la presión de vapor a 35 °C es:

$$\ln p_2 = \frac{44,0 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{(40 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(35 + 273,15) \text{ K}} \right) + \ln(55,3 \text{ mmHg})$$

Se obtiene,  $p_2 = 42,0 \text{ mmHg}$ .

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Burgos 1998, Almería 1999, Tarazona 2003 y Luarca 2005).

1.164. La energía necesaria para calentar una masa de hielo de 2,00 kg desde 0 °C hasta 25 °C es:

- a) 209 J
- b) 889 kJ
- c) 680 kJ
- d) 209 kJ

(Datos del  $\text{H}_2\text{O}$ :  $C_p = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{fus}}H = 3,4 \cdot 10^2 \text{ J g}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2008)

Suponiendo un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}}$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{fus}} + Q_{\text{agua}}$$

donde:

$Q_{\text{fus}}$  = calor absorbido por el hielo para fundirse

$Q_{\text{agua}}$  = calor absorbido por el agua aumentar la temperatura

queda como:

$$Q_{\text{sistema}} = (m \Delta_{\text{fus}}H) + (m C_p \Delta T) = m (\Delta_{\text{fus}}H + C_p \Delta T)$$

El calor necesario es:

$$Q_{\text{sistema}} = 2,00 \text{ kg} \cdot \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot [(3,4 \cdot 10^2 \text{ J g}^{-1}) + (4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (25 - 0) \text{ K}]$$

Se obtiene:

$$Q_{\text{sistema}} = 8,89 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 889 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.165. ¿Cuál de las siguientes reacciones se produce con un aumento de entropía?

- a)  $2 \text{ CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g})$
- b)  $\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(s)}$
- c)  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl(s)}$
- d)  $2 \text{ CaO(s)} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ Ca(s)}$

(O.Q.L. Madrid 2008)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

Un aumento de entropía se consigue en la reacción d):

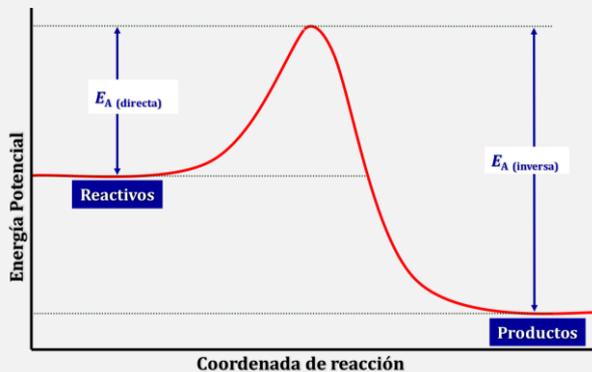


ya que se pasa de no existir gas en los reactivos a un mol de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.166. En el siguiente diagrama:



la entalpía de reacción se puede calcular mediante la siguiente expresión:

- a)  $\Delta H = E_A(\text{directa}) - E_A(\text{inversa})$
- b)  $\Delta H = E_A(\text{inversa})$
- c)  $\Delta H = E_A(\text{directa}) + E_A(\text{inversa})$
- d)  $\Delta H = E_A(\text{directa})$

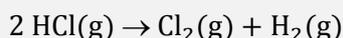
(O.Q.L. Madrid 2008)

Como se deduce del diagrama entálpico propuesto, la variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H = E_A(\text{directa}) - E_A(\text{inversa})$$

La respuesta correcta es la **a**.

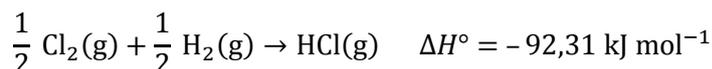
1.167. Sabiendo que la entalpía de formación estándar del HCl(g) a 298 K es  $-92,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule la entalpía estándar de la siguiente reacción:



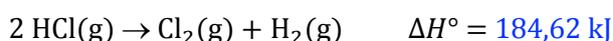
- a)  $-92,31 \text{ kJ}$
- b)  $184,62 \text{ kJ}$
- c)  $92,31 \text{ kJ}$
- d) No se puede calcular solo con este dato.

(O.Q.L. Madrid 2008)

La ecuación correspondiente a la formación de HCl(g) es:

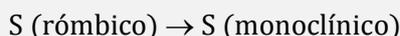


por lo tanto, la siguiente ecuación termoquímica muestra la entalpía asociada a la reacción problema:

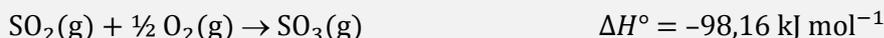
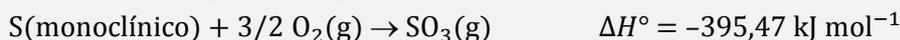
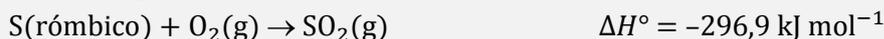


La respuesta correcta es la **b**.

1.168. Calcule el  $\Delta H^\circ$  de la transformación:



a partir de los siguientes datos:



- a)  $+401 \text{ J mol}^{-1}$
- b)  $-594,21 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $+44,27 \text{ kcal mol}^{-1}$
- d)  $-790,53 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

1.169. Para una reacción espontánea, indique cuál de las siguientes proposiciones es cierta:

- a) Es siempre una reacción exotérmica.
- b) Se realiza siempre con aumento de entropía.
- c) Puede ser endotérmica o exotérmica.
- d) Provoca siempre una disminución de la entropía del universo.

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ proceso espontáneo}$$

a) Falso. En una reacción exotérmica,  $\Delta H < 0$ , lo cual no implica que  $\Delta G < 0$ , ya que si  $\Delta S < 0$  y la temperatura es suficientemente elevada se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$ , y la reacción es no espontánea.

b) Falso. En una reacción en la que aumenta el desorden,  $\Delta S > 0$ , si  $\Delta H > 0$  y la temperatura es suficientemente baja se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$ , y la reacción es no espontánea.

c) **Verdadero.** Una reacción que se caracteriza por tener:

▪  $\Delta H < 0$  (exotérmica) y  $\Delta S > 0$  (aumenta el desorden) es espontánea a cualquier temperatura, ya que se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ , y la reacción es espontánea.

▪  $\Delta H < 0$  (exotérmica) y  $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden), si la temperatura es suficientemente baja se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ , y la reacción es espontánea.

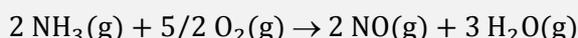
▪  $\Delta H > 0$  (endotérmica) y  $\Delta S > 0$  (aumenta el desorden), si la temperatura es suficientemente alta se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ , y la reacción es espontánea.

d) Falso. De acuerdo con el segundo principio de la termodinámica "en una reacción espontánea aumenta la entropía del universo":

$$\Delta_{\text{total}}S = \Delta_{\text{sistema}}S + \Delta_{\text{entorno}}S > 0$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.170. Sea la siguiente reacción llevada a cabo a 298 K:



Si las entalpías estándar de formación del NO, del H<sub>2</sub>O y del NH<sub>3</sub> son, 90,0; -242,0 y -46,0 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente; el calor de reacción a presión constante cuando reaccionan 250 g de NH<sub>3</sub> es:

- a) 0 kJ  
b) -454 kJ  
c) 454 kJ  
d) -3 338 kJ

(O.Q.L. Asturias 2008)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO})] - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = \\ &= \left( 3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242,0 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 2 \text{ mol NO} \cdot \frac{90,0 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} \right) - \left( 2 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{-46,0 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \right) = -454 \text{ kJ} \end{aligned}$$

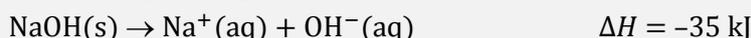
No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O<sub>2</sub>, ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

El calor asociado a la reacción de 250 g de NH<sub>3</sub> es:

$$250 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,0 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{-454 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NH}_3} = -3,34 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.171. Dado el siguiente proceso de disolución del hidróxido de sodio en agua:



se puede afirmar que:

- Es un proceso endotérmico y espontáneo.
- Es un proceso exotérmico y espontáneo.
- Es un proceso exotérmico, pero no podemos asegurar que sea espontáneo.
- Es un proceso exotérmico, y es espontáneo el proceso inverso.

(O.Q.L. Asturias 2008)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

La reacción propuesta se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden ya que se pasa de un sólido cristalino a una disolución acuosa.

Se trata de una reacción que es **espontánea a cualquier temperatura**, ya que,  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Asturias 2006).

1.172. Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Toda reacción exotérmica es espontánea.
- Cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna.

- Las dos son correctas.
- Las dos son no correctas.
- La primera es correcta y la segunda no.
- La segunda es correcta y la primera no.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

i) Falso. El valor de  $\Delta G$  determina la espontaneidad de un proceso

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo}$$

En un proceso que se caracteriza por tener:

$$\Delta H < 0, \text{ se desprende calor (exotérmico)}$$

Si  $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden) y si la temperatura es lo suficientemente baja se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ , y la reacción es espontánea.

ii) Verdadero. De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la relación entre  $\Delta U$  y  $\Delta H$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles gaseosos entre productos y reactivos. Si el sistema se expande, entonces  $\Delta n > 0$ , por lo que pierde energía interna en forma de trabajo.

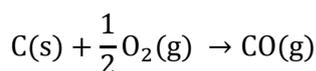
La respuesta correcta es la **d**.

1.173. Calcule el calor de combustión del carbono a monóxido de carbono, sabiendo que los calores de combustión del carbono a dióxido de carbono y el de combustión del monóxido de carbono son, respectivamente,  $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-283,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

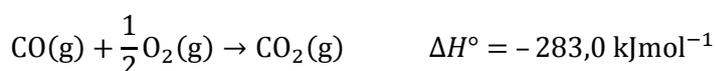
- a)  $-110,5 \text{ kJ}$
- b)  $-221,6 \text{ kJ}$
- c)  $340,0 \text{ kJ}$
- d)  $-123,5 \text{ kJ}$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

La ecuación química correspondiente a la combustión del C(s) a CO(g) es:



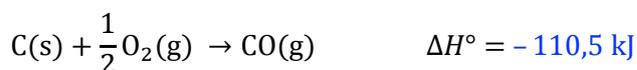
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos propuestos son:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones se pueden reescribir como:

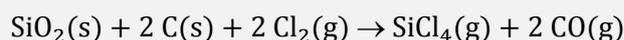


Sumando ambas se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

1.174. En la reacción:



se sabe que  $\Delta H^\circ = 33,0 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 226 \text{ J K}^{-1}$ . Calcule a partir de qué temperatura será espontánea la reacción.

- a) A partir de 100 K.
- b) A partir de 250 K.
- c) A partir de 146 K.
- d) A partir de 300 K.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

La ecuación que relaciona  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y permite calcular la temperatura de equilibrio es:

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

En el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{33,0 \text{ kJ}}{226 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 146 \text{ K}$$

La reacción se hace espontánea para  $T > 146 \text{ K}$ , ya que,  $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ .

La respuesta correcta es la **c**.

1.175. Solo una de las siguientes afirmaciones es correcta.

- a) Para un proceso que transcurre a volumen constante, la variación de energía interna ( $\Delta U$ ) es igual al calor absorbido por el sistema.
- b)  $\Delta U$  es la función que mide la energía de todas las reacciones que se realizan en un laboratorio.
- c) Para toda transformación química se verifica que  $\Delta H \gg \Delta U$ .
- d) La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$  para la reacción:  

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \text{ el valor de } \Delta n = 0.$$
- e) Para la misma reacción del apartado d),  $\Delta n = 2$ .

(O.Q.L. Canarias 2008)

a) **Verdadero.** La variación de energía interna ( $\Delta U$ ) en un proceso a volumen constante coincide con el calor absorbido por el sistema en esas condiciones.

b) Falso. No, porque en un laboratorio los procesos se pueden realizar tanto a presión constante (sistema abierto), como a volumen constante (sistema cerrado).

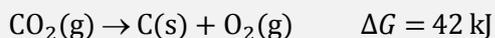
c) Falso. La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ . En los procesos en que intervienen solo sólidos o líquidos puros (fases condensadas), como  $\Delta V = 0$ , el término  $p\Delta V = 0$ , y entonces  $\Delta H = \Delta U$ , pero nunca,  $\Delta H \gg \Delta U$ .

d) Falso. El término  $\Delta n$  representa la variación en el número de moles gaseosos implicados en la reacción que en este caso es  $\Delta n \neq 0$ .

e) Falso. Teniendo en cuenta que  $\Delta n = \text{moles gas productos} - \text{moles gas reactivos}$ , en la reacción indicada se tiene que:  $\Delta n = 1 - 3 = -2$ .

La respuesta correcta es la **a**.

1.176. A una determinada temperatura, para la reacción:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a) El sistema está en equilibrio.
- b) El proceso es exotérmico.
- c) El  $\text{CO}_2$  se forma espontáneamente.
- d) El  $\text{CO}_2$  se descompone espontáneamente.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

a) Falso. Un proceso está en equilibrio cuando  $\Delta G = 0$ .

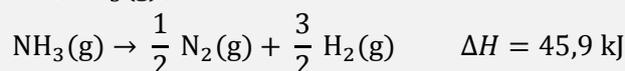
b) Falso. El valor de  $\Delta G = 42 \text{ kJ}$  indica que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ . Como se trata de un proceso en el que disminuye el desorden,  $\Delta S < 0$ , por lo tanto, es preciso que  $\Delta H > 0$ .

c) **Verdadero.** En un proceso espontáneo se cumple que  $\Delta G < 0$ , por lo tanto, si en la descomposición del  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta G > 0$ , en el proceso opuesto, la formación del  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta G < 0$ , luego se trata de un **proceso espontáneo**.

d) Falso. De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior.

La respuesta correcta es la **c**.

1.177. Escoja la respuesta adecuada para completar la frase. La reacción de descomposición del amoníaco gaseoso,  $\text{NH}_3(\text{g})$ , es:

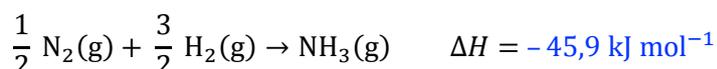


La ecuación y el valor de la entalpía demuestran que la formación del  $\text{NH}_3(\text{g})$ :

- Desprende 45,9 kJ por cada mol de  $\text{NH}_3$  formado.
- Desprende 23 kJ por cada mol de  $\text{NH}_3$  empleado.
- Absorbe 45,9 kJ por cada mol de  $\text{NH}_3$  formado.
- Absorbe 23 kJ por cada mol de  $\text{NH}_3$  empleado.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de  $\text{NH}_3(\text{g})$ , proceso opuesto al propuesto, la descomposición del  $\text{NH}_3(\text{g})$ , es:



El signo de la entalpía indica que se trata de un proceso exotérmico en el que se desprende calor.

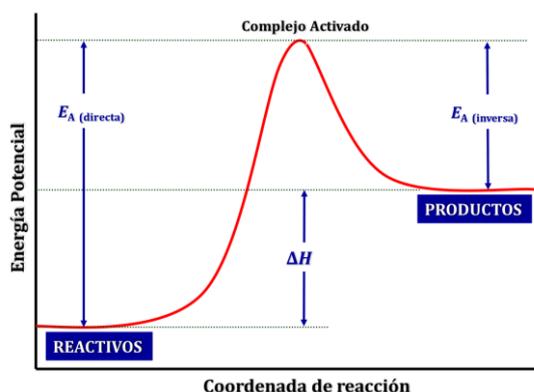
La respuesta correcta es la a.

1.178. Para una reacción endotérmica, que se realiza en una sola etapa, se ha determinado el calor de reacción ( $\Delta H = 100 \text{ kJ}$ ). De los siguientes valores para la energía de activación, ¿cuál se puede descartar con seguridad?

- 125 kJ
- 150 kJ
- 59 kJ
- 102 kJ

(O.Q.L. Baleares 2008)

Como se deduce del diagrama entálpico:



la variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H = E_A (\text{directa}) - E_A (\text{inversa})$$

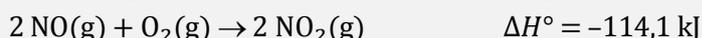
Por lo que, si se trata de un proceso endotérmico debe cumplirse que:

$$E_A (\text{directa}) > \Delta H$$

de lo que se deduce que el valor de 59 kJ es absurdo.

La respuesta correcta es la c.

1.179. Para la siguiente reacción se conoce la entalpía de reacción:



Se puede afirmar que esta reacción es:

- No es espontánea a cualquier temperatura.
- Espontánea a cualquier temperatura.
- Espontánea solo a temperaturas bajas.
- Espontánea solo a temperaturas altas.
- Endoentrópica.

(O.Q.N. Ávila 2009) (O.Q.L. Cantabria 2014) (O.Q.L. Cantabria 2015)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Este proceso se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden ya que se disminuye el número de moles de gas en la reacción)

por lo tanto, si la **temperatura es suficientemente baja** se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ , y la reacción es **espontánea**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.180. Determine el calor de reacción del siguiente proceso:

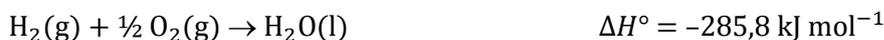
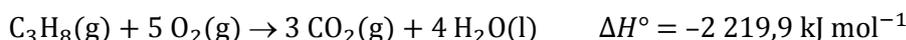


- +4 544 kJ
- 4 544 kJ
- +104 kJ
- 104 kJ
- 208 kJ

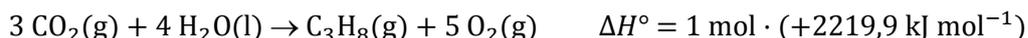
(Datos.  $\Delta_{\text{com}}H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(g) = -2 219,9; C(grafito) = -393,5; H<sub>2</sub>(g) = -285,8)

(O.Q.N. Ávila 2009)

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos proporcionados son:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones se pueden reescribir como:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

1.181. ¿Cuánto calor, expresado en kJ, se desprende en la combustión de 50,00 L de  $C_4H_{10}(g)$  medidos en condiciones estándar (25 °C y 1 atm)?

- a)  $1,438 \cdot 10^3$  kJ
- b)  $5,887 \cdot 10^3$  kJ
- c)  $2,887 \cdot 10^3$  kJ
- d)  $1,438 \cdot 10^5$  kJ
- e)  $2,887 \cdot 10^5$  kJ

(Datos.  $\Delta_{\text{com}}H^\circ(C_4H_{10}) = -2\,877 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Ávila 2009)

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de  $C_4H_{10}$  es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot (50,00 \text{ L } C_4H_{10})}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 2,045 \text{ mol } C_4H_{10}$$

Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$2,045 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{-2\,877 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -5,883 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.182. El punto de ebullición normal del isooctano ( $C_8H_{18}$ ), un componente de la gasolina, es 99,2 °C y su entalpía de vaporización,  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  es 35,76 kJ mol<sup>-1</sup>. La presión de vapor a 30 °C es:

- a) 0,002 atm
- b) 14,0 atm
- c) 0,071 atm
- d) 0,020 atm
- e) 2,6 atm

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Ávila 2009)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La temperatura de ebullición normal a la que un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse su presión de vapor es 1 atm o 760 mmHg, con lo que la ecuación anterior se simplifica ya que,  $\ln p_1 = \ln 1 = 0$ .

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor que se obtiene para la presión de vapor es:

$$\ln p_2 = \frac{35,76 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{(99,2 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(30 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene,  $p_2 = 0,071 \text{ atm}$ .

La respuesta correcta es la **c**.

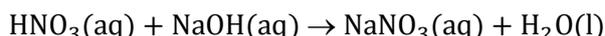
(Cuestión similar a la propuesta en Burgos 1998, Luarca 2005 y otras).

1.183. En un calorímetro, se determina el calor de neutralización haciendo reaccionar 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  13,0 M con 350 mL de  $\text{NaOH}$  0,500 M produciéndose un desprendimiento de calor de 7,54 kJ. La entalpía molar de neutralización,  $\Delta_N H$ , es:

- a) -7,54 kJ
- b) -58,0 kJ
- c) -43,1 kJ
- d) -3,77 kJ
- e) -1,35 kJ

(O.Q.N. Ávila 2009)

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización dada es:



La cantidad de cada reactivo es:

$$10,0 \text{ mL HNO}_3 \text{ 13,0 M} \cdot \frac{13,0 \text{ mmol HNO}_3}{1 \text{ mL HNO}_3 \text{ 13,0 M}} = 130 \text{ mmol HNO}_3$$

$$350 \text{ mL NaOH 0,500 M} \cdot \frac{0,500 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH 0,500 M}} = 175 \text{ mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol, el  $\text{HNO}_3$  que se encuentra en menor cantidad,  $\text{HNO}_3$ , es el reactivo limitante que determina el calor que se desprende.

Relacionando calor y cantidad de sustancia se obtiene la entalpía de neutralización:

$$\frac{-7,54 \text{ kJ}}{130 \text{ mmol HNO}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mmol HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = -58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.184. Señale el enunciado correcto:

- a) En todos los procesos espontáneos los sistemas tienden al máximo de entropía.
- b) En todos los procesos espontáneos los sistemas tienden al máximo de energía libre.
- c) Todos los procesos espontáneos son exotérmicos.
- d) Las reacciones con  $\Delta H^\circ$  positivo y  $\Delta S^\circ$  positivo nunca pueden ser espontáneas.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

a) Falso. De acuerdo con el segundo principio de la termodinámica “**en una reacción espontánea se produce un aumento de la entropía del universo**”:

$$\Delta_{\text{universo}} S = \Delta_{\text{sistema}} S + \Delta_{\text{entorno}} S > 0$$

b) Falso. En un proceso espontáneo,  $\Delta G^\circ < 0$ , por tanto,  $\sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) < \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$ .

c-d) Falso. Si  $\Delta H^\circ < 0$ , el valor de  $\Delta G^\circ$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H^\circ|$  o  $|T\Delta S^\circ|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T\Delta S^\circ$ .

- Si  $\Delta S^\circ > 0$ , el proceso es espontáneo para cualquier temperatura, ya que se cumple que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ , y entonces  $\Delta G^\circ < 0$ .

- Si  $\Delta S^\circ < 0$ , el proceso solo es espontáneo si la temperatura es lo suficientemente baja para que se cumpla que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ , y entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

Si  $\Delta H^\circ > 0$  y  $\Delta S^\circ > 0$ , a temperaturas suficientemente altas se cumple que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$ , y la reacción es espontánea.

Ninguna respuesta es correcta.

1.185. El calor necesario para elevar la temperatura de 7,35 g de agua de 21 °C a 98 °C es:

- a) 2 360 J
- b) 1 850 J
- c) 2 150 J
- d) 3 600 J

(Dato.  $C_e$  del agua = 4,18 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

Experimentalmente, se ha determinado que la cantidad de calor intercambiada por un sistema viene dada por la expresión:

$$Q = m C_e \Delta T$$

El calor necesario es:

$$Q = 7,35 \text{ g} \cdot (4,18 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (98 - 21) \text{ K} = 2,37 \cdot 10^3 \text{ J}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Extremadura 2005).

1.186. Calcule la diferencia entre  $Q_p$  y  $Q_V$  a 298 K para la reacción:



- a) 3,7 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) 6,4 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) 1,4 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) 5,1 kJ mol<sup>-1</sup>

(Dato.  $R = 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

La relación entre  $Q_p$  y  $Q_V$  viene dada por la expresión:

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \quad \longrightarrow \quad Q_p - Q_V = \Delta nRT$$

Considerando que el agua formada está en estado líquido:

$$\Delta nRT = [0 - (1 + \frac{1}{2})] \cdot (8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K} = -3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.187. En una reacción  $A \rightarrow B$  se determina que, a presión y temperatura constantes, la reacción es espontánea y endotérmica. Se deduce que:

- a) Puesto que el proceso es endotérmico, la reacción no puede ser espontánea.
- b) El calor de formación de A es más positivo que el de B.
- c) B tiene una estructura más ordenada que A.
- d) B tiene una estructura menos ordenada que A.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

a) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta G < 0$ , entonces el valor de  $T\Delta S$  determina la espontaneidad. Si  $\Delta S > 0$ , a temperaturas suficientemente altas se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

b) Falso. La entalpía de la reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{B}) - \Delta_f H^\circ(\text{A}) \rightarrow \text{Si } \Delta H^\circ > 0 \rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{B}) > \Delta_f H^\circ(\text{A}).$$

c) Falso. La entropía de la reacción se calcula mediante la expresión:

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

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{B}) - S^\circ(\text{A})$$

Como se ha visto en el apartado a),  $\Delta S^\circ > 0$ , lo que quiere decir que  $S^\circ(\text{B}) > S^\circ(\text{A})$ .

d) **Verdadero**. Según se ha demostrado en el apartado anterior.

La respuesta correcta es la **d**.

1.188. En la zona levantina ha sido habitual utilizar botijos para refrescar el agua en verano. Este efecto se basa en la idea de que el recipiente es poroso, lo que permite que una pequeña cantidad de agua acceda a la superficie y allí se evapore. Por tanto el proceso de evaporación:

- a) Ha de ser exotérmico.
- b) Debe tener una  $\Delta G > 0$ .
- c) Se produce y tiene lugar una disminución de la entropía.
- d) Le quita calor al agua del interior y por tanto esta se refresca.

(O.Q.L. Murcia 2009)

a-b-c) Falso. Dentro del botijo el fenómeno que tiene lugar no es realmente evaporación del agua sino pervaporación, que consiste en la difusión de las moléculas de agua de la superficie a través de los poros del botijo.

En la evaporación, el  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  se convierte en  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  y para ello deben romperse enlaces de intermoleculares de hidrógeno para lo que se requiere energía, por lo tanto el proceso es endotérmico. No obstante, hay que tener en cuenta también la entalpía correspondiente al proceso de humidificación del aire dentro del botijo, que hace que la entalpía del proceso sea, en valor absoluto, menor que entalpía de cambio de estado del agua.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

La evaporación del  $\text{H}_2\text{O}$  es un proceso espontáneo que transcurre con:

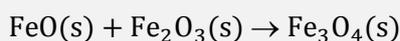
- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$  (aumenta el desorden)

como se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y el proceso es espontáneo.

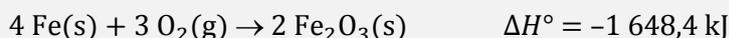
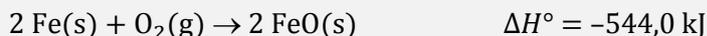
d) **Verdadero**. En la evaporación, la energía para romper los enlaces intermoleculares de hidrógeno la aporta el  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  lo que hace que descienda su temperatura.

La respuesta correcta es la **d**.

1.189. Determine el calor de reacción para el proceso:



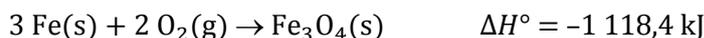
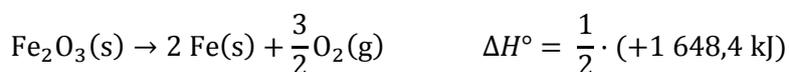
a partir de los siguientes datos:



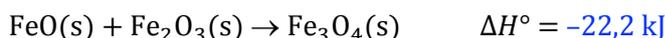
- a) -1 074,0 kJ  
 b) -22,2 kJ  
 c) +249,8 kJ  
 d) +2 214,6 kJ

(O.Q.L. La Rioja 2009)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones propuestas se pueden reescribir como:

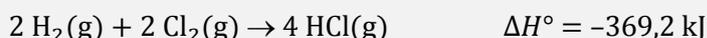


Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

1.190. Considere la siguiente ecuación química y su valor de entalpía asociada:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta?

- a) Si se considera la reacción inversa, el valor de  $\Delta H^\circ$  es +369,2 kJ.  
 b) El valor de  $\Delta H^\circ$  será -369,2 kJ si el HCl se produce en fase líquida.  
 c) Los cuatro enlaces HCl son más fuertes que los cuatro enlaces  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$ .  
 d) Se desprenderá una energía de 92,3 kJ cuando se produzca 1 mol de HCl.

(O.Q.L. La Rioja 2009)

a) Correcto. Si la reacción dada es exotérmica,  $\Delta H^\circ < 0$ , la reacción inversa será endotérmica,  $\Delta H^\circ > 0$ .

b) **Incorrecto**. Si se produce HCl(l) se desprende también el calor correspondiente al cambio de estado, por lo tanto, el valor de  $\Delta H^\circ$  será, en valor absoluto, mayor.

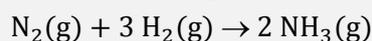
c) Correcto. Si la reacción dada es exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) quiere decir que se libera más calor al formarse los enlaces en el HCl (son más fuertes) que el que se precisa para romper los enlaces en el  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$  (son más débiles).

d) Correcto. La entalpía de formación del HCl(g) es:

$$\frac{-369,2 \text{ kJ}}{4 \text{ mol HCl}} = -92,30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta incorrecta es la **b**.

1.191. Utilice las energías de enlace de la tabla para estimar la  $\Delta H^\circ$  de la reacción:



Enlace	H-H	H-N	N-N	N=N	N≡N
$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	436	386	193	418	941

- a) -995 kJ  
b) -590 kJ  
c) -67 kJ  
d) 815 kJ

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

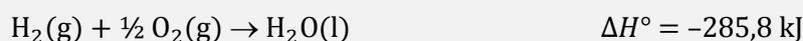
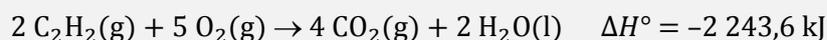
$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 3 moles de enlaces H-H y 1 mol de enlaces N≡N, mientras que se forman 6 moles de enlaces N-H.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E_{\text{N}\equiv\text{N}} + 3 E_{\text{H-H}}] - [6 E_{\text{N-H}}] = \\ &= \left( 1 \text{ mol N} \equiv \text{N} \cdot \frac{941 \text{ kJ}}{\text{mol N} \equiv \text{N}} \right) + \left( 3 \text{ mol H-H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right) - \left( 6 \text{ mol N-H} \cdot \frac{386 \text{ kJ}}{\text{mol N-H}} \right) = -67,0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la c.

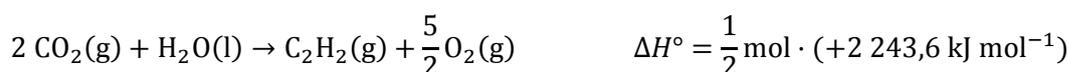
1.192. Indique cuál es la entalpía estándar de formación del acetileno en kJ mol<sup>-1</sup> sabiendo que:



- a) 49,0  
b) 98,0  
c) 1 121,8  
d) 1 564,3

(O.Q.L. La Rioja 2009)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones propuestas se pueden reescribir como:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la a.

1.193. Un estudiante mezcla 100 mL de disolución 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH con 100 mL de disolución 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl en un recipiente aislado y observa un incremento de temperatura de  $\Delta T_1$ . Cuando repite el experimento usando 200 mL de cada disolución observa un cambio de temperatura  $\Delta T_2$ . Si el calor no es absorbido ni por los alrededores ni por el recipiente donde ocurre la reacción la relación entre  $\Delta T_1$  y  $\Delta T_2$  es:

- a)  $\Delta T_2 = \Delta T_1$
- b)  $\Delta T_2 = 0,5 \Delta T_1$
- c)  $\Delta T_2 = 2 \Delta T_1$
- d)  $\Delta T_2 = 4 \Delta T_1$

(O.Q.L. Valencia 2009)

Se trata de una reacción de neutralización en la que en ambos experimentos se utilizan cantidades estequiométricas y se cumple que:

$$Q_{\text{absorbido disolución}} = Q_{\text{desprendido neutralización}}$$

Llamando  $x$  al calor desprendido en la neutralización del experimento 1, el calor desprendido en el experimento 2 será  $2x$ , ya que en este se utiliza doble cantidad de ambos reactivos.

Llamando  $C$  a la capacidad calorífica específica de la disolución y haciendo las siguientes suposiciones previas:

- que la densidad aproximada de la disolución resultante es 1 g cm<sup>-3</sup>
- que los volúmenes son aditivos,

por lo tanto, se puede considerar que las masas finales de ambos experimentos son 200 g y 400 g, respectivamente.

El calor absorbido por la disolución final se puede calcular mediante la expresión:

$$Q = m C \Delta T$$

La variación de temperatura en cada uno de los experimentos es:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_1 = \frac{x}{200 \cdot C} \\ \Delta T_2 = \frac{2x}{400 \cdot C} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta T_2 = \Delta T_1$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.194. La energía reticular se representa por la siguiente ecuación:

- a)  $\text{Mg(g)} \rightarrow \text{Mg(s)} \quad \Delta H^\circ < 0$
- b)  $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O(g)} \quad \Delta H^\circ > 0$
- c)  $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)} \quad \Delta H^\circ < 0$
- d)  $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)} \quad \Delta H^\circ > 0$
- e)  $\text{Mg}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)} \quad \Delta H^\circ < 0$

(O.Q.L. Valencia 2009)

a) Falso. El proceso corresponde a la entalpía de deposición del magnesio.

b) Falso. El proceso corresponde a la entalpía de disociación del oxígeno.

c) Falso. El proceso corresponde a la entalpía de formación del óxido de magnesio.

d) Falso. El proceso corresponde a la entalpía de formación del óxido de magnesio, pero el valor debería ser negativo, ya que se forma un sólido iónico a temperatura ambiente.

e) **Verdadero**. Por definición, la energía reticular es la que se desprende cuando se forma un mol de sustancia cristalina a partir de los iones que la integran en estado gaseoso.

La respuesta correcta es la **e**.

1.195. En el siguiente proceso a 100 °C y 1 atm:



se cumple que:

- a)  $\Delta H = 0$
- b)  $\Delta S = 0$
- c)  $\Delta H = \Delta U$
- d)  $\Delta H = T\Delta S$
- e)  $\Delta H = \Delta G$

(O.Q.L. País Vasco 2009)

En esas condiciones de presión y temperatura, el  $\text{H}_2\text{O}$  está en ebullición, por tanto, se encuentran en equilibrio el líquido con su vapor.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G = 0 & \text{proceso en equilibrio} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Si  $\Delta G = 0$ , entonces se cumple que  $\Delta H = T\Delta S$ .

La respuesta correcta es la **d**.

1.196. Sabiendo que la energía media del enlace S-O es mayor que mitad de la energía del enlace O=O para la reacción:



- a) El cambio de entalpía para el proceso es positivo.
- b) No se puede determinar si es un proceso endotérmico o exotérmico.
- c) La entropía disminuye.
- d) No se puede determinar el signo del cambio de entropía.
- b) Es un proceso espontáneo a cualquier temperatura.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

a) **Verdadero**. La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos}) = \\ &= [6 E_{\text{S-O}}] - [4 E_{\text{S-O}} + E_{\text{O=O}}] = 2 E_{\text{S-O}} - E_{\text{O=O}} \end{aligned}$$

Suponiendo que todos los enlaces entre azufre y oxígeno son sencillos y sabiendo que la energía media del enlace S-O es mayor que mitad de la energía del enlace O=O, la **variación de entalpía** asociada a la reacción **es positiva**, por tanto, se trata de un **proceso endotérmico**.

b) Falso. Según se ha justificado en el apartado anterior.

c) Falso. El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Se trata de una reacción en la que  $\Delta S^\circ > 0$  ya que hay más moles de gas en productos que en reactivos.

d) Falso. Según se ha justificado en el apartado anterior.

e) Falso. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$ , (aumenta el desorden)

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

La respuesta correcta es la **a**.

1.197. La representación gráfica de  $\ln p^\circ$  (presión de vapor de un líquido puro) frente a  $1/T$  para un intervalo pequeño de temperatura es una línea recta. Se puede afirmar que:

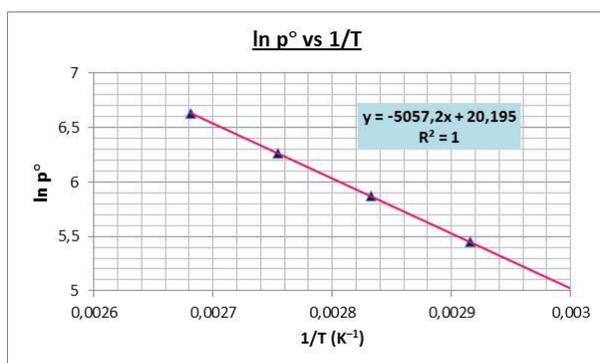
- La pendiente es proporcional a la entalpía de vaporización.
- La pendiente es igual a la entalpía de vaporización.
- La ordenada en el origen es proporcional a la entalpía de vaporización.
- La ordenada en el origen es igual a la entalpía de vaporización.
- La pendiente es igual a la entropía de vaporización.

(O.Q.N. Sevilla 2010)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln p^\circ = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + C$$

La representación gráfica  $\ln p^\circ$  frente a  $1/T$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  es:



Como se puede observar en la gráfica, la **pendiente** de la recta,  $m$ , es **directamente proporcional** a  $\Delta_{\text{vap}}H$ . En este caso, se obtiene:

$$m = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}H &= -(-5057,2 \text{ K}) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1}) = \\ &= 42,0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.198. Cuando se sale de la ducha siempre se siente frío porque se evapora agua de la superficie de la piel. Por tanto el proceso de evaporación:

- Es endotérmico.
- Debe tener una  $\Delta G > 0$ .
- Implica una disminución de la entropía.
- Solo se produce si se está al sol.

(O.Q.L. Murcia 2010)

- a) **Verdadero**. En la **evaporación**, el  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  se convierte en  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  y para ello deben romperse enlaces de intermoleculares de hidrógeno para lo que se absorbe energía, por tanto, el **proceso** es **endotérmico**.
- b) Falso. La evaporación del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  es un proceso que transcurre con absorción de calor ( $\Delta H > 0$ ) y aumento del desorden ( $\Delta S > 0$ ). Como se cumple que  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , entonces  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  y el proceso es espontáneo.
- c) Falso. En la evaporación, el  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  se convierte en  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , por lo que aumenta el desorden del sistema ( $\Delta S$ ).
- d) Falso. En la evaporación del agua que moja la piel del cuerpo, la energía para romper los enlaces intermoleculares de hidrógeno la aporta el cuerpo humano que de esa forma baja su temperatura.

La respuesta correcta es la **a**.

1.199. A una temperatura  $T$ , la reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , es espontánea y endotérmica. Por tanto:

- a) Es una reacción rápida.  
 b)  $\Delta H < 0$ .  
 c) La entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.  
 d) Es espontánea a cualquier temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2010)

- a) Falso. Se desconocen los datos cinéticos.  
 b) Falso. En una reacción endotérmica se cumple que  $\Delta H > 0$ .  
 c) **Verdadero**. La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

En un proceso endotérmico se cumple que :

$$\Delta H^\circ > 0 \quad \rightarrow \quad \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

- d) Falso. Para saber si la temperatura influye en la espontaneidad es necesario conocer la variación de entropía de la reacción,  $\Delta S$ .

La respuesta correcta es la **c**.

1.200. ¿Cuál de las siguientes reacciones representa la entalpía estándar de formación del propano a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm?

- a)  $3 \text{C}(\text{s}) + 8 \text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$   
 b)  $3 \text{C}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$   
 c)  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$   
 d)  $3 \text{C}(\text{s}) + 4 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$

(O.Q.L. Madrid 2010) (O.Q.L. Asturias 2011)

La entalpía de formación se define como el calor, medido a presión constante, intercambiado en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar.

- a) Falso. Se parte de una forma no estable del hidrógeno,  $\text{H}(\text{g})$ , por tanto, no se puede clasificar como reacción de formación.  
 b) Falso. La estequiometría no es la adecuada.  
 c) Falso. Se parte de un compuesto  $\text{C}_3\text{H}_6$ , por tanto, no se puede clasificar como reacción de formación.

La respuesta correcta es la **d**.

1.201. Indique cuál de las siguientes proposiciones es cierta:

- a) En un sistema exotérmico, la variación de entalpía es siempre positiva.
- b) Un proceso en el que la variación de entalpía es positiva, y la variación de entropía es negativa, nunca será espontáneo.
- c) Una transformación en la cual no hay intercambio de calor se denomina isócara.
- d) El calor que interviene en un proceso a volumen constante proporciona la variación de entalpía.

(O.Q.L. Baleares 2010)

a) Falso. En un proceso exotérmico se cumple que  $\Delta H < 0$ .

b) **Verdadero**. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden)

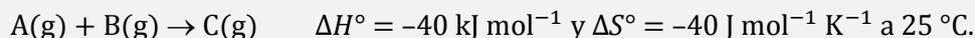
Como ambos términos,  $\Delta H$  y  $-T\Delta S$  tienen signo positivo, entonces  $\Delta G > 0$  y el proceso es no espontáneo para cualquier valor de  $T$ .

c) Falso. Una transformación en la que no hay intercambio de calor se denomina adiabática.

d) Falso. El calor asociado a un proceso realizado a volumen constante proporciona la variación de energía interna,  $\Delta U$ .

La respuesta correcta es la **b**.

1.202. Para la reacción:



Suponiendo que las variaciones de entalpía y entropía no se modifiquen con la temperatura:

- a) Se trata de una reacción espontánea siempre.
- b) Se trata de una reacción espontánea a 298,15 K que se invierte a 1 K.
- c) Se trata de una reacción espontánea a 298,15 K que se invierte a 100 K.
- d) Se trata de una reacción espontánea a 298,15 K que se invierte a 1 000 K.

(O.Q.L. Asturias 2010)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

ii) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden

el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de  $T$ .

A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

El valor de la energía de Gibbs a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = -40 \text{ kJ mol}^{-1} - \left( 298,15 \text{ K} \cdot (-40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = -28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de una **reacción espontánea a 298,15 K**.

La temperatura de equilibrio se calcula teniendo en cuenta que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-40 \text{ kJ mol}^{-1}}{-40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 1000 \text{ K}$$

Si  $T > 1000 \text{ K}$ , se cumple que:

$$|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ| \quad \rightarrow \quad \Delta G > 0 \quad \text{reacción no espontánea}$$

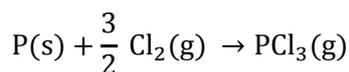
La respuesta correcta es la **d**.

1.203. Si reacciona 1,00 g de fósforo en una atmósfera de cloro a la presión constante de 1 atm, se obtiene  $\text{PCl}_3(\text{g})$  y se liberan 9,87 kJ de energía. La entalpía estándar de formación del  $\text{PCl}_3(\text{g})$  es:

- a)  $-9,87 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-31,0 \cdot 9,87 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $+31,0 \cdot 9,87 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-137 \cdot 9,87 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Asturias 2010)

La ecuación correspondiente a la formación de  $\text{PCl}_3(\text{g})$  es:



Relacionando cantidad de sustancia y energía:

$$\Delta_f H^\circ = \frac{-9,87 \text{ kJ}}{1,00 \text{ g P}} \cdot \frac{31,0 \text{ g P}}{1 \text{ mol P}} \cdot \frac{1 \text{ mol P}}{1 \text{ mol PCl}_3} = -31,0 \cdot 9,87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.204. Cuando el cambio de entalpía es positivo para la disolución de soluto en agua en un vaso de acero, ¿cuál de las siguientes afirmaciones se observará?

- a) Se liberará calor hacia el medio que lo rodea y el vaso se sentirá frío.
- b) Se liberará calor hacia el medio que lo rodea y el vaso se sentirá caliente.
- c) Se absorberá calor desde el medio que lo rodea y el vaso se sentirá caliente.
- d) Se absorberá calor desde el medio que lo rodea y el vaso se sentirá frío.

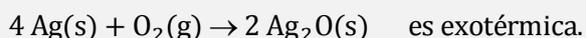
(O.Q.L. Asturias 2010)

Si  $\Delta H > 0$ , se trata de un **proceso de disolución endotérmico**. En este **se absorbe calor desde el medio hacia el vaso**, lo que motiva que baje la temperatura del sistema y **el vaso de acero se sienta frío**.

Es el caso de las sustancias que se emplean para preparar mezclas frigoríficas. Ejemplo de estas son:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , etc.

La respuesta correcta es la **d**.

1.205. La reacción:



¿Cuál es la afirmación correcta?

- a) Es espontánea a cualquier temperatura.
- b) Es espontánea solo a temperaturas bajas.
- c) Es espontánea solo a temperaturas altas.
- d) Es no espontánea a cualquier temperatura.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , (disminuye el desorden) ya que se pasa de más a menos moles de gas.

Cuando la **temperatura es lo suficientemente baja**, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es **espontánea**.

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Ávila 2009).

1.206. ¿Qué afirmación es siempre correcta para una reacción exotérmica?

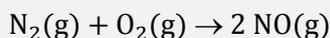
- a) La variación de entalpía es negativa.
- b) La variación de entropía es negativa.
- c) La reacción absorbe calor del entorno.
- d) La reacción es espontánea.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

En un proceso exotérmico se desprende calor desde el sistema al entorno y  $\Delta H < 0$ .

La respuesta correcta es la **a**.

1.207. La siguiente reacción forma parte del mecanismo de formación de la niebla fotoquímica:



Teniendo en cuenta los siguientes datos:

Enlace	N-N	N=N	N≡N	O-O	O=O	N=O
$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	193	418	941	142	498	629
Sustancia	N <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)			NO(g)	
$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	191,5	205,0			210,6	

La temperatura mínima a partir de la cual la reacción es espontánea es:

- a) Es espontánea a cualquier temperatura.
- b) 5 978 K
- c) 7 328 K
- d) Ninguna de las respuestas anteriores.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces O=O y 1 mol de enlaces N≡N, mientras que se forman 2 moles de enlaces N=O.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E_{\text{N}\equiv\text{N}} + E_{\text{O}=\text{O}}] - [2 E_{\text{N}=\text{O}}] = \\ &= \left( 1 \text{ mol N} \equiv \text{N} \cdot \frac{941 \text{ kJ}}{\text{mol N} \equiv \text{N}} \right) + \left( 1 \text{ mol O} = \text{O} \cdot \frac{498 \text{ kJ}}{\text{mol O} = \text{O}} \right) - \left( 2 \text{ mol N} = \text{O} \cdot \frac{629 \text{ kJ}}{\text{mol N} = \text{O}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = 181 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [2 S^\circ(\text{NO})] - [S^\circ(\text{N}_2) + S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left( 2 \text{ mol NO} \cdot \frac{210,6 \text{ J}}{\text{mol K}} \right) - \left( 1 \text{ mol N}_2 \cdot \frac{191,5 \text{ J}}{\text{mol K}} \right) - \left( 1 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{mol K}} \right) = 24,70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

Cuando la **temperatura es lo suficientemente alta**, se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es **espontánea**.

En el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ :

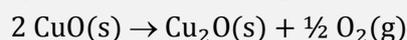
$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{181 \text{ kJ}}{24,70 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 7\,328 \text{ K}$$

Si  $T > 7\,328 \text{ K}$ , se cumple que:

$$|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ| \rightarrow \Delta G < 0 \text{ reacción espontánea}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.208. ¿Cuál es el valor de  $\Delta_r H^\circ$  (en kJ) para esta reacción?



- a) 141,5
- b) 14,6
- c) -14,6
- d) -141,5

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): CuO = -156,1; Cu<sub>2</sub>O = -170,7)

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{CuO}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol Cu}_2\text{O} \cdot \frac{-170,7 \text{ kJ}}{\text{mol Cu}_2\text{O}} \right) - \left( 2 \text{ mol CuO} \cdot \frac{-156,1 \text{ kJ}}{\text{mol CuO}} \right) = 141,5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O<sub>2</sub>(g), ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La respuesta correcta es la **a**.

1.209. Un proceso será siempre espontáneo si es:

- a) Exotérmico y con disminución de entropía.
- b) Endotérmico y con aumento de entropía.
- c) Exotérmico y con aumento de entropía.
- d) Todas las propuestas son falsas.

(O.Q.L. Castilla y León 2010) (O.Q.L. Castilla y León 2011)

El valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

proporciona el criterio para decidir si un proceso es o no espontáneo. Así pues, para un proceso espontáneo se cumple que  $\Delta G < 0$ .

Para que esto ocurra a cualquier temperatura es preciso que  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ , y eso solo tiene lugar si:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

La respuesta correcta es la c.

1.210. Si la variación de entalpía de formación del agua líquida es  $-285,84$  kJ. El valor de  $\Delta H^\circ$  para la reacción:



- a)  $-285,84$  kJ
- b)  $+285,84$  kJ
- c)  $+571,68$  kJ
- d)  $-571,68$  kJ

(O.Q.L. Castilla y León 2010) (O.Q.L. Castilla y León 2011)

Si una reacción es exotérmica en un sentido, es endotérmica en sentido contrario.

Relacionando entalpía y cantidad de sustancia:

$$2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{285,84 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 571,68 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la c.

1.211. Para la reacción de descomposición del clorato de potasio en cloruro de potasio y oxígeno se sabe que  $\Delta H^\circ = -89,2$  kJ a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. ¿Cuál es el valor de  $\Delta U^\circ$  en kJ?

- a)  $-82$
- b)  $-97$
- c)  $+97$
- d)  $-89,5$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del  $\text{KClO}_3$  es:



La relación entre  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT \quad \Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos}$$

El valor de  $\Delta U^\circ$  es:

$$\Delta U^\circ = -89,2 \text{ kJ} - [(3-0) \text{ mol} \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -96,6 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.212. Si un proceso transcurre en varias etapas, la variación de entalpía del proceso global:

- a) Es el producto de las entalpías de las etapas individuales.
- b) Es la suma de la entalpía de la etapa inicial y final.
- c) Es la suma de las entalpías de las etapas individuales.
- d) Es la diferencia entre la entalpía de la etapa inicial y final.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012)

La ley de propuesta por G. Hess (1840) sobre la aditividad de las entalpías dice:

“la variación de entalpía asociada a un proceso es la misma tanto si este se realiza en una sola etapa o en varias etapas sucesivas”.

Dicho en otras palabras, la variación de entalpía del proceso es **la suma de las variaciones de entalpía de todas las etapas** que lo integran.

La respuesta correcta es la **c**.

1.213. ¿Para cuál de las siguientes reacciones  $\Delta H = \Delta U$ ? ( $U$  representa la energía interna)

- a)  $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2\text{(g)}$
- b)  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{Br}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{HBr(g)}$
- c)  $\text{C(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
- d)  $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightarrow \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

(O.Q.L. Valencia 2010)

La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

$$\Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos}$$

Para que se cumpla que  $\Delta U = \Delta H$  es preciso que  $\Delta n = 0$ .

La única reacción que cumple dicha condición es:



$$\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0.$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.214. De las siguientes expresiones, ¿cuál coincide con el calor de combustión del boro?

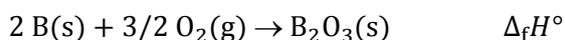
- a)  $\Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$
- b)  $-\Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$
- c)  $\frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$
- d)  $-\frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$
- e)  $2 \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$

(O.Q.L. País Vasco 2010)

La entalpía de formación de una sustancia se define como:

“el calor intercambiado, medido a presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”

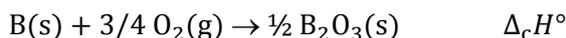
La ecuación química correspondiente a esa reacción es:



La entalpía de combustión de una sustancia se define como:

“el calor desprendido, medido a presión constante, en la combustión de un mol de sustancia en condiciones estándar”

La ecuación química correspondiente a esa reacción es:



La relación existente entre  $\Delta_f H^\circ$  y  $\Delta_c H^\circ$  es:

$$\Delta_c H^\circ (\text{B}) = 1/2 \Delta_f H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3)$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.215. Teniendo en cuenta las siguientes reacciones, ¿en cuál de ellas el cambio de entalpía coincide con la entalpía de formación del producto obtenido?

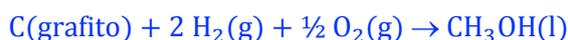
- a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$
- b)  $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HI}(\text{g})$
- c)  $\text{C}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$
- d)  $\text{C}(\text{grafito}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$
- e)  $\text{C}(\text{grafito}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$

(O.Q.L. País Vasco 2010)

La entalpía de formación de una sustancia se define como:

“el calor intercambiado, medido a presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”

La reacción que cumple esa condición es:



La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2000).

1.216. Un gas ideal absorbe una cantidad de calor de 1 000 cal y, simultáneamente se expande realizando un trabajo de 3 kJ. ¿Cuál es la variación de energía interna?

- a) +4 000 J
- b) -2 000 J
- c) +7 180 J
- d) +1 180 J
- e) Ninguna de las anteriores.

(Dato. 1 cal = 4,180 J)

(O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. Valencia 2014)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

- Si el sistema modifica su energía interna es que entra o sale energía de él en forma de calor o trabajo.

El sistema gana energía  $\rightarrow \Delta U > 0$

El sistema pierde energía  $\rightarrow \Delta U < 0$

- $Q$  representa el calor intercambiado por el sistema con el entorno.

Calor absorbido por el sistema  $\rightarrow Q > 0$

Calor desprendido por el sistema  $\rightarrow Q < 0$

- $W$  representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Trabajo realizado por el sistema  $\rightarrow W < 0$  (energía que abandona el sistema)

Trabajo realizado contra el sistema  $\rightarrow W > 0$  (energía que entra al sistema)

La variación de energía interna es:

$$\Delta U = 1\,000 \text{ cal} \cdot \frac{4,180 \text{ J}}{1 \text{ cal}} + (-3\,000 \text{ J}) = 1\,180 \text{ J}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castellón 2008).

1.217. La entalpía estándar de formación de la urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ , es  $332,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿A qué reacción química hace referencia este dato?

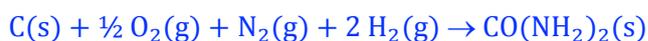
- $\text{CO}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}(\text{g}) + 2 \text{N}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$
- $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$
- Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. Cantabria 2013) (O.Q.L. Cantabria 2014)

La entalpía de formación de una sustancia se define como:

“el calor intercambiado, medido a presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”

La reacción que cumple esa condición es:



La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2000 y País Vasco 2010).

1.218. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?

- Un proceso endotérmico y espontáneo tiene  $\Delta_r G < 0$  y  $\Delta_r S < 0$ .
- En el proceso  $\text{A}(\text{l}) \rightarrow \text{A}(\text{g})$ , la entropía disminuye.
- Un proceso endotérmico y no espontáneo puede llegar a ser espontáneo aumentando la temperatura.
- En cualquier sistema, los procesos son espontáneos cuando  $\Delta_r G > 0$ .
- Ninguna de las anteriores.
- Un proceso espontáneo es siempre exotérmico.

(O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. Cantabria 2013) (O.Q.L. Valencia 2015)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

a) Falso. Si el proceso es espontáneo se cumple que  $\Delta_r G < 0$ , y si es endotérmico  $\Delta_r H > 0$ , lo cual implica que si  $\Delta_r S > 0$  cuando la temperatura suficientemente elevada se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , y entonces  $\Delta_r G < 0$ .

b) Falso. Si el líquido se convierte en vapor se rompen los enlaces intermoleculares que mantienen unidos a las moléculas y aumenta el desorden del sistema,  $\Delta_r S > 0$ .

c) **Verdadero**. Un proceso que se caracteriza por tener  $\Delta_r H > 0$  (endotérmico) y  $\Delta_r G > 0$  (no espontáneo) solo se vuelve espontáneo a temperaturas elevadas si aumenta el desorden del sistema,  $\Delta_r S > 0$ , entonces se cumple que  $|\Delta_r H| < |T\Delta_r S|$ , y  $\Delta_r G < 0$ .

d) Falso. La espontaneidad de una reacción implica que el valor de  $\Delta_r G < 0$ .

e) Falso. Un proceso exotérmico ( $\Delta_r H < 0$ ) en el que disminuya el desorden ( $\Delta_r S < 0$ ) a temperatura suficientemente elevada se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta_r G > 0$ , por lo tanto, el proceso es no espontáneo.

La respuesta correcta es la **c**.

(En Valencia 2015 se reemplaza e por f).

1.219. ¿Cuál de las siguientes reacciones es siempre espontánea a cualquier temperatura?

- |  |  |
|--|--|
| a) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ | $\Delta_r H^\circ = -225,5 \text{ kJ mol}^{-1}$    |
| b) $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$                                | $\Delta_r H^\circ = -1\,648,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| c) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3(\text{l})$   | $\Delta_r H^\circ = +230,0 \text{ kJ mol}^{-1}$    |
| d) $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                                    | $\Delta_r H^\circ = -571,6 \text{ kJ mol}^{-1}$    |
| e) Ninguna de las anteriores.  |  |

(O.Q.N. Valencia 2011)

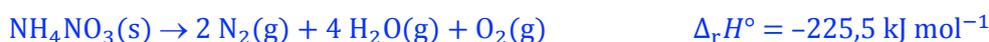
La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Para que a cualquier temperatura  $\Delta G < 0$ , es preciso que se cumpla que:

- $\Delta H^\circ < 0$  (proceso exotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$  (aumente el desorden)

La única reacción que cumple esa condición es la del apartado a):



ya que corresponde a un proceso exotérmico en el que aumenta desorden (solo existen moles de gas en los productos).

La respuesta correcta es la **a**.

1.220. Para la reacción exotérmica  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$  que tiene lugar a presión y temperaturas constantes, ¿qué expresión de las siguientes es correcta?

- a)  $\Delta_r H > 0$
- b)  $\Delta_r H < \Delta_r U$
- c)  $\Delta_r H = \Delta_r U$
- d)  $\Delta_r H > \Delta_r U$
- e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. Valencia 2014)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r U = Q + W$$

- Al tratarse de un proceso a presión constante,  $Q = \Delta_r H$
- $W$  representa el trabajo realizado sobre el sistema,  $W = -p\Delta V$

Sustituyendo ambos valores se obtiene:

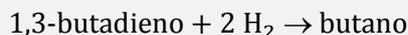
$$\Delta_r U = \Delta_r H - p\Delta V$$

Como el volumen que ocupan los productos es menor que el que ocupan los reactivos  $W > 0$ , ya que corresponde a una energía que entra en el sistema. Por lo tanto, en este caso se cumple que:

$$\Delta_r U > \Delta_r H$$

La respuesta correcta es la **b**.

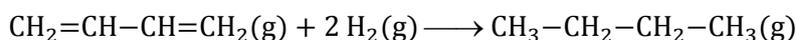
1.221. Sabiendo que las energías medias de los enlaces C–H, C–C, C=C y H–H, son 414, 347, 623 y 435  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, calcule el valor de  $\Delta H^\circ$  de la reacción ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):



- a) -594
- b) -297
- c) -234
- d) +594

(O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. Galicia 2014)

La ecuación química correspondiente a la halogenación del propeno es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

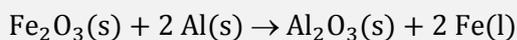
En la reacción propuesta se rompen 2 moles de enlaces C=C y 2 moles de enlaces H–H, mientras que se forman 4 moles de enlaces C–H y 2 moles de enlaces C–C.

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 E_{\text{C}=\text{C}} + 2 E_{\text{H}-\text{H}}] - [4 E_{\text{C}-\text{H}} + 2 E_{\text{C}-\text{C}}] \\ &= \left( 2 \text{ mol C} = \text{C} \cdot \frac{623 \text{ kJ}}{\text{mol C} = \text{C}} \right) + \left( 2 \text{ mol H} - \text{H} \cdot \frac{435 \text{ kJ}}{\text{mol H} - \text{H}} \right) - \\ &\quad - \left( 4 \text{ mol C} - \text{H} \cdot \frac{414 \text{ kJ}}{\text{mol C} - \text{H}} \right) - \left( 2 \text{ mol C} - \text{C} \cdot \frac{347 \text{ kJ}}{\text{mol C} - \text{C}} \right) = -234 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.222. Determine el cambio de entalpía para la reacción de 5,00 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con aluminio metálico de acuerdo con la ecuación:



- a) -25,8 kJ
- b) -26,2 kJ
- c) -54,2 kJ
- d) -77,9 kJ

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = -825,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1\,675,7$ ;  $\text{Fe}(\text{l}) = 12,4$ )

(O.Q.L. La Rioja 2011)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{Fe})] - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) =$$

$$= \left(1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-1\,675,7 \text{ kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3}\right) + \left(2 \text{ mol Fe} \cdot \frac{12,4 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}}\right) - \left(1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-825,5 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}\right) = -825,4 \text{ kJ}$$

Relacionando masa con entalpía se obtiene:

$$5,00 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{-825,4 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} = -25,8 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.223. ¿Cuál de estos procesos es exotérmico?

- a) Condensación
- b) Fusión
- c) Sublimación
- d) Vaporización

(O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. Madrid 2013)

Se trata de cuatro cambios de estado. Tres de ellos son endotérmicos ( $\Delta H > 0$ ), ya que se absorbe calor para romper enlaces intermoleculares: fusión, sublimación y vaporización. El cuarto, **condensación, es exotérmico** ( $\Delta H < 0$ ), ya que se desprende calor al formarse enlaces intermoleculares.

La respuesta correcta es la **a**.

1.224. ¿Cuál de las siguientes reacciones tiene el mayor valor de  $\Delta S^\circ$  positiva en condiciones estándar?

- a)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- b)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$
- c)  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$
- d)  $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{s})$

(O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011) (O.Q.L. Asturias 2013)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ_{\text{gas}} > S^\circ_{\text{líquido}} > S^\circ_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía positiva se consigue en la reacción b):



ya que se pasa de ningún mol de gas en los reactivos a un mol de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.225. ¿Cuáles son los signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para una reacción espontánea solamente a bajas temperaturas?

- a)  $\Delta H$  es negativa,  $\Delta S$  es negativa.
- b)  $\Delta H$  es positiva,  $\Delta S$  es negativa.
- c)  $\Delta H$  es positiva,  $\Delta S$  es positiva.
- d)  $\Delta H$  es negativa,  $\Delta S$  es positiva.

(O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. Asturias 2013) (O.Q.L. Madrid 2013)

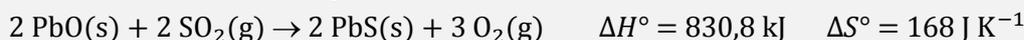
La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

El proceso es espontáneo solo si la temperatura es suficientemente baja si se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ . Para ello es necesario que  $\Delta H < 0$  (proceso exotérmico) y  $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden).

La respuesta correcta es la **a**.

1.226. En condiciones estándar para la reacción:



puede afirmarse que:

- No es espontánea en las citadas condiciones.
- Es exotérmica.
- Su ecuación de velocidad es  $v = [\text{SO}_2]^2 [\text{PbO}]$ .
- Es una reacción muy lenta.

(O.Q.L. Murcia 2011)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

En condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = 830,8 \text{ kJ} - (25 + 273,15)\text{K} \cdot (168 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 781 \text{ kJ} > 0 \rightarrow \text{No espontánea}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.227. Para la reacción  $A + B \rightarrow C + D$ , la energía de activación es  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Para la reacción inversa la energía de activación es  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Se puede afirmar que la reacción escrita:

- Es endotérmica.
- Es exotérmica.
- Tiene una entalpía de reacción de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- Es una reacción muy lenta.

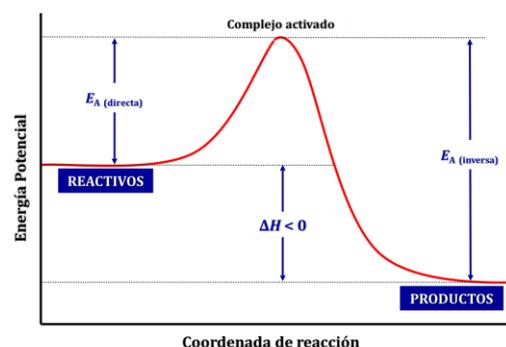
(O.Q.L. Murcia 2011)

Como se deduce del diagrama entálpico de la reacción dada, la variación de entalpía de una reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta H &= E_{\text{A (directa)}} - E_{\text{A (inversa)}} = \\ &= 40 \text{ kJ mol}^{-1} - 60 \text{ kJ mol}^{-1} = -20 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como  $\Delta H < 0$  se trata de una reacción **exotérmica**.

La respuesta correcta es **b**.



1.228. En muchas gasolineras se encuentran recipientes con café "autocalentable". El sistema funciona porque el recipiente tiene un compartimento estanco en el que se produce una reacción química. Se puede deducir que esta reacción química:

- Ha de ser endotérmica.
- Debe tener una  $\Delta G < 0$ .
- Debe ser muy lenta.
- Mejora las cualidades organolépticas del café.

(O.Q.L. Murcia 2011)

Si se trata de un proceso en el que al mezclarse una sustancia, generalmente  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{MgSO}_4$  con agua se produce una **reacción exotérmica de forma espontánea** ( $\Delta G < 0$ ) desprendiéndose calor y aumentando la temperatura del conjunto.

La respuesta correcta es la **b**.

1.229. Dada una reacción química que comienza espontáneamente al subir la temperatura a  $83\text{ }^\circ\text{C}$  puede decirse que:

- a) Es endotérmica.
- b) La energía de activación varía con la temperatura.
- c) A  $25\text{ }^\circ\text{C}$  el valor de  $\Delta G$  es positivo.
- c) A  $48\text{ }^\circ\text{C}$  la reacción es rapidísima.

(O.Q.L. Murcia 2011)

a) Falso. No se puede determinar.

b) Falso. La energía de activación es un parámetro cinético de la reacción que no depende de la temperatura.

c) **Verdadero**. Si a partir de una temperatura de  $83\text{ }^\circ\text{C}$  un proceso se hace espontáneo,  $\Delta G^\circ < 0$ , quiere decir que a la temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  el proceso es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

d) Falso. No se puede determinar sin datos cinéticos.

La respuesta correcta es la **c**.

1.230. En una reacción entre gases existirá un aumento de entropía si:

- a) El número de moles de los productos es mayor que el de los reactivos.
- b) El número de moles de los productos es menor que el de los reactivos.
- c) El número de moles de los productos es igual que el de los reactivos.
- d) En la reacción solamente se producen compuestos sólidos.

(O.Q.L. Castilla y León 2011)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ_{\text{gas}} > S^\circ_{\text{líquido}} > S^\circ_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos}) \quad \Delta S^\circ > 0$$

Para que en una **reacción fase gaseosa** exista **aumento de entropía** debe cumplirse que exista **mayor número de moles en los productos que en los reactivos**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.231. Responda cuál de las siguientes propuesta es la verdadera:

- a) El incremento de entalpía depende del número de etapas en que se verifica la reacción.
- b) La variación de entalpía es igual al incremento de temperatura.
- c) En un proceso espontáneo la variación de energía libre es positiva.
- d) En los procesos exotérmicos la variación de entalpía es negativa.

(O.Q.L. Castilla y León 2011)

a) Falso. De acuerdo con la ley de Hess (1840):

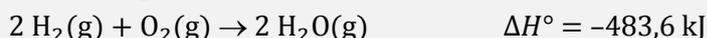
“la variación de entalpía asociada a un proceso es la misma tanto si este se realiza en un sola etapa o transcurre en varias etapas diferentes”.

El número de etapas intermedias no influye en la entalpía de la reacción.

- b) Falso. La variación de entalpía es igual al calor intercambiado en un proceso medido a presión constante.
- c) Falso. Un proceso espontáneo se caracteriza porque  $\Delta G < 0$ .
- d) **Verdadero**. Un proceso exotérmico se caracteriza porque  $\Delta H < 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

1.232. Dada la siguiente ecuación termodinámica:



Señale cuál de las siguientes afirmaciones es correcta:

- a) Al formarse 18,0 g de agua en condiciones estándar se desprenden 483,6 kJ.
- b) Dado que  $\Delta H^\circ < 0$ , la formación del agua es, casi con completa seguridad, un proceso espontáneo.
- c) La reacción de formación del agua será muy rápida.
- d) El calor a volumen constante es el mismo que a presión constante.
- e) La reacción necesita calor para que transcurra.
- f) El dato numérico es el calor de formación del agua.

(O.Q.L. Canarias 2011)

- a) Falso. Relacionando cantidad de materia y entalpía:

$$18,0 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{-483,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = -242 \text{ kJ}$$

- b) **Verdadero**. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , (disminuye el desorden) ya que se pasa de más a menos moles de gas.

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

- c) Falso. No se puede conocer la rapidez de la reacción sin disponer de datos cinéticos.
- d) Falso. El calor a volumen constante es la variación de energía interna,  $\Delta U^\circ$ , y el calor a presión constante es la variación de entalpía,  $\Delta H^\circ$ . La relación entre ambos viene dada por la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

donde  $\Delta nRT$  representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Como en este caso, el volumen que ocupan los productos es menor que el que ocupan los reactivos,  $\Delta n < 0$ , entonces se cumple que  $W > 0$ , ya que corresponde a una energía que entra en el sistema y entonces  $\Delta U^\circ \neq \Delta H^\circ$ .

- e) Falso. Se trata de un proceso exotérmico,  $\Delta H^\circ < 0$ , en el que se desprende calor.
- f) Falso. El calor de formación se define como el calor intercambiado, medido a presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar.

En la reacción propuesta se cumplen todas las condiciones, excepto que se forman 2 moles de sustancia.

La respuesta correcta es la **b**.

1.233. ¿Qué reacción tiene lugar con mayor aumento de entropía?

- a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$
- b)  $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{BrF}(\text{g})$
- c)  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- d)  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ_{\text{gas}} > S^\circ_{\text{líquido}} > S^\circ_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

El mayor aumento de entropía se consigue en la reacción b):



ya que se pasa de un mol de gas en los reactivos a dos moles de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

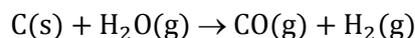
La respuesta correcta es la **b**.

1.234. El carbón reacciona con el vapor de agua para producir monóxido de carbono e hidrógeno. Las entalpías normales de formación del monóxido de carbono y del vapor de agua son, respectivamente,  $-110,52$  y  $-241,82$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Las entropías normales del hidrógeno gas, monóxido de carbono gas, carbono sólido y vapor de agua son, respectivamente,  $130,68$ ;  $197,67$ ;  $5,740$  y  $188,82$   $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Con estos datos:

- a) La reacción es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ \text{C}$  es mayor que cero.
- b) La reacción no es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ \text{C}$  es mayor que cero.
- c) La reacción es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ \text{C}$  es menor que cero.
- d) La reacción no es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ \text{C}$  es menor que cero.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

La ecuación química correspondiente a la reacción dada es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110,52 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} \right) - \left( 1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,82 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) = 131,30 \text{ kJ} \end{aligned}$$

No se tienen en cuenta las entalpías de formación del  $\text{C}(\text{s})$  y  $\text{H}_2(\text{g})$ , ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{H}_2)] - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O})] = \\ &= \left(1 \text{ mol CO} \frac{197,67 \text{ J}}{\text{mol K}}\right) + \left(1 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{130,68 \text{ J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1 \text{ mol C} \frac{5,740 \text{ J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,82 \text{ J}}{\text{mol K}}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = 133,8 \text{ J K}^{-1}$ .

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

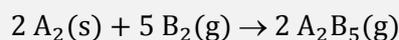
El valor de  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ \text{C}$  es:

$$\Delta G^\circ = 131,30 \text{ kJ} - (25 + 273,15) \text{ K} \cdot (133,8 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 91,43 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta G^\circ > 0$ , se trata de una **reacción no espontánea a  $25^\circ \text{C}$** .

La respuesta correcta es la **b**.

1.235. Para la siguiente reacción:



sabiendo que  $\Delta U_{298 \text{ K}} = 15,00 \text{ kcal}$ ,  $\Delta H_{298 \text{ K}}$  será  $13\,220 \text{ cal}$ .

- a) Sí
- b) No
- c) Solamente en condiciones normales.
- d) No se puede calcular.

(Dato.  $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. País Vasco 2011)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la relación entre  $\Delta U$  y  $\Delta H$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles gaseosos entre productos y reactivos  $= 2 - 5 = -3$

El valor de  $\Delta H$  es:

$$\Delta H = 15,00 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + [(-3) \cdot (1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (298 \text{ K})] = 13\,223 \text{ cal mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.236. Un proceso que se produce con liberación de calor y disminución del desorden termodinámico ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ):

- a) Es espontáneo.
- b) No es espontáneo.
- c) Es espontáneo a bajas temperaturas.
- d) Es espontáneo a altas temperaturas.
- e) Es espontáneo a temperatura ambiente.

(O.Q.L. Cantabria 2011) (O.Q.L. Cantabria 2016)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden

Cuando la **temperatura es lo suficientemente baja**, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción **es espontánea**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.237. ¿Cuál será la variación de energía de Gibbs al comprimir 2,50 mol de gas ideal desde la presión de 1 atm a 1,5 atm y a la temperatura de 25 °C?

- a) 1,51 kJ
- b) 0,21 kJ
- c) 2,51 kJ
- d) 1,58 kJ

(Dato.  $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

La variación de energía de Gibbs es el trabajo útil, que en el caso de expansión isotérmica de un gas ideal puede calcularse por medio de la expresión:

$$\Delta G = W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Como  $p_1V_1 = p_2V_2$ , también se puede escribir:

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

El valor del trabajo realizado contra el sistema es:

$$W = -2,50 \text{ mol} \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K} \cdot \ln \frac{1 \text{ atm}}{1,5 \text{ atm}} = 2,51 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.238. De las siguientes reacciones químicas:

- 1)  $\text{S(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$
- 2)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
- 3)  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl(g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl(s)}$
- 4)  $\text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{KCl(s)} + 3/2 \text{ O}_2(\text{g})$

La variación de entropía es más positiva y más negativa, respectivamente, para:

- a) (1) y (4)
- b) (1) y (2)
- c) (4) y (3)
- d) (2) y (4)
- e) No se puede conocer sin datos termodinámicos de las reacciones.

(O.Q.N. El Escorial 2012)

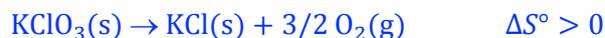
El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ_{\text{gas}} > S^\circ_{\text{líquido}} > S^\circ_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

- La mayor variación de entropía positiva se consigue en la reacción 4):



ya que se pasa de no existir gas en los reactivos a 1,5 moles de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

- La mayor variación de entropía negativa se consigue en la reacción 3):



ya que se pasa de dos moles en los reactivos a no existir gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) < \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la c.

1.239. Indique cuál es relación existente entre la variación de entalpía ( $\Delta H$ ) y la variación de energía interna ( $\Delta U$ ) de la siguiente reacción:



- Son iguales
- $\Delta H = \Delta U - RT$
- $\Delta H = \Delta U - 2RT$
- $\Delta H = \Delta U + RT$
- $\Delta H = \Delta U + 2RT$

(O.Q.N. El Escorial 2012)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la relación entre  $\Delta U$  y  $\Delta H$  viene dada por la expresión:

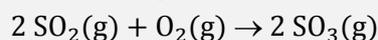
$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles gaseosos entre productos y reactivos = 2 - 0 = 2

En este caso se cumple que,  $\Delta H = \Delta U + 2RT$ .

La respuesta correcta es la e.

1.240. Uno de los pasos en la síntesis del ácido sulfúrico es la oxidación del dióxido de azufre:



Si la reacción ocurre a temperatura y presión constantes:

- El sistema realiza un trabajo sobre el entorno.
- El sistema no realiza trabajo.
- Se realiza un trabajo sobre el sistema.
- El sistema solo realiza trabajo si absorbe calor.
- El sistema solo realiza trabajo si la reacción es exotérmica.

(O.Q.N. El Escorial 2012)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

$W$  representa el trabajo realizado por el sistema y se calcula mediante la expresión:

$$W = -p\Delta V$$

Como  $\Delta V < 0$  (se pasa de 3 a 2 moles de gas), **el trabajo se realiza contra el sistema** que se comprime y  $W > 0$ , ya que corresponde a una energía que entra el sistema.

La respuesta correcta es la **c**.

1.241. Un gas se calienta a volumen constante. Señale la afirmación correcta para este proceso:

- a) La variación de entalpía del proceso es igual al calor absorbido por el gas.
- b) La variación de energía interna es igual al trabajo realizado en el proceso.
- c) La energía interna aumenta.
- d) El gas realiza un trabajo a costa del calor que absorbe.
- e) La temperatura del proceso permanece constante.

(O.Q.N. El Escorial 2012) (O.Q.L. Madrid 2013)

a-b-d) Falso. La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

En los procesos en que intervienen solo sólidos o líquidos puros (fases condensadas),  $\Delta V = 0$ , por lo tanto, el término  $p\Delta V$  se anula y  $\Delta H = \Delta U$ .

c) **Verdadero**. La variación de energía interna ( $\Delta U$ ) en un proceso a volumen constante coincide con el calor absorbido por el sistema en esas condiciones, y como  $Q > 0$ , entonces  $\Delta U > 0$ .

e) Falso. Al absorber calor las moléculas del gas se agitan de forma más desordenada con lo que aumenta su temperatura.

La respuesta correcta es la **c**.

1.242. La energía interna de un sistema aumenta en 500 J cuando absorbe 700 J en forma de calor:

- a) El sistema no realiza trabajo.
- b) El sistema realiza 200 J de trabajo.
- c) Se realizan 200 J de trabajo sobre el sistema.
- d) El sistema realiza 1200 J de trabajo.
- e) Se realizan 1200 J de trabajo sobre el sistema.

(O.Q.N. El Escorial 2012)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

- Si el sistema modifica su energía interna es que entra o sale energía de él en forma de calor o trabajo.

El sistema gana energía  $\rightarrow \Delta U > 0$

El sistema pierde energía  $\rightarrow \Delta U < 0$

- $Q$  representa el calor intercambiado por el sistema con el entorno.

Calor absorbido por el sistema  $\rightarrow Q > 0$

Calor desprendido por el sistema  $\rightarrow Q < 0$

- $W$  representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Trabajo realizado por el sistema  $\rightarrow W < 0$  (energía que abandona el sistema)

Trabajo realizado contra el sistema  $\rightarrow W > 0$  (energía que entra al sistema)

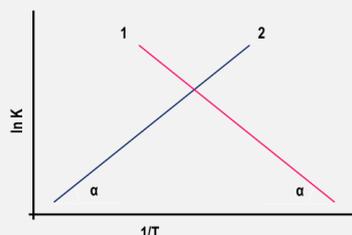
El valor del trabajo es:

$$500 \text{ J} = 700 \text{ J} + W \quad \rightarrow \quad W = -200 \text{ J}$$

De acuerdo con el valor obtenido, **el sistema realiza un trabajo de 200 J.**

La respuesta correcta es la **b.**

1.243. En el siguiente gráfico se representa el logaritmo neperiano de la constante de equilibrio frente a  $1/T$ . ¿Qué se puede deducir respecto de los valores de  $\Delta H^\circ$  de las reacciones correspondientes?



- Esta gráfica no proporciona información sobre las entalpías de reacción.
- $\Delta H^\circ$  de 1 es menor que  $\Delta H^\circ$  de 2 (en valor absoluto).
- $\Delta H^\circ$  de 1 es mayor que  $\Delta H^\circ$  de 2 (en valor absoluto).
- $\Delta H^\circ$  de 1 es positiva y  $\Delta H^\circ$  de 2 es negativa.
- $\Delta H^\circ$  de 1 es negativa y  $\Delta H^\circ$  de 2 es positiva.

(O.Q.N. El Escorial 2012)

La ecuación de van't Hoff relaciona la constante de equilibrio de una reacción con la temperatura:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

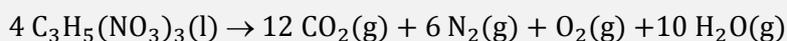
Como se puede observar en la gráfica, la **pendiente** de ambas rectas es igual  $-\Delta H/R$ .

De la gráfica dada se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ambas rectas tienen el mismo valor de la pendiente en valor absoluto ( $\text{tg } \alpha$ )
- la recta correspondiente a la reacción 1 tiene pendiente negativa, por lo que  $\Delta_1 H^\circ > 0$
- la recta correspondiente a la reacción 2 tiene pendiente positiva, por lo que  $\Delta_2 H^\circ < 0$

La respuesta correcta es la **d.**

1.244. La nitroglicerina es un compuesto líquido altamente explosivo a temperatura ambiente:



por lo que es muy sensible a cualquier movimiento. Por lo general se transporta en cajas acolchadas a baja temperatura.

De acuerdo con lo anterior se puede afirmar que:

- El transporte se hace a baja temperatura para ahorrar energía.
- La entropía de los productos es mayor que la de los reactivos.
- La entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.
- Una atmósfera de oxígeno es fundamental para que se produzca la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2012)

a) Falso. El descenso de la temperatura dificulta la vaporización de la nitroglicerina y con ello su explosión.

b) **Verdadero.** El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ_{\text{gas}} > S^\circ_{\text{líquido}} > S^\circ_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

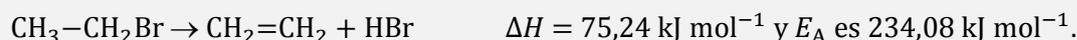
Todos los productos son gaseosos, y además, el número de moles de productos es muy superior al de reactivos, por lo tanto,  $\Delta S^\circ > 0$ .

c) Falso. Se trata de un proceso exotérmico,  $\Delta H^\circ < 0$ , por tanto, la entalpía de los productos es inferior a la de los reactivos.

d) Falso. Como se observa en la ecuación química, se trata de una explosión no de una combustión, por lo que no se requiere oxígeno.

La respuesta correcta es la **b**.

1.245. Para la reacción:



Con estos datos, se puede decir que:

- Se trata de una reacción exotérmica.
- Se trata de una reacción endotérmica.
- Se trata de una reacción de orden 1.
- La energía de activación de la reacción inversa es  $158,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(O.Q.L. Murcia 2012)

a) Falso. Se trata de un proceso endotérmico ya que  $\Delta H > 0$ .

b) Falso. Se trata de una propuesta absurda.

c) Falso. No se dispone de datos cinéticos para poder determinar la ecuación de velocidad.

d) **Verdadero**. Como se observa en el diagrama de energía, la entalpía de la reacción se obtiene a partir de la diferencia entre ambas energías de activación, directa e inversa:

$$\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})}$$

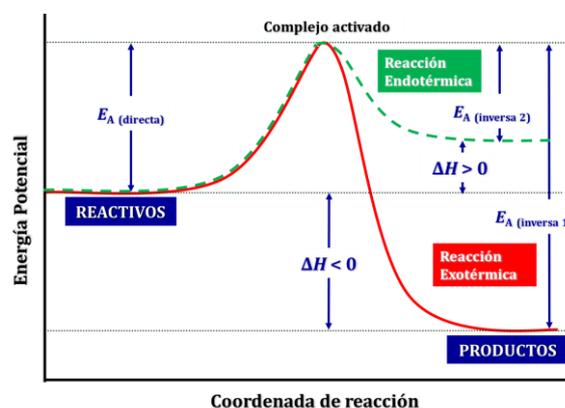
En este caso:

$$75,24 \text{ kJ} = 234,08 \text{ kJ} - E_{A(\text{inversa})}$$

$$E_{A(\text{inversa})} = 158,8 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2010).

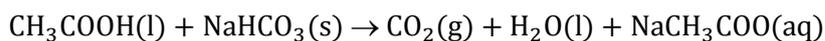


1.246. Un experimento espectacular para niños (y también mayores) es la construcción de un "volcán" casero. La "lava" de este volcán se consigue con el gas desprendido de la reacción entre el bicarbonato de sodio y el vinagre en presencia de algunos aditivos (pintura, detergente lavavajillas, etc.) para dar el aspecto que más nos guste. Se puede afirmar sin tener más información que:

- Este es un proceso exotérmico.
- En este proceso  $\Delta G$  es negativo.
- No se tienen datos para conocer el signo de  $\Delta G$ .
- Este volcán es muy aburrido.

(O.Q.L. Murcia 2012)

a) Falso. Se trata de una reacción de neutralización cuya ecuación química ajustada es:



en la que no se observa desprendimiento apreciable de calor, no obstante, a variación de entalpía de la misma es,  $\Delta H > 0$ , por lo que se trata de un proceso endotérmico. Se puede confirmar consultando las entalpías en la bibliografía.

b) **Verdadero**. Se trata de un proceso espontáneo en que se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$ .

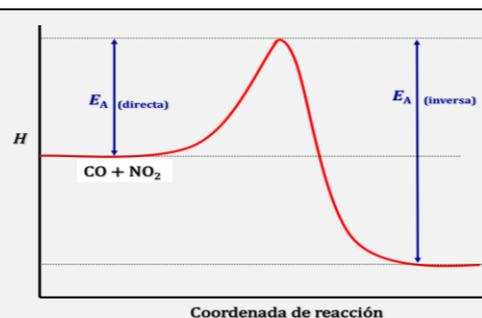
c) Falso. Según se ha justificado en el apartado anterior.

d) Falso. La propuesta es absurda, el proceso es divertido.

La respuesta correcta es la **b**.

1.247. La entalpía de una reacción química, cuyo diagrama entálpico se presenta en la figura, es de  $-226 \text{ kJ}$  y la energía de activación de la reacción inversa es  $360 \text{ kJ}$ . Se puede afirmar que la energía de activación de la reacción directa es:

- a)  $-586 \text{ kJ}$
- b)  $-134 \text{ kJ}$
- c)  $+134 \text{ kJ}$
- d)  $+586 \text{ kJ}$



(O.Q.L. Asturias 2012)

Como se observa en el diagrama de energía, la entalpía de la reacción se obtiene a partir de la diferencia entre ambas energías de activación, directa e inversa:

$$\Delta H = E_{\text{A (directa)}} - E_{\text{A (inversa)}}$$

En este caso:

$$-226 \text{ kJ} = E_{\text{A (directa)}} - 360 \text{ kJ} \quad \rightarrow \quad E_{\text{A (directa)}} = 134 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.248. Al hacer una reacción a volumen constante, se desprendieron  $100 \text{ kJ}$ . Si la misma reacción se realiza a presión constante se desprenden  $90 \text{ kJ}$ . El trabajo desarrollado en esta reacción será de:

- a)  $-10 \text{ kJ}$
- b)  $-90 \text{ kJ}$
- c)  $+10 \text{ kJ}$
- d)  $+90 \text{ kJ}$

(O.Q.L. Asturias 2012)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

▪ Si el proceso se realiza a  $V$  cte.  $\rightarrow \Delta U = Q_V$

▪ Si el proceso se realiza a  $p$  cte.  $\rightarrow \Delta H = Q_p$

La ecuación anterior queda de la forma:

$$Q_V = Q_p + W$$

El trabajo asociado al proceso es:

$$-100 \text{ kJ} = -90 \text{ kJ} + W \quad \rightarrow \quad W = -10 \text{ kJ}$$

El signo negativo del trabajo quiere decir que el sistema que realiza un trabajo sobre el entorno.

La respuesta correcta es la **a**.

1.249. Indique cuáles de las siguientes sustancias tienen una entalpía estándar de formación igual a cero:

- |                       |                        |                        |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 1) I <sub>2</sub> (g) | 4) C(diamante)         | 7) CH <sub>4</sub> (g) |
| 2) O <sub>3</sub> (g) | 5) H <sub>2</sub> S(g) | 8) Br <sub>2</sub> (l) |
| 3) C(grafito)         | 6) I <sub>2</sub> (s)  | 9) I(g)                |

- a) 3, 6, 8  
 b) 3, 5, 9  
 a) 3, 5, 6, 8  
 a) 1, 2, 5, 7, 9

(O.Q.L. Asturias 2012)

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. De las especies propuestas, las únicas que son elementos en su forma más estable en condiciones estándar son:

- 3) C(grafito)    6) I<sub>2</sub>(s)    8) Br<sub>2</sub>(l)

La respuesta correcta es la **a**.

1.250. Una reacción es endotérmica con una  $\Delta H = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Si la entalpía de activación de la reacción directa es  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ¿cuál es la entalpía de activación de la reacción inversa?

- a)  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 b)  $40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 c)  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 d)  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Asturias 2012)

Como se observa en el diagrama de energía, la entalpía de la reacción se obtiene a partir de la diferencia entre ambas energías de activación, directa e inversa:

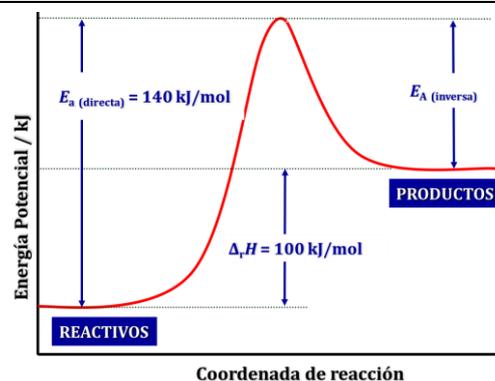
$$\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})}$$

En este caso:

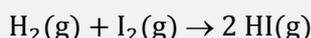
$$100 \text{ kJ} = 140 \text{ kJ} - E_{A(\text{inversa})}$$

$$E_{A(\text{inversa})} = 40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.



1.251. A partir de las energías de enlace I-I:  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$ , H-H:  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$  y H-I:  $279 \text{ kJ mol}^{-1}$  y teniendo en cuenta el proceso:



se puede decir que la obtención del yoduro de hidrógeno es:

- a) Endotérmico y con variación de entropía positiva.  
 b) Endotérmico y con variación de entropía negativa.  
 c) Exotérmico y con variación de entropía positiva.  
 d) Exotérmico y con variación de entropía negativa.

(O.Q.L. Asturias 2012)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces I-I y 1 mol de enlaces H-H, mientras que se forman 2 moles de enlaces I-H.

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E_{\text{I-I}} + E_{\text{H-H}}] - [2 E_{\text{H-I}}] = \\ &= \left(1 \text{ mol I-I} \cdot \frac{151 \text{ kJ}}{\text{mol I-I}}\right) + \left(1 \text{ mol H-H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}}\right) - \left(2 \text{ mol H-I} \cdot \frac{279 \text{ kJ}}{\text{mol H-I}}\right) = 29,0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como la variación de entalpía,  $\Delta H^\circ > 0$ , se trata de **proceso endotérmico**.

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

Para esta reacción se tiene que la variación de entropía,  $\Delta S^\circ > 0$ , ya que aunque hay los mismos moles de gas en reactivos que en productos, la sustancia HI posee más entropía por tratarse de un compuesto.

La respuesta correcta es la **a**.

1.252. Estudiando el siguiente diagrama para el proceso:

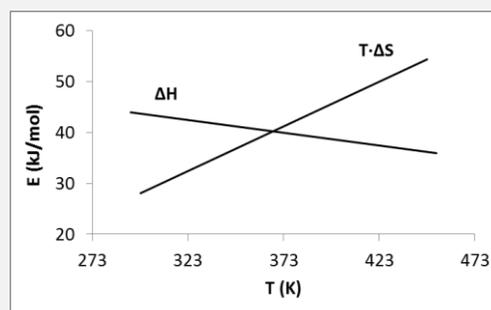


se sacaron las siguientes conclusiones:

- (1)  $\Delta G$  es positiva por debajo de 373 K.
- (2) Por debajo de 373 K, Zn(g) es más estable que Zn(l).
- (3) A 373 K se alcanza el equilibrio.
- (4)  $\Delta G$  es positiva por encima de 373 K.

¿Cuáles son ciertas?

- a) Todas
- b) (1) y (3)
- c) (1) y (4)
- d) (2) y (3)



(O.Q.L. Asturias 2012)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G = 0 \text{ proceso en equilibrio} \\ \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como se observa en la gráfica:

- **373 K** el valor de  $\Delta H$  coincide con el de  $T\Delta S$ , por tanto,  $\Delta G = 0$  y el sistema se encuentra en **equilibrio**.
- **323 K**  $\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 42,5 \text{ kJ} \\ T\Delta S = 32,5 \text{ kJ} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta G = 10,0 \text{ kJ}$
- **423 K**  $\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 37,5 \text{ kJ} \\ T\Delta S = 50,0 \text{ kJ} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta G = -12,5 \text{ kJ}$

Las propuestas (1) y (3) son verdaderas, y la (2) y (4) son falsas.

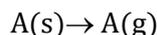
La respuesta correcta es la **b**.

1.253. Para la sublimación de un componente a temperatura constante, ¿cuál de las siguientes respuestas es la correcta?

- a)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H < 0$
- b)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H > 0$
- c)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H > 0$
- d)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H < 0$

(O.Q.L. La Rioja 2012)

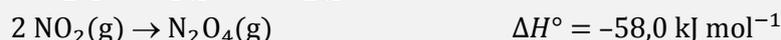
La ecuación correspondiente al proceso de sublimación de la sustancia A(s) es:



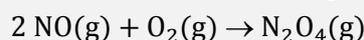
- Se trata de un proceso endotérmico,  $\Delta H > 0$ , ya que hay que comunicar calor para romper los enlaces intermoleculares.
- Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden,  $\Delta S > 0$ , ya que se pasa de estado sólido, más ordenado, a un estado gaseoso en el que existe más desorden.

La respuesta correcta es la c.

1.254. Utilice la siguiente información termodinámica:



para calcular, en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ$  para la reacción:



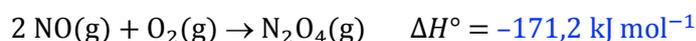
- a) -171,2
- b) -114,6
- c) 114,6
- d) 171,2

(O.Q.L. La Rioja 2012)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones propuestas se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la a.

1.255. En una caldera se desea producir vapor de agua a 120 °C. Controlando la cantidad de vapor que se acumula dentro de la caldera el calentamiento tiene lugar a presión constante. En consecuencia, en el proceso de ebullición:

- a) La temperatura aumenta, pero la presión no varía.
- b) La temperatura no varía, pero la presión aumenta.
- c) La temperatura y la presión aumentan.
- d) La temperatura y la presión disminuyen.
- e) La temperatura y la presión no varían.

(O.Q.L. País Vasco 2012) (O.Q.L. País Vasco 2014) (O.Q.L. País Vasco 2015)

Se trata de producir el cambio de estado:



en el interior de un recipiente de volumen constante provisto de una válvula que permite la salida del vapor de agua a 120 °C de forma que **se mantienen constantes la presión y la temperatura**.

La respuesta correcta es la **e**.

(En 2012 se cambia la caldera por una olla a presión y en 2015 se especifica la temperatura).

1.256. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones correspondientes a un proceso que tiene lugar con absorción de energía y aumento del desorden termodinámico.

- El proceso es siempre espontáneo.
- El proceso nunca es espontáneo.
- El proceso es espontáneo a bajas temperaturas.
- El proceso es espontáneo a altas temperaturas.

(O.Q.L. Valencia 2012)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

Cuando la **temperatura es lo suficientemente alta**, se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción **es espontánea**.

La respuesta correcta es la **d**.

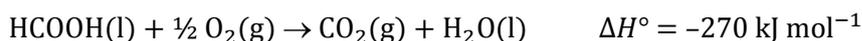
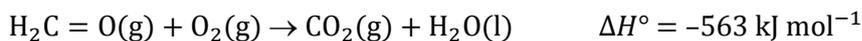
1.257. Las entalpías estándar de combustión del formaldehído (metanal),  $\text{H}_2\text{C} = \text{O(g)}$  y del ácido fórmico (metanoico),  $\text{HCOOH(l)}$ , son  $-563$  y  $-270$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. ¿Cuál es la entalpía estándar, en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , para la siguiente reacción?



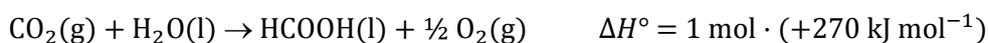
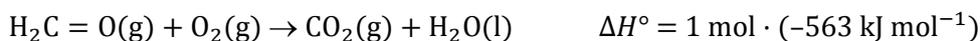
- 833
- 293
- +293
- +833

(O.Q.L. Galicia 2012) (O.Q.L. Madrid 2012)

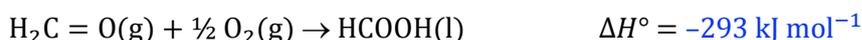
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos proporcionados son:



De acuerdo con la ley de Hess (1840) estas ecuaciones se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

1.258. Las reacciones espontáneas siempre:

- a) Son completas.
- b) Son rápidas.
- c) Intervienen cambios de fase.
- d) Liberan energía y/o favorecen un aumento de la entropía del sistema.

(O.Q.L. Galicia 2012)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Para que su valor sea siempre negativo (reacción espontánea) es preciso que se cumpla que:

- $\Delta H < 0$  (libere energía)
- $\Delta S > 0$  (aumente el desorden)

Otra posibilidad para que una reacción sea espontánea es que:

- $\Delta H > 0$  (absorba energía)
- $\Delta S > 0$  (aumente el desorden)

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

La respuesta correcta es la **d**.

1.259. ¿Cuál de los siguientes procesos físicos o químicos puede considerarse como un proceso endotérmico?

- a) Evaporación del agua.
- b) Combustión de la gasolina.
- c) Disolución del ácido sulfúrico en agua.
- d) Congelación del etanol.
- e) Todos los procesos anteriores son endotérmicos.

(O.Q.N. Alicante 2013) (O.Q.L. Galicia 2015) (O.Q.L. Valencia 2015)

a) **Verdadero**. Se trata de un **proceso endotérmico** ya que **para vaporizar el agua se absorbe calor** para romper los enlaces de hidrógeno existentes entre las moléculas de agua líquida.

b) Falso. Los procesos de combustión son altamente exotérmicos.

c-d) Falso. Ambos procesos son exotérmicos ya que se forman enlaces intermoleculares por lo que se desprende calor.

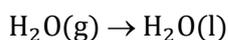
La respuesta correcta es la **a**.

1.260. Sabiendo que  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la entalpía de condensación de agua es:

- a)  $-44 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-527,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $+44 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $+527,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $-44 \text{ kJ}$

(O.Q.N. Alicante 2013)

La ecuación correspondiente a la condensación del agua es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l}) \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g}) \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})}\right) = -44,0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.261. De las siguientes reacciones, una es espontánea solo a bajas temperaturas:

- |  |   |
|--|---|
| a) $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$   | $\Delta_r H^\circ = +62,24 \text{ kJ}$            |
| b) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ | $\Delta_r H^\circ = -225,5 \text{ kJ mol}^{-1}$   |
| c) $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$                                | $\Delta_r H^\circ = -1 648,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| d) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3(\text{l})$   | $\Delta_r H^\circ = +230,0 \text{ kJ mol}^{-1}$   |
| e) Ninguna de ellas.   |   |

(O.Q.N. Alicante 2013) (O.Q.L. Valencia 2013) (O.Q.L. Madrid 2016)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Para que una reacción sea espontánea solo a bajas temperaturas es preciso que:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , (disminuye el desorden)

entonces se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

La única reacción que cumple esa condición es la del apartado c):



ya que corresponde a un proceso exotérmico en el que disminuye el desorden, se pasa de 3 moles de gas en los reactivos a ninguno en los productos.

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Valencia 2011).

1.262. Para la combustión del alcohol etílico que se representa en la siguiente ecuación:



¿cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?

- I. La reacción es exotérmica.
- II. La variación de entalpía podría ser diferente si se formara agua gas.
- III. No es una reacción de oxidación-reducción.
- IV. Los productos de la reacción ocupan más volumen que los reactivos.

- a) I, II
- b) I, II, III
- c) I, III, IV
- d) III, IV
- e) I

(O.Q.N. Alicante 2013)

I. **Verdadero.** La reacción es exotérmica ya que  $\Delta H^\circ < 0$ .

II. **Verdadero.** La entalpía de la reacción sería menor si se formara agua gas, ya que no se tendría el calor desprendido en la condensación de la misma.

III. Falso. La combustión es una oxidación llevada a su grado máximo.

IV. Falso. Hay más moles de gas en los reactivos que en los productos.

La respuesta correcta es la **a**.

1.263. A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcule la entalpía de formación estándar del  $\text{CuO}(\text{s})$ .

- a)  $-166 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-299 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $+299 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $+155 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $-155 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Alicante 2013)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones propuestas se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **e**.

1.264. ¿Cuál de estas especies tiene  $\Delta_f H^\circ = 0$ ?

- a)  $\text{O}^{2-}$
- b)  $\text{OH}^-$
- c)  $\text{O}_2$
- d)  $\text{O}_2^{2-}$

(O.Q.L. Castilla y León 2013)

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

De las especies propuestas, la única que es un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es  $\text{O}_2$ .

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2000).

1.265. El valor de la variación de entropía estándar de una reacción es:

- a)  $\Delta S^\circ = 60,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- b)  $\Delta S^\circ = 60,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $\Delta S^\circ = 60,4 \text{ J}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}$
- d)  $\Delta S^\circ = 60,4 \text{ kJ mol}$

(O.Q.L. Castilla y León 2013)

La expresión que define la entropía de un proceso es:

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

El valor adecuado para la entropía es:

$$\Delta S^\circ = 60,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.266. La energía interna se determina a partir de:

- El calor que se desprende cuando una reacción transcurre en un recipiente cerrado.
- El calor que se absorbe cuando una reacción transcurre en un recipiente cerrado.
- El calor que se absorbe o se desprende cuando una reacción transcurre en un recipiente cerrado.
- La transferencia de calor si la reacción tiene lugar en un recipiente abierto a presión atmosférica.

(O.Q.L. Castilla y León 2013)

La energía interna de un proceso se mide en una bomba calorimétrica o calorímetro de bomba, que es un recipiente cerrado en el que se quema una sustancia por lo que **el calor que se desprende en el proceso se mide a volumen constante,  $\Delta U = Q_V$** .

La respuesta correcta es la **a**.

1.267. En la figura se representa  $\Delta G = f(T)$  para los procesos A, B, C y D. Señala la respuesta correcta:

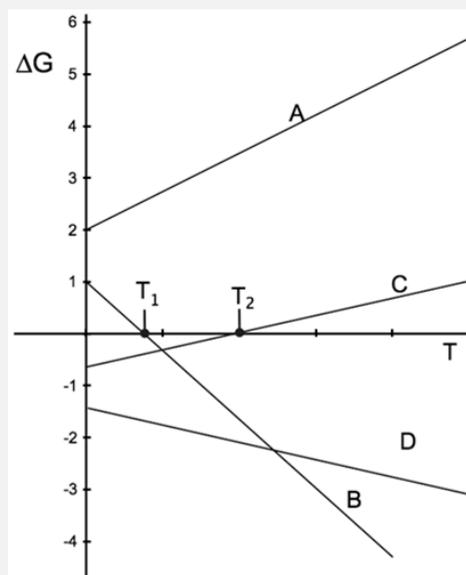
- A es una reacción que es espontánea a cualquier temperatura.
- B es una reacción espontánea para  $T < T_1$ .
- C es una reacción espontánea para  $T > T_2$ .
- D es una reacción que nunca es espontánea.
- B es una reacción espontánea para  $T > T_1$ .

(O.Q.L. Valencia 2013)

1.268. En la figura se representa  $\Delta G = f(T)$  para los procesos A, B, C y D. Señala la respuesta correcta:

- A es una reacción en la que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ .
- B es una reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ .
- C es una reacción en la que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ .
- D es una reacción en la que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ .
- B es una reacción en la que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ .

(O.Q.L. Valencia 2013)



La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ Para la primera propuesta:

a) Falso. Según se observa en la gráfica, para la reacción A el valor de  $\Delta G > 0$  a cualquier temperatura, por lo tanto, la reacción siempre es no espontánea.

b) Falso. Según se observa en la gráfica, para la reacción B el valor de  $\Delta G > 0$  para  $T < T_1$ , por lo tanto, la reacción a temperaturas menores que  $T_1$  es no espontánea.

c) Falso. Según se observa en la gráfica, para la reacción C el valor de  $\Delta G > 0$  para  $T > T_2$ , por lo tanto, la reacción a temperaturas mayores que  $T_2$  es no espontánea.

d) Falso. Según se observa en la gráfica, para la reacción D el valor de  $\Delta G < 0$  a cualquier temperatura, por lo tanto, la reacción siempre es espontánea.

e) **Verdadero**. Según se observa en la gráfica, para la reacción B el valor de  $\Delta G < 0$  para  $T > T_1$ , por lo tanto, esa reacción a temperaturas mayores que  $T_1$  es espontánea.

La respuesta correcta es la e.

▪ Para la segunda propuesta:

a) Falso. Según se observa en la gráfica, para la reacción A el valor de  $\Delta G > 0$  a cualquier temperatura, por lo tanto, la reacción siempre es no espontánea. Esto solo ocurre en las reacciones en las que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ .

b-e) Falso. Según se observa en la gráfica, para la reacción B el valor de  $\Delta G$  disminuye al aumentar la temperatura. Esto solo ocurre en las reacciones en las que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ .

c) **Verdadero**. Según se observa en la gráfica, para la reacción C el valor de  $\Delta G$  aumenta al aumentar la temperatura. Esto solo ocurre en las reacciones en las que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ .

d) Falso. Según se observa en la gráfica, para la reacción D el valor de  $\Delta G < 0$  a cualquier temperatura, por lo tanto, la reacción siempre es espontánea. Esto solo ocurre en las reacciones en las que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ .

La respuesta correcta es la c.

1.269. Al quemar 1,00 g de formaldehído (metanal) y 1,00 g de ácido fórmico (metanoico), se liberan, respectivamente, 18,8 kJ y 6,00 kJ. Se puede afirmar que la energía puesta en juego cuando 2,00 g de formaldehído se oxidan a ácido fórmico según:



- a) Se desprenden 19,2 kJ.  
 b) Se desprenden 12,8 kJ.  
 c) Se absorben 12,8 kJ.  
 d) Se desprenden 144 kJ.

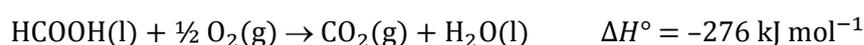
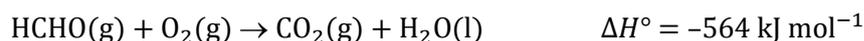
(O.Q.L. Asturias 2013)

Las entalpías de combustión de ambas sustancias son:

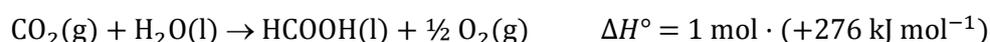
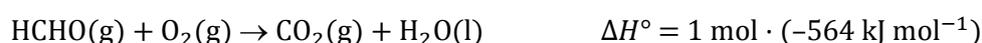
$$\Delta H^\circ = \frac{-18,8 \text{ kJ}}{1,00 \text{ g HCHO}} \cdot \frac{30,0 \text{ g HCHO}}{1 \text{ mol HCHO}} = -564 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = \frac{-6,00 \text{ kJ}}{1,00 \text{ g HCOOH}} \cdot \frac{46,0 \text{ g HCOOH}}{1 \text{ mol HCOOH}} = -276 \text{ kJ mol}^{-1}$$

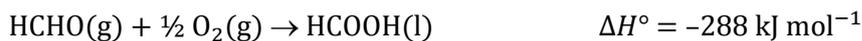
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos proporcionados son:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), estas ecuaciones se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



Relacionando masa con entalpía se obtiene:

$$2,00 \text{ g HCHO} \cdot \frac{1 \text{ mol HCHO}}{30,0 \text{ g HCHO}} \cdot \frac{-288 \text{ kJ}}{1 \text{ mol HCHO}} = -19,2 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **a**.

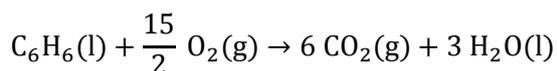
(Cuestión similar a la propuesta en Galicia 2012 y Madrid 2012).

1.270. La bomba calorimétrica se usa para determinar el poder calorífico de un combustible cuando se quema a volumen constante. Se queman 1,560 g de benceno (líquido) en una bomba calorimétrica y el calor desprendido a 25 °C es 65,32 kJ. Calcule, a dicha temperatura, el calor de combustión del benceno a presión constante (medido en kJ mol<sup>-1</sup>) si el agua originada en la combustión queda en estado líquido.

- a) +3 266
- b) -3 262
- c) -3 266
- d) -3 270

(O.Q.L. Asturias 2013)

La ecuación química correspondiente a la combustión del benceno es:



En una bomba calorimétrica se mide el calor intercambiado a volumen constante,  $\Delta U$ , y aquí se desea calcular la entalpía, el calor medido a presión constante. La relación entre ambas funciones termodinámicas viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

No obstante, hay que hacer constar que el término  $\Delta nRT$  (trabajo) es muy pequeño comparado con el término  $\Delta H$  (calor) motivo por el cual se suele considerar que  $\Delta H \approx \Delta U$ .

Relacionando la masa de sustancia con la entalpía se tiene:

$$\Delta H = \frac{-65,32 \text{ kJ}}{1,560 \text{ g C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{78,00 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = -3 266 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.271. Un proceso exotérmico que se produce acompañado de un aumento de entropía:

- a) Es siempre espontáneo.
- b) Nunca es espontáneo.
- c) Es espontáneo a temperaturas bajas.
- d) Es espontáneo a temperaturas altas.

(O.Q.L. Murcia 2013)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

Se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción siempre es espontánea.

La respuesta correcta es la a.

1.272. Considere dos metales, A y B, cada uno con una masa de 100 g y ambos a la temperatura de 20 °C. El calor específico de A ( $50 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) es mayor que el de B ( $25 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Si se aplica una potencia de calentamiento de  $50 \text{ J s}^{-1}$ , ¿cuál es el metal que tarda más tiempo en alcanzar la temperatura de 21 °C?

- a) El metal A.
- b) El metal B.
- c) Ambos tardan el mismo tiempo.
- d) No se dispone de información suficiente para responder a esta pregunta.

(O.Q.L. País Vasco 2013)

El calor intercambiado por una sustancia se calcula experimentalmente por medio de la siguiente expresión:

$$Q = m C \Delta T \rightarrow \begin{cases} m = \text{masa de la sustancia} \\ C = \text{calor específico de la sustancia} \\ \Delta T = \text{variación de temperatura} \end{cases}$$

La potencia calorífica suministrada,  $P$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$P = \frac{Q}{t}$$

Igualando el calor de ambas expresiones se obtiene:

$$P t = m C \Delta T$$

Se observa que el tiempo es directamente proporcional al calor específico de la sustancia, por lo tanto, la sustancia con mayor valor de esta magnitud, el metal A, es quien tarda más en calentarse.

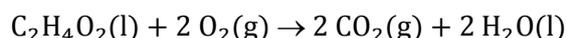
La respuesta correcta es la a.

1.273. Sabiendo que la entalpía de formación estándar del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son, respectivamente,  $-393,5$  y  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y que la entalpía de combustión del ácido acético (ácido etanoico) líquido es de  $-875,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (produciendo agua líquida), la entalpía de formación estándar de este último es:

- a)  $-483,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-196,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-123,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $+312,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La ecuación química correspondiente a la combustión del ácido acético es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$$

$$\left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \frac{-875,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4\text{O}_2}\right) = \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = -483,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $O_2(g)$ , ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Baleares 2005).

1.274. En un motor de combustión interna, un cilindro desplaza un volumen de 2,50 L bajo una presión de 1,40 kbar. El trabajo de expansión realizado por el cilindro en cada encendido es:

- a)  $3,5 \cdot 10^5$  kJ
- b) 350 kJ
- c)  $3,5 \cdot 10^{-3}$  kJ
- d)  $-3,5 \cdot 10^{-3}$  kJ
- e) -350 kJ

(Dato. 1 bar =  $10^5$  Pa)

(O.Q.N. Oviedo 2014)

El trabajo realizado por el sistema se calcula mediante la expresión:

$$W = -p\Delta V$$

El valor del trabajo realizado es:

$$W = -(1,40 \text{ kbar}) \cdot (2,50 \text{ L}) \cdot \frac{10^3 \text{ bar}}{1 \text{ kbar}} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -350 \text{ kJ}$$

El signo menos indica que el sistema pierde energía interna al realizar trabajo de expansión.

La respuesta correcta es la **e**.

1.275. Las reacciones siguientes son todas espontáneas a la misma presión y temperatura:

- 1)  $C_8H_{18}(l) + 25/2 O_2(g) \rightarrow 8 CO_2(g) + 9 H_2O(g)$
- 2)  $BaO(s) + CO_2(g) \rightarrow BaCO_3(s)$
- 3)  $FeS(s) + 2 H_3O^+(aq) + 4 H_2O(l) \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}(aq) + H_2S(g)$
- 4)  $HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

Indique las que son forzosamente exotérmicas.

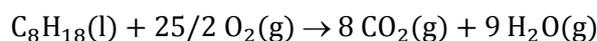
- a) Todas
- b) Solo 1 y 4
- c) Solo 1 y 3
- d) Solo 1, 2 y 4
- e) Solo 3 y 4

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo}$$

Reacción 1:

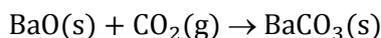


Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden,  $\Delta S > 0$ , ya que existen más moles de gas en los productos que en los reactivos.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G < 0 \\ -T\Delta S < 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta H < 0 \text{ (exotérmica)}$$

La combustión de un hidrocarburo, un proceso que es siempre exotérmico.

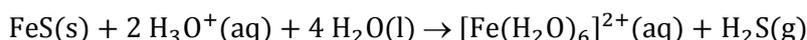
Reacción 2:



Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden,  $\Delta S < 0$ , ya que existen menos moles de gas en los productos que en los reactivos.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G < 0 \\ -T\Delta S > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta H < 0 \text{ (exotérmica, pero espontánea a baja temperatura)}$$

Reacción 3:



Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden,  $\Delta S < 0$ , ya que aunque existe un mol de gas en los productos hay siete de moles de sustancia en los reactivos. Consultando la bibliografía, la especie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$  debería tener, a temperatura ambiente,  $S^\circ > 500 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para que el proceso tuviera  $\Delta S > 0$ .

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G < 0 \\ -T\Delta S > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta H < 0 \text{ (exotérmica, pero espontánea a baja temperatura)}$$

Reacción 4:



Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden,  $\Delta S < 0$ , ya que existen menos moles de gas en los productos que en los reactivos.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G < 0 \\ -T\Delta S > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta H < 0 \text{ (exotérmica, pero espontánea a baja temperatura)}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.276. Para el sistema cerrado representado por la figura:



en el que las flechas indican los cambios del sistema durante el proceso y las longitudes de las flechas representan magnitudes relativas de  $Q$  y  $W$ , se puede afirmar que ( $U$  representa la energía interna del sistema):

- $\Delta U > 0$ .
- $\Delta U < 0$ .
- $\Delta U = 0$ .
- Es un proceso endotérmico.
- Es un proceso espontáneo.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

- En el proceso se realiza un trabajo contra el sistema  $\rightarrow W > 0$

- Se trata de un proceso exotérmico  $\rightarrow Q < 0$

Como se cumple que:

$$|W| > |Q| \rightarrow \Delta U > 0$$

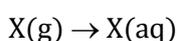
La respuesta correcta es la **a**.

1.277. Cuando un gas se disuelve en agua sin que se produzca una reacción química, en la mayoría de los casos, el proceso es:

- Endotérmico y disminuye la entropía.
- Endotérmico y aumenta la entropía.
- Exotérmico y disminuye la entropía.
- Exotérmico y no varía la entropía.
- No se puede estimar sin conocer los valores termodinámicos de la entalpía y entropía del gas y el líquido.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La ecuación termoquímica correspondiente al proceso de disolución de un gas X en agua es:



- En este proceso se forman enlaces intermoleculares entre las moléculas del gas y las de agua, por lo tanto, se trata de un proceso **exotérmico**,  $\Delta H^\circ < 0$ .
- En este proceso disminuye el desorden ya que se pasa de gas a disolución acuosa, por lo tanto, se trata de un proceso en el que **disminuye la entropía**,  $\Delta S^\circ < 0$ .

La respuesta correcta es la **c**.

1.278. Una determinada marca de cerveza tiene un contenido en etanol del 6,00 % en volumen. Si se bebe una jarra de cerveza de 250 mL, la masa de sudor que deberá evaporarse para eliminar la energía producida por la combustión del etanol es:

- 8,72 g
- 10,9 g
- 157 g
- 196 g
- 245 g

(Datos.  $\Delta_c H^\circ$ (combustión de etanol) =  $-1\,371\text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (vaporización de agua) =  $41,0\text{ kJ mol}^{-1}$ . Densidades ( $\text{g mL}^{-1}$ ): cerveza = 1,00; etanol = 0,800. Suponga que el sudor estuviese constituido solo por agua).

(O.Q.N. Oviedo 2014)

Teniendo en cuenta que el organismo se comporta como un calorímetro y aceptando que este es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{etanol}} + Q_{\text{agua}} = 0$$

donde:

$Q_{\text{etanol}}$  = calor cedido en la combustión del etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) contenido en la cerveza

$Q_{\text{agua}}$  = calor absorbido por el organismo para evaporar el sudor (agua)

Sustituyendo:

$$m_{\text{etanol}} \cdot \Delta_c H^\circ + m_{\text{agua}} \cdot \Delta_{\text{vap}} H^\circ = 0$$

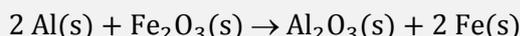
$$250 \text{ mL cerveza} \cdot \frac{6,00 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O}}{100 \text{ mL cerveza}} \cdot \frac{0,800 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}}{1 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46,0 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot \frac{-1371 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}} +$$

$$+ x \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{41,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0$$

Se obtiene,  $x = 157 \text{ g H}_2\text{O}$  (sudor).

La respuesta correcta es la c.

1.279. El aluminio es un reactivo eficaz para la reducción de ciertos óxidos metálicos, como en el caso de la reacción:



Atendiendo a los datos de la tabla adjunta:

Sustancia	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1 582
CuO(s)	-127
CaO(s)	-604
SiO <sub>2</sub> (s)	-956
ZnO(s)	-318

Indique los óxidos que podrían ser reducidos por el aluminio:

- a) Solo CuO y ZnO
- b) CuO, SiO<sub>2</sub> y ZnO
- c) CaO, SiO<sub>2</sub> y ZnO
- d) CaO, CuO y ZnO
- e) CaO, SiO<sub>2</sub> y CuO

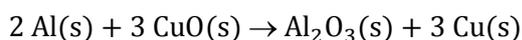
(O.Q.N. Oviedo 2014)

El valor de la energía de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si este es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$ , y si es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

Aplicando el concepto de energía de Gibbs de reacción a las reacciones propuestas:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Reducción del CuO:



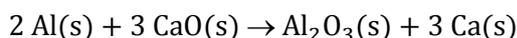
Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{CuO}) =$$

$$= \left( 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-1582 \text{ kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right) - \left( 3 \text{ mol CuO} \cdot \frac{-127,0 \text{ kJ}}{\text{mol CuO}} \right) = -1201 \text{ kJ}$$

Se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  por lo que se trata de un **proceso espontáneo**.

▪ Reducción del CaO:



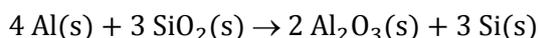
Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{CaO}) =$$

$$= \left( 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-1582 \text{ kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right) - \left( 3 \text{ mol CaO} \cdot \frac{-604 \text{ kJ}}{\text{mol CaO}} \right) = +230 \text{ kJ}$$

Se cumple que  $\Delta G^\circ > 0$  por lo que se trata de un proceso no espontáneo.

▪ Reducción del  $\text{SiO}_2$ :



Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2 \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{SiO}_2) = \\ &= \left( 2 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-1582 \text{ kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right) - \left( 3 \text{ mol SiO}_2 \cdot \frac{-956 \text{ kJ}}{\text{mol SiO}_2} \right) = +296 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Se cumple que  $\Delta G^\circ > 0$  por lo que se trata de un proceso no espontáneo.

▪ Reducción del  $\text{ZnO}$ :



Sustituyendo:

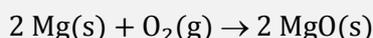
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-1582 \text{ kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right) - \left( 3 \text{ mol ZnO} \cdot \frac{-318 \text{ kJ}}{\text{mol ZnO}} \right) = -628 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  por lo que se trata de un **proceso espontáneo**.

En ninguno de los procesos estudiados se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f G^\circ$  de los metales que aparecen, ya que, por convenio estos valores son nulos.

La respuesta correcta es la **a**.

1.280. La reacción química:



A 298 K y 1 atm, es exotérmica y la variación de entropía de este proceso es  $\Delta_r S^\circ = -217 \text{ J K}^{-1}$ . De ella se puede decir que:

- No es espontánea al aumentar el orden en el sistema.
- Solo es espontánea si el calor a presión constante desprendido en este proceso es mayor que 64,7 kJ.
- Es espontánea ya que  $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$ .
- No es espontánea ya que  $\Delta S_{\text{total}} > 0$ .
- Será siempre espontánea a cualquier temperatura.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden

Cuando la temperatura es 298 K, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea:

$$T\Delta S^\circ = (298 \text{ K}) \cdot (-217 \text{ J mol}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -64,7 \text{ kJ}$$

El proceso será **espontáneo** siempre que se cumpla que el calor desprendido  $|\Delta H| > 64,7 \text{ kJ}$ .

La respuesta correcta es la **b**.

1.281. Indique cuál de los siguientes procesos es endotérmico:

- a) La explosión al mezclar agua y cesio.
- b) El enfriamiento producido al evaporarse unas gotas de éter etílico en la palma de una mano.
- c) La combustión del propano con oxígeno.
- d) El aumento de temperatura al mezclar disoluciones acuosas de NaOH y HCl.

(O.Q.L. Murcia 2014)

a) Falso. Una explosión está asociada a un proceso muy exotérmico.

b) **Verdadero**. Se trata de un proceso endotérmico ya que para vaporizar el éter etílico se absorbe calor que se emplea en romper los enlaces intermoleculares existentes entre las moléculas de esta sustancia.

c) Falso. Los procesos de combustión son altamente exotérmicos.

d) Falso. Las reacciones de neutralización son procesos exotérmicos.

La respuesta correcta es la **b**.

1.282. ¿Cuál de las siguientes especies químicas posee  $\Delta_f H^\circ = 0$ ?

- a) He(g)
- b) H(g)
- c) O(g)
- d) H<sub>2</sub>O(l)

(O.Q.L. Murcia 2014)

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

De las especies propuestas, la única que es un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es **He(g)**.

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2000).

1.283. ¿Qué proceso requiere mayor cantidad de energía, fundir un gramo de hielo a 0 °C o hacer hervir un gramo de agua líquida a 100 °C?

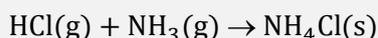
- a) Fundir un gramo de hielo a 0 °C.
- b) Hacer hervir un gramo de agua líquida a 100 °C.
- c) Igual.
- d) Depende de la presión.

(O.Q.L. Baleares 2014)

Cada molécula de agua presenta cuatro enlaces intermoleculares del tipo enlace de hidrógeno que es preciso romper para cambiar el estado de agregación de esta sustancia. Sin embargo, la agitación térmica de estas moléculas es mucho mayor a 100 °C que a 0 °C, por este motivo, el calor molar latente de vaporización del agua ( $\Delta_{\text{vap}}H = 2\,257 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) es **mucho** mayor que el calor molar latente de fusión del hielo ( $\Delta_{\text{fus}}H = 334 \text{ kJ kg}^{-1}$ ), por lo que **la vaporización del agua** requiere más calor que la fusión del hielo.

La respuesta correcta es la **b**.

1.284. Teniendo en cuenta que la reacción siguiente se lleva a cabo de forma espontánea a temperatura ambiente:



Indique cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:

- a) La reacción es endotérmica.
- b) La reacción es muy lenta a temperatura ambiente.
- c) La reacción es exotérmica.
- d) El enunciado es falso ya que, a cualquier temperatura, la reacción no es espontánea.

(O.Q.L. Valencia 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo}$$

Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden,  $\Delta S < 0$ , ya que existen menos moles de gas en los productos que en los reactivos, por lo tanto, para que el reacción sea espontánea es necesario que  $\Delta H < 0$  (exotérmica). No obstante, esta predicción solo se cumple a bajas temperaturas.

La respuesta correcta es la c.

1.285. Para la reacción:



A 25 °C la variación de energía interna para este proceso es igual a:

- a) -95,22 kJ
- b) +86,1 kJ
- c) -80,34 kJ
- d) +80,34 kJ

(Dato.  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Valencia 2014)

La expresión que permite calcular la variación de energía interna es:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

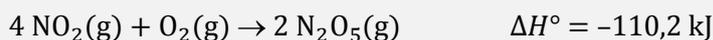
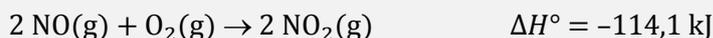
donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles gaseosos entre productos y reactivos =  $0 - 3 = -3$

El valor de la variación de energía interna a 25 °C es:

$$\Delta U^\circ = (-87,8 \text{ kJ}) - [(-3 \text{ mol}) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -80,4 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la c.

1.286. Calcule la entalpía de formación del pentaóxido de dinitrógeno a partir de los siguientes datos:



Sabiendo que la entalpía de formación estándar del monóxido de nitrógeno (NO) es  $+90,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

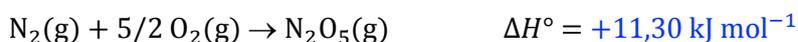
- a) +11,30 kJ
- b) -11,30 kJ
- c) +239,5 kJ
- d) -43,8 kJ
- e) +22,60 kJ

(O.Q.L. Madrid 2014)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones propuestas se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

1.287. Para la siguiente reacción llevada a cabo a 25 °C, la variación de entalpía es menor que cero y la de entropía es mayor que cero.

- Para que la reacción sea espontánea es necesario aumentar la temperatura.
- La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- Para que la reacción sea espontánea es necesario disminuir la temperatura.
- La reacción no es espontánea en ningún caso.

(O.Q.L. Castilla y León 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

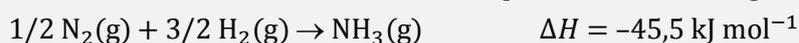
Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

Se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ , y **la reacción es espontánea a cualquier temperatura**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.288. Señale la afirmación correcta sobre la espontaneidad de la siguiente reacción química:



- Siempre es espontánea.
- Nunca es espontánea.
- Se favorece la espontaneidad a altas temperaturas.
- Se favorece la espontaneidad a bajas temperaturas.

(O.Q.L. Asturias 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

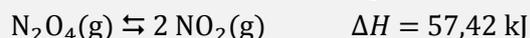
Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la **temperatura es lo suficientemente baja**, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción **es espontánea**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.289. Se introducen en un recipiente de 1 L de capacidad 0,500 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ , se cierra y se deja que, a temperatura ambiente, alcance el equilibrio:



Si en el equilibrio el  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  está disociado en un 5,00 %, la cantidad de energía puesta en juego en el proceso es:

- a) Se desprenden 28,6 kJ.
- b) Se necesitan absorber 28,6 kJ.
- c) Se necesita suministrarle 27,2 kJ.
- d) Se necesita aportarle 1,43 kJ.

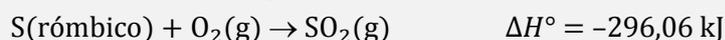
(O.Q.L. Asturias 2014)

Se trata de un proceso endotérmico en el que el calor absorbido al disociar esa cantidad de sustancia es:

$$0,500 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{5,00 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \text{ (disociado)}}{100 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \text{ (inicial)}} \cdot \frac{57,42 \text{ kJ}}{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4} = 1,43 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.290. Considerando los siguientes datos:

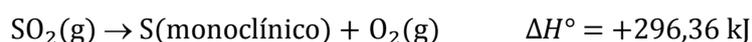
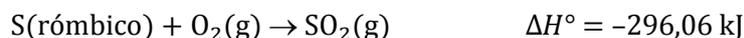


El cambio de entalpía para la transformación:  $\text{S(rómbico)} \rightarrow \text{S(monoclínico)}$  es:

- a) -592,42 kJ
- b) -0,3 kJ
- c) 0 kJ
- d) +0,3 kJ

(O.Q.L. Asturias 2014)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castilla y León 2008).

1.291. La cristalización del acetato de sodio, a partir de una disolución sobresaturada, ocurre espontáneamente y es la base de los dispositivos conocidos como "Magic Heat" usados para calentar bebidas. Respecto a las variaciones de entropía y entalpía en el proceso, se puede decir:

- a)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H > 0$ .
- b)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H < 0$ .
- c)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H > 0$ .
- d)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H < 0$ .

(O.Q.L. Asturias 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Como se trata de un proceso espontáneo,  $\Delta G < 0$ . Además, se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de una disolución acuosa a un sólido cristalino.

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

La respuesta correcta es la **b**.

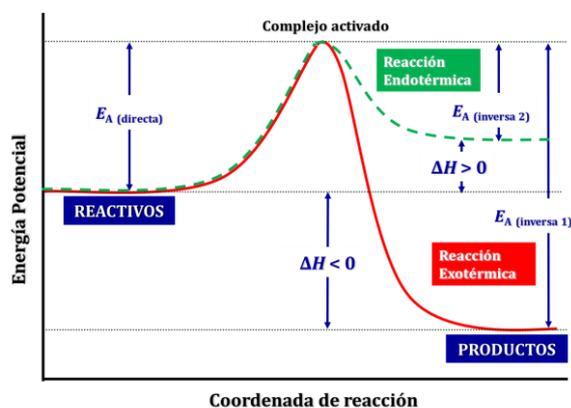
1.292. Para una reacción endotérmica que se realiza en una sola etapa se ha determinado que el calor de reacción vale 55 kJ. ¿Cuáles de los siguientes valores de energía de activación se pueden descartar con seguridad?

Experiencia	$E_A$ (reacción directa) (kJ)	$E_A$ (reacción inversa) (kJ)
1	15	70
2	45	10
3	60	5
4	75	20
5	85	25

- a) 1  
 b) 2 y 5  
 c) 1, 2 y 5  
 d) 2, 3, 4 y 5

(O.Q.L. Asturias 2014)

Como se observa en el siguiente diagrama de energía:



la entalpía de la reacción se obtiene a partir de la diferencia entre ambas energías de activación, directa e inversa:

$$\Delta H = E_A (\text{directa}) - E_A (\text{inversa})$$

Experiencia 1:

$$\Delta H = 15 \text{ kJ} - 70 \text{ kJ} = -55 \text{ kJ}$$

Experiencia 3:

$$\Delta H = 60 \text{ kJ} - 5 \text{ kJ} = 55 \text{ kJ}$$

Experiencia 5:

$$\Delta H = 85 \text{ kJ} - 25 \text{ kJ} = 60 \text{ kJ}$$

Experiencia 2:

$$\Delta H = 45 \text{ kJ} - 10 \text{ kJ} = 35 \text{ kJ}$$

Experiencia 4:

$$\Delta H = 75 \text{ kJ} - 20 \text{ kJ} = 55 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.293. Si la variación de entropía de una reacción química es igual a cero, significa que la reacción es:

- a) Reversible
- b) Irreversible
- c) Adiabática
- d) Isotérmica
- e) Imposible

(O.Q.L. País Vasco 2014)

La variación de entropía de un proceso se define como:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

La desigualdad de Clausius establece que, para todo proceso cíclico se cumple que:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

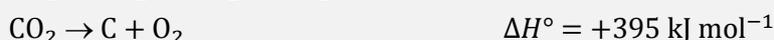
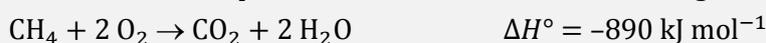
siendo  $dQ$  el calor que entra al sistema desde un foco que se encuentra a una temperatura  $T$ .

El signo de la integral informa del tipo de reacción:

$$\oint \frac{dQ}{T} \begin{cases} < 0 & \rightarrow \text{proceso irreversible} \\ = 0 & \rightarrow \text{proceso reversible} \\ > 0 & \rightarrow \text{proceso imposible} \end{cases}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.294. Se conoce la entalpía estándar de las dos reacciones siguientes:



Cuál es la entalpía estándar de la reacción:



- a)  $-1\,285 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-495 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $+1\,285 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-351\,550 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $+495 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. País Vasco 2014)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:

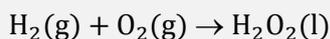


Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

1.295. La siguiente reacción es exotérmica:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- Se trata de un proceso espontáneo.
- Se trata de un proceso no espontáneo.
- Se trata de un proceso espontáneo a temperatura elevada.
- Se trata de un proceso espontáneo a temperatura baja.
- No se puede prever si el proceso es espontáneo o no sin tener más datos.

(O.Q.L. País Vasco 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de gases a líquido.

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

La respuesta correcta es la **d**.

1.296. ¿Cuál es la ecuación que representa la reacción para la entalpía de formación estándar ( $\Delta_f H^\circ$ ) de  $\text{B}_5\text{H}_9(\text{g})$  a 298 K y 1 atm?

- $5 \text{ B}(\text{s}) + 9 \text{ H}(\text{g}) \rightarrow \text{B}_5\text{H}_9(\text{g})$
- $2 \text{ B}(\text{s}) + 3 \text{ BH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{B}_5\text{H}_9(\text{g})$
- $5/2 \text{ B}_2(\text{g}) + 9/2 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{B}_5\text{H}_9(\text{g})$
- $5 \text{ B}(\text{s}) + 9/2 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{B}_5\text{H}_9(\text{g})$

(O.Q.L. La Rioja 2014)

La entalpía de formación de una sustancia se define como:

“el calor intercambiado, medido a presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”

La reacción que cumple esa condición es la del apartado d):



La respuesta correcta es la **d**.

1.297. ¿Qué reacción tiene el mayor cambio positivo de entropía,  $\Delta S$ ?

- $\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ MgO}(\text{s})$
- $2 \text{ C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{ CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$
- $2 \text{ KClO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{ KCl}(\text{s}) + 3 \text{ O}_2(\text{g})$
- $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ SO}_3(\text{g})$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2014) (O.Q.L. Madrid 2014)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía positiva se consigue en la reacción c):



ya que se pasa de ningún mol de gas en los reactivos a tres moles de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la c.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2004 y Castilla-La Mancha 2011. En Madrid 2014 se añade el apartado e).

1.298. Suponga que 1 mol de un gas ideal se expande isotermicamente hasta alcanzar el doble de volumen. ¿Cuál es la variación en la energía de Gibbs del proceso?

- a)  $R \ln 1/2$
- b)  $R \ln 2$
- c)  $RT \ln 1/2$
- d)  $RT \ln 2$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2014)

La variación de energía de Gibbs es el trabajo útil, que en el caso de expansión isotérmica de un gas ideal puede calcularse por medio de la expresión:

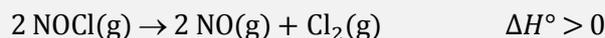
$$\Delta G = W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

El valor de  $\Delta G$  es:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{2V}{V} = RT \ln 1/2$$

La respuesta correcta es la c.

1.299. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de las afirmaciones es correcta?

- a) Es espontánea a cualquier temperatura.
- b) Es espontánea solo a altas temperaturas.
- c) Es espontánea solo a bajas temperaturas.
- d) No es espontánea a ninguna temperatura.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2014)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

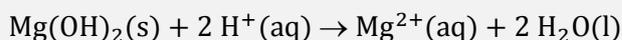
Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas.

Cuando la **temperatura es lo suficientemente alta**, se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción **es espontánea**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.300. Determine la constante de equilibrio a 298 K para la disolución del hidróxido de magnesio en una disolución ácida:



- a)  $5,50 \cdot 10^{16}$
- b)  $3,55 \cdot 10^{38}$
- c)  $1,81 \cdot 10^{-17}$
- d) 49,8
- e) 1,039

(Datos. Energías de Gibbs estándar de formación,  $\Delta_f G^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) = -833,5$ ;  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) = -454,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -237,1$ .  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Madrid 2015)

La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio,  $K$ , es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

De acuerdo con el concepto de energía de Gibbs de reacción:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  es:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2 \Delta_f G^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} + \Delta_f G^\circ_{(\text{Mg}^{2+})} - \Delta_f G^\circ_{(\text{Mg(OH)}_2)} = \\ &= \left( 2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-237,1 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 1 \text{ mol Mg}^{2+} \cdot \frac{-454,8 \text{ kJ}}{\text{mol Mg}^{2+}} \right) - \left( 1 \text{ mol Mg(OH)}_2 \cdot \frac{-833,5 \text{ kJ}}{\text{mol Mg(OH)}_2} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta G^\circ = -95,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

El valor de la constante de equilibrio es:

$$\ln K = -\frac{-95,50 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}} = 38,5 \quad \rightarrow \quad K = 5,50 \cdot 10^{16}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.301. La presión de vapor del  $\text{CCl}_4$  a  $25^\circ \text{C}$  es 110 mmHg y su punto de ebullición normal es  $77^\circ \text{C}$ . ¿Cuál es calor de vaporización en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ?

- a) -32,23
- b) 32,23
- c) 142,8
- d) -142,8
- e) 42,27

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Madrid 2015)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La temperatura de ebullición normal un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse la presión de vapor es 1 atm o 760 mmHg.

El valor de la entalpía de vaporización es:

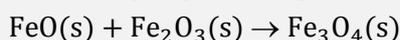
$$\ln \frac{760 \text{ mmHg}}{110 \text{ mmHg}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(77 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta_{\text{vap}}H = 32,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

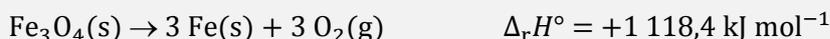
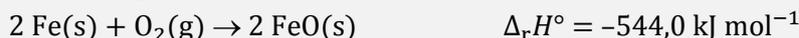
La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Almería 1999 y Madrid 2011).

1.302. Calcule  $\Delta_r H^\circ$  para la siguiente reacción:



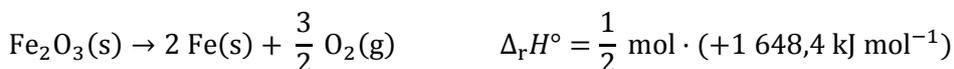
a partir de las siguientes entalpías:



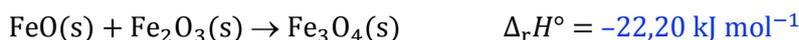
- a)  $-249,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-1\,074 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-22,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $3\,310 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $2\,214,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Madrid 2015)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



La respuesta correcta es la **c**.

1.303. En una determinada reacción química se desprenden 45,0 J de calor y se realiza un trabajo de 20,6 J. La variación de energía interna  $\Delta U$  (en julios) para esta reacción es:

- a)  $-65,6 \text{ J}$
- b)  $+24,4 \text{ J}$
- c)  $-24,4 \text{ J}$
- d)  $+2,4 \text{ J}$
- e)  $+45,0 \text{ J}$

(O.Q.N. Madrid 2015)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

- Si el sistema modifica su energía interna es que entra o sale energía de él en forma de calor o trabajo.

El sistema gana energía  $\rightarrow \Delta U > 0$

El sistema pierde energía  $\rightarrow \Delta U < 0$

- $Q$  representa el calor intercambiado por el sistema con el entorno.

Calor absorbido por el sistema  $\rightarrow Q > 0$       Calor desprendido por el sistema  $\rightarrow Q < 0$

▪  $W$  representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Trabajo realizado por el sistema  $\rightarrow W < 0$  (energía que abandona el sistema)

Trabajo realizado contra el sistema  $\rightarrow W > 0$  (energía que entra al sistema)

El valor de la variación de energía interna es:

$$\Delta U = -45,0 \text{ J} + (-20,6 \text{ J}) = -65,6 \text{ J}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castellón 2008, Valencia 2011 y 2014).

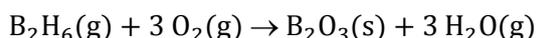
1.304. Calcule la cantidad de energía desprendida cuando 0,100 mol de diborano,  $B_2H_6$ , reacciona con oxígeno para producir  $B_2O_3(s)$  y vapor de agua.

- a) 203 kJ
- b) 216 kJ
- c) 330 kJ
- d) 343 kJ

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $B_2H_6(g) = 35,00$ ;  $B_2O_3(s) = -1\,272$ ;  $H_2O(g) = -241,0$ ).

(O.Q.L. Castilla y León 2015)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \Delta_f H^\circ(H_2O) + \Delta_f H^\circ(B_2O_3)] - \Delta_f H^\circ(B_2H_6) = \\ &= \left( 3 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-241,0 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} \right) + \left( 1 \text{ mol } B_2O_3 \cdot \frac{-1\,272 \text{ kJ}}{\text{mol } B_2O_3} \right) - \left( 1 \text{ mol } B_2H_6 \cdot \frac{35,00 \text{ kJ}}{\text{mol } B_2H_6} \right) = -2\,030 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

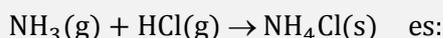
Relacionando entalpía con cantidad de sustancia:

$$0,100 \text{ mol } B_2H_6 \cdot \frac{-2\,030 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } B_2H_6} = -203 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $O_2(g)$ , ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La respuesta correcta es la **a**.

1.305. El signo de la variación de entropía de la reacción:



- a)  $\Delta S > 0$
- b)  $\Delta S < 0$
- c)  $\Delta H < 0$
- d)  $\Delta S = 0$

(O.Q.L. Castilla y León 2015)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

En esta reacción se cumple que,  $\Delta S^\circ < 0$ , ya que, se pasa de 2 moles de gas a un mol de sólido.

La respuesta correcta es la **b**.

1.306. ¿Para cuál de las siguientes especies  $\Delta_f H^\circ$  es distinta de cero?

- a)  $\text{Br}_2(\text{l})$
- b)  $\text{Fe}(\text{s})$
- c)  $\text{I}_2(\text{s})$
- d)  $\text{O}_3(\text{g})$

(O.Q.L. Castilla y León 2015) (O.Q.L. Baleares 2016)

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

De las especies propuestas, la única que no es un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es  $\text{O}_3(\text{g})$ .

La respuesta correcta es la **d**.

1.307. El cambio de entalpía de una de las siguientes reacciones representa la entalpía estándar de formación del cianuro de hidrógeno, HCN. ¿Cuál es la reacción indicada?

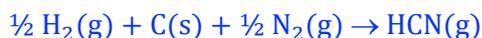
- a)  $\text{H}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) + \text{N}(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g})$
- b)  $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g})$
- c)  $\text{HCN}(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g})$
- d)  $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{C}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCN}(\text{g})$

(O.Q.L. La Rioja 2015)

La entalpía de formación de una sustancia se define como:

“el calor intercambiado, medido a presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”

La reacción que cumple esa condición es la del apartado b):



La respuesta correcta es la **b**.

1.308. La reacción:



¿Bajo que condiciones de temperatura se espera que sea espontánea?

- a) Ninguna temperatura.
- b) Solamente a altas temperaturas.
- c) Cualquier temperatura.
- d) Solamente a bajas temperaturas.

(O.Q.L. La Rioja 2015)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas.

Cuando la **temperatura es lo suficientemente baja**, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción **es espontánea**.

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castilla-La Mancha 2014 y País Vasco 2014).

1.309. ¿Cuál de las siguientes reacciones conlleva un incremento en entropía?

- a)  $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO(g)}$
- b)  $2 \text{H}_2\text{S(g)} + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{S(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$
- c)  $4 \text{Fe(s)} + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s)}$
- d)  $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$

(O.Q.L. La Rioja 2015)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía positiva se consigue en la reacción a)



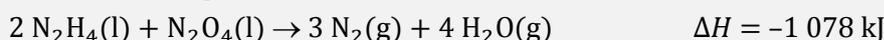
ya que se pasa de un mol de sólido y un mol de gas en los reactivos a dos moles de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a las propuestas en Madrid 2004, 2008 y 2014 y Castilla-La Mancha 2014).

1.310. Considere la siguiente reacción:



¿Cuánta energía se liberará en esta reacción durante la formación de 140,0 g de  $\text{N}_2(\text{g})$ ?

- a) 1 078 kJ
- b) 1 797 kJ
- c) 3 234 kJ
- d) 5 390 kJ

(O.Q.L. La Rioja 2015)

La cantidad de energía que se libera en la formación de 140,0 g de  $\text{N}_2$  es:

$$140,0 \text{ g N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2}{28,00 \text{ g N}_2} \cdot \frac{-1\,078 \text{ kJ}}{3 \text{ mol N}_2} = -1\,797 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2001 y otras).

1.311. La entalpía de formación,  $\Delta_f H^\circ$ , de una especie a 298 K se define como la variación de entalpía que ocurre en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la constituyen en sus estados estándar. ¿Cuál de las especies siguientes tiene un valor de  $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ?

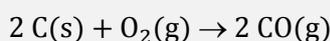
- a)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- b)  $\text{Na}(\text{g})$
- c)  $\text{Na}(\text{s})$
- d)  $\text{O}_3(\text{g})$

(O.Q.L. Asturias 2015)

Por convenio, solo los **elementos en su forma más estable** a, 298 K y 1 atm, tienen  $\Delta_f H^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De las sustancias propuestas la única que cumple esa condición es **Na(s)**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.312.  $\Delta U$  es el calor transferido en un proceso a volumen constante y  $\Delta H^\circ$  el transferido a presión constante. Para la reacción:



se sabe que  $\Delta H^\circ < 0$ . ¿Qué relación existe entre  $\Delta U$  y  $\Delta H^\circ$  para este proceso químico?

- a)  $\Delta U < \Delta H^\circ$
- b)  $\Delta U > \Delta H^\circ$
- c)  $\Delta U = \Delta H^\circ$
- d) Es imposible hallar la relación con la información suministrada.

(O.Q.L. Asturias 2015)

La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT \quad \rightarrow \quad \Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos}$$

Para esta reacción,  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ .

Como se trata de una combustión, ambos términos son negativos, por lo tanto, en valor absoluto, en este caso se cumple que  $\Delta U < \Delta H^\circ$ .

La respuesta correcta es la **a**.

1.313. Calcule la entalpía de formación del  $\text{NO}(\text{g})$  a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



- a)  $-180,6 \text{ kJ}$
- b)  $-11,08 \text{ kJ}$
- c)  $+90,27 \text{ kJ}$
- d)  $+180,6 \text{ kJ}$

(O.Q.L. Asturias 2015)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden reescribir las ecuaciones propuestas de la siguiente forma:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **c**.

1.314. ¿Cuál es el orden correcto de entropías,  $S^\circ$ , crecientes a 25 °C?

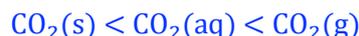
- a)  $\text{CO}_2(\text{s}) < \text{CO}_2(\text{aq}) < \text{CO}_2(\text{g})$
- b)  $\text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}_2(\text{aq}) < \text{CO}_2(\text{s})$
- c)  $\text{CO}_2(\text{s}) < \text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}_2(\text{aq})$
- d)  $\text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}_2(\text{s}) < \text{CO}_2(\text{aq})$

(O.Q.L. Asturias 2015)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) \text{ o } (\text{disolución}) > S^\circ(\text{sólido})$$

De acuerdo con lo anterior, el orden creciente de entropía es:



La respuesta correcta es la **a**.

1.315. ¿Cuál de las siguientes reacciones conlleva un incremento en entropía?

- a)  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$
- b)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- c)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$
- d)  $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

(O.Q.L. Murcia 2015)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía positiva se consigue en la reacción d)



ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a tres moles de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a las propuestas en Murcia 1998, Madrid 2004, 2008 y 2014 y La Rioja 2015).

1.316. ¿Cuál de los siguientes es un ejemplo de proceso químico exotérmico?

- a) Evaporación del agua.
- b) Combustión de carbón.
- c) Fotosíntesis de glucosa.
- d) Fusión del hielo.

(O.Q.L. Murcia 2015)

a-d) Falso. Se trata de procesos físicos ya que son cambios de estado.

b) **Verdadero**. Los procesos de combustión son muy exotérmicos.

c) Falso. La fotosíntesis es un proceso endotérmico ya que requiere energía solar para llevarse a cabo.

La respuesta correcta es la **b**.

1.317. Se recomienda que el fuego originado por un aparato eléctrico no se intente apagar con agua. Sin embargo, el empleo de extintores de CO<sub>2</sub> resulta muy efectivo. Estos extintores sí son adecuados porque el CO<sub>2</sub>:

- Desplaza al oxígeno.
- Hace que la combustión sea sin llama.
- Forma vapor de agua.
- Disminuye la velocidad de reacción.

(O.Q.L. Murcia 2015)

El CO<sub>2</sub> **desplaza al O<sub>2</sub>** que actúa como comburente, y sin él no puede tener lugar la combustión.

La respuesta correcta es la **a**.

1.318. La temperatura de ebullición del N<sub>2</sub> es 77 K. Cuando se abre un recipiente con nitrógeno líquido, se observa como se forma una capa de hielo en torno a su abertura. La explicación a este fenómeno es:

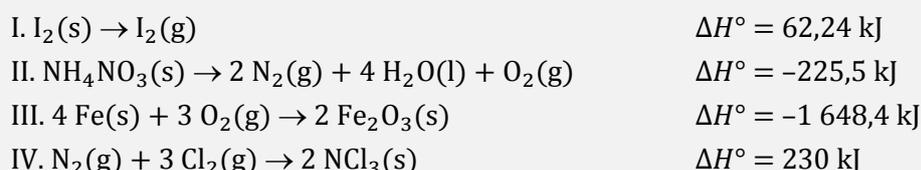
- El agua a 0 °C está más fría que el N<sub>2</sub> líquido y por esto se congela.
- El N<sub>2</sub> hierve y luego se enfría para formar un sólido en la abertura del recipiente.
- Las moléculas de agua atrapadas en el seno del N<sub>2</sub> líquido escapan y se congelan.
- El vapor de agua del aire próximo a la abertura del recipiente se congela.

(O.Q.L. Murcia 2015)

El vapor de agua contenido en el aire está a mayor temperatura que el N<sub>2</sub> líquido contenido dentro del recipiente, por lo tanto, le cede calor a este que se convierte en vapor, mientras que **el vapor de agua se congela sobre el recipiente**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.319. De las siguientes reacciones:



Una es espontánea solo a temperaturas bajas. ¿Cuál es?

- I
- II
- III
- IV
- Ninguna

(O.Q.L. Galicia 2015)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Para que una reacción sea espontánea solo a bajas temperaturas es necesario que cumpla las siguientes condiciones:

- $\Delta H < 0$ , se desprenda calor (proceso exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , disminuya el desorden

solo así se cumple que,  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

La única reacción de las propuestas que cumple esta condición es la III:



es exotérmica y disminuye el desorden ya que se pasa de 3 moles de gas en los reactivos a un producto sólido.

La respuesta correcta es la **c**.

1.320. ¿Cuál de los siguientes procesos tiene siempre una variación de energía interna negativa?

- a) Sistema que absorbe calor y realiza un trabajo.
- b) Sistema que absorbe calor y sobre el que se realiza un trabajo.
- c) Sistema que desprende calor y realiza un trabajo.
- d) Sistema que desprende calor y sobre el que se realiza un trabajo.

(O.Q.L. Valencia 2015)

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

- Si el sistema modifica su energía interna es que entra o sale energía de él en forma de calor o trabajo.

El sistema gana energía  $\rightarrow \Delta U > 0$

El sistema pierde energía  $\rightarrow \Delta U < 0$

- $Q$  representa el calor intercambiado por el sistema con el entorno.

Calor absorbido por el sistema  $\rightarrow Q > 0$

Calor desprendido por el sistema  $\rightarrow Q < 0$

- $W$  representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Trabajo realizado por el sistema  $\rightarrow W < 0$  (energía que abandona el sistema)

Trabajo realizado contra el sistema  $\rightarrow W > 0$  (energía que entra al sistema)

Para que  $\Delta U < 0$  es preciso que

$$\left\{ \begin{array}{l} Q < 0 \rightarrow \text{el sistema desprende calor} \\ W < 0 \rightarrow \text{el sistema realiza trabajo} \end{array} \right.$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.321. El agua oxigenada es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que se descompone de acuerdo con la reacción:



¿A partir de qué temperatura será espontánea la reacción?

- a) 1,6 K
- b) 1 560 K
- c) 640,8 K
- d) Ninguna es correcta.

(O.Q.L. Valencia 2015)

La ecuación que relaciona  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y permite calcular la temperatura de equilibrio es:

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

En el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-196,0 \text{ kJ}}{125,6 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -1\,560 \text{ K}$$

Como se puede observar, se obtiene un valor absurdo de la temperatura ya que se trata de una reacción en la que **disminuye la energía y a la vez aumenta el desorden del sistema**, características de procesos que son **siempre espontáneos**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.322. ¿Para cuál de las reacciones siguientes se espera que  $\Delta S^\circ < 0$ ?

- a)  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$
- b)  $2 \text{IBr(g)} \rightarrow \text{I}_2\text{(s)} + \text{Br}_2\text{(l)}$
- c)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{(s)} \rightarrow 2 \text{NH}_3\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$
- d)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{(l)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{(g)}$

(O.Q.L. Valencia 2015)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía negativa se consigue en la reacción b)



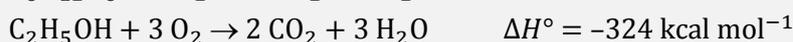
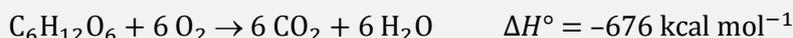
ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a un mol de líquido y otro de sólido en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) < \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a las propuestas en Madrid 2004 y 2014, La Rioja 2015 y Murcia 2015).

1.323. Se conoce la entalpía estándar de las dos reacciones siguientes:



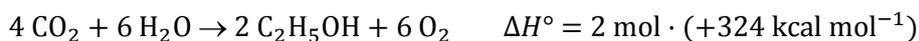
Cuál es la entalpía estándar de la fermentación alcohólica de un azúcar según la siguiente reacción:



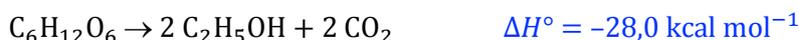
- a)  $+352 \text{ kcal mol}^{-1}$
- b)  $-352 \text{ kcal mol}^{-1}$
- c)  $-1\,000 \text{ kcal mol}^{-1}$
- d)  $+28,0 \text{ kcal mol}^{-1}$
- e)  $-28,0 \text{ kcal mol}^{-1}$

(O.Q.L. País Vasco 2015)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **e**.

1.324. La combustión del etanol puede describirse por medio de la siguiente reacción:



De las siguientes opciones escoja la correcta:

- a) La variación de entalpía podría ser diferente de formarse agua en estado gaseoso.
- b) Bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, el volumen de los productos es mayor que el de los reactivos.
- c) La reacción es endotérmica.
- d) La reacción es endotérmica por encima de la temperatura crítica.
- e) Ninguna de las opciones es correcta.

(O.Q.L. País Vasco 2015)

a) **Verdadero.** Si se forma  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  la entalpía de la reacción es diferente ya que hay que tener en cuenta su entalpía molar de cambio de estado.

b) Falso. Existen mayor cantidad de moles de gas en los reactivos que en los productos.

c-d) Falso. El signo negativo de la entalpía indica que la reacción es exotérmica y la temperatura crítica no tiene que ver con que la reacción sea o no endotérmica.

La respuesta correcta es la **a**.

1.325. Las unidades de la entropía son:

- a)  $\text{J mol}^{-1}$
- b)  $\text{J}$
- c)  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- d)  $\text{J K mol}^{-1}$
- e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. País Vasco 2015)

La entropía es una magnitud termodinámica que mide el grado de desorden de un sistema y se define como:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{las unidades en el S. I. son } \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.326. ¿Qué elemento, entre los siguientes, podrías fundir con el calor de tus manos?

- a) As
- b) Ca
- c) Ga
- d) Ge
- e) Zn

(O.Q.L. País Vasco 2015)

Para que el elemento se pueda fundir únicamente con el calor aportado por un cuerpo humano debe tener un calor molar latente de fusión muy bajo. De los elementos propuestos, el único que cumple esa condición es el **galio (Ga)** lo que hace que se encuentre en estado líquido a temperatura ambiente.

Consultando la bibliografía, se encuentra que los valores del calor molar latente de fusión y de la temperatura de fusión son, respectivamente:  $5,59 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $302,9 \text{ K}$ .

La respuesta correcta es la **c**.

1.327. La presión atmosférica en la cima del monte Everest es de 0,333 atm. ¿A qué temperatura de hervirá el agua en la cima?

- a) 98 °C  
b) 71 °C  
c) 115 °C  
d) 88 °C

(Dato.  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

(O.Q.N. Alcalá 2016)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

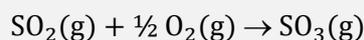
La temperatura de ebullición normal a la que un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse su presión de vapor es 1 atm o 760 mmHg.

$$\ln \frac{1 \text{ atm}}{0,333 \text{ atm}} = \frac{40,7 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{(100 + 273,15)} \right)$$

Se obtiene,  $T_{\text{eb}} = 344 \text{ K} = 71 \text{ °C}$ .

La respuesta correcta es la **b**.

1.328. Dada la siguiente reacción:



¿A qué temperatura deja de estar favorecida la formación de los productos, para favorecerse la formación de los reactivos?

- a) 162 K  
b) 504 K  
c) 1 059 K  
d) 1 540 K

(Datos.	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-296,8		-395,7
$S^\circ (\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	0,248	0,205	0,257

(O.Q.N. Alcalá 2016)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) = \\ &= \left( 1 \text{ mol SO}_3 \cdot \frac{-395,7 \text{ kJ}}{\text{mol SO}_3} \right) - \left( 1 \text{ mol SO}_2 \cdot \frac{-296,8 \text{ kJ}}{\text{mol SO}_2} \right) = -98,90 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio es nulo.

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{SO}_3) - [S^\circ(\text{SO}_2) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(1 \text{ mol SO}_3 \cdot \frac{0,257 \text{ kJ}}{\text{K mol SO}_3}\right) - \left(1 \text{ mol SO}_2 \cdot \frac{0,248 \text{ kJ}}{\text{K mol SO}_2}\right) - \left(\frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \cdot \frac{0,205 \text{ kJ}}{\text{K mol O}_2}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = -0,0935 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

La reacción se encuentra igualmente favorecida tanto en un sentido como en el opuesto cuando se alcanza el equilibrio. En ese instante se cumple que  $\Delta G^\circ = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-98,90 \text{ kJ mol}^{-1}}{-0,0935 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1\,058 \text{ K}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.329. Utilice las entalpías de disociación de enlace (EDE) de la tabla y estime la  $\Delta H^\circ$  para la dismutación (una determinada especie es oxidada y reducida en la misma reacción) de la hidracina descrita por la siguiente ecuación:



Enlace	N-N	N-H	N=N	N≡N
$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	163	388	409	944

- a)  $+283 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-283 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $-393 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-455 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Alcalá 2016)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 12 moles de enlaces N-H y 3 moles de enlaces N-N, mientras que se forman 12 moles de enlaces N-H y 1 mol de enlaces N≡N.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [12 E_{\text{N-H}} + 3 E_{\text{N-N}}] - [12 E_{\text{N-H}} + E_{\text{N}\equiv\text{N}}] = [3 E_{\text{N-N}}] - [E_{\text{N}\equiv\text{N}}] = \\ &= \left(3 \text{ mol N-N} \cdot \frac{163 \text{ kJ}}{\text{mol N-N}}\right) - \left(1 \text{ mol N}\equiv\text{N} \cdot \frac{944 \text{ kJ}}{\text{mol N}\equiv\text{N}}\right) = -455 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.330. De las siguientes especies químicas, indique la que posee entalpía estándar de formación ( $\Delta_f H^\circ$ ) igual a cero:

- a)  $\text{N}(\text{g})$
- b)  $\text{N}_2(\text{g})$
- c)  $\text{N}_2(\text{l})$
- d)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(O.Q.L. Murcia 2016)

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

De las especies propuestas, la única que es un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es  $\text{N}_2(\text{g})$ .

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2000 y Murcia 2014).

1.331. A 1 atm, la temperatura de ebullición del  $\text{CS}_2$  es 319 K y la del  $\text{H}_2\text{O}$  es 373 K. Se puede entonces afirmar que:

- a) A 319 K la presión de vapor del  $\text{CS}_2$  es de 760 mmHg.
- b) El  $\text{H}_2\text{O}$  es más volátil que el  $\text{CS}_2$ .
- c) A 273 K ambas especies estarán en estado sólido.
- d) A igual temperatura, la presión de vapor del  $\text{H}_2\text{O}$  será mayor que la del  $\text{CS}_2$ .

(O.Q.L. Murcia 2016)

a) **Verdadero**. La temperatura de ebullición normal a la que un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse su presión de vapor es 1 atm o 760 mmHg.

b) Falso. Si la temperatura de ebullición del  $\text{H}_2\text{O}$  es mayor que la del  $\text{CS}_2$  quiere decir que el  $\text{H}_2\text{O}$  es un líquido menos volátil.

c) Falso. Es imposible saberlo sin conocer el diagrama de fases de ambas sustancias.

d) Falso. A igual temperatura, la presión de vapor del  $\text{H}_2\text{O}$  es menor que la del  $\text{CS}_2$  ya que el  $\text{H}_2\text{O}$  es un líquido menos volátil al ser más intensas las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas en el estado líquido.

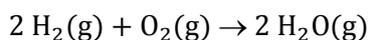
La respuesta correcta es la **a**.

1.332. A presión constante, la formación del  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  es un proceso espontáneo a 298 K. De acuerdo con esta información se puede entonces afirmar que:

- a) La reacción es endotérmica.
- b) El agua nunca se podrá descomponer aumentando la temperatura.
- c) El proceso es espontáneo porque tiene una energía de activación baja.
- d) Esta reacción podría utilizarse como fuente de energía no contaminante.

(O.Q.L. Murcia 2016)

La ecuación química correspondiente a la formación del  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  es:



La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Para que una reacción sea espontánea solo a bajas temperaturas es necesario que cumpla las siguientes condiciones:

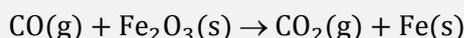
- $\Delta H < 0$ , se desprenda calor (proceso exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , que disminuya el desorden, ya que hay más moles de gas en reactivos que en productos

solo así se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

Se puede considerar esta reacción como **fuente de energía no contaminante**, ya que se trata de un proceso exotérmico y de que se forma  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

La respuesta correcta es la **d**.

1.333. La obtención del hierro puede hacerse de acuerdo con la reacción que muestra la siguiente ecuación química no ajustada:

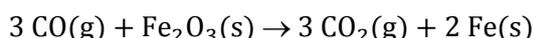


Sabiendo que las entalpías de formación,  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>), son  $\text{CO(g)} = -110,6$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = -822,5$ ,  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ; el calor asociado a la obtención de un mol de hierro es:

- a) 539,6 kJ
- b) -26,2 kJ
- c) -13,1 kJ
- d) 26,2 kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.L. Valencia 2016)

La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención del Fe es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - [3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) + \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3)] = \\ &= \left( 3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 3 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110,6 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right) - \left( 1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-822,5 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = -26,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

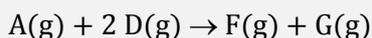
No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del Fe(s) ya que por convenio este valor es nulo.

El valor obtenido es para 2 mol de Fe, por lo tanto:

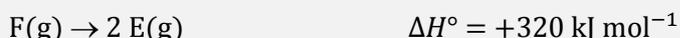
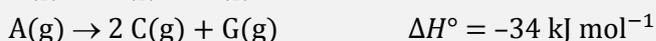
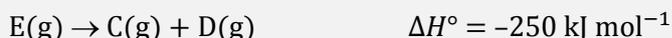
$$\Delta H^\circ = \frac{-26,2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Fe}} = -13,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

1.334. Calcule  $\Delta H^\circ$  para la reacción siguiente:



teniendo en cuenta:



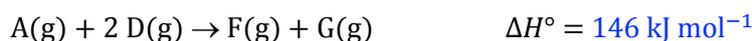
- a) 146 kJ mol<sup>-1</sup>
- b) 786 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) 104 kJ mol<sup>-1</sup>
- d) 214 kJ mol<sup>-1</sup>

(O.Q.L. Valencia 2016)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir para obtener la ecuación química problema:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

1.335. Indique cuál de las siguientes reacciones se produce con un cambio de entropía positivo:

- a)  $\text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(s)$
- b)  $2 \text{NO}_2(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(g)$
- c)  $\text{CuSO}_4(s) + 5 \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(s)$
- d)  $\text{PCl}_5(s) \rightarrow \text{PCl}_3(l) + \text{Cl}_2(g)$
- e)  $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$

(O.Q.L. País Vasco 2016)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

La mayor variación de entropía positiva se consigue en la reacción a):



ya que se pasa de ningún mol de gas en los reactivos a un mol de gas en los productos.

$$\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) > \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2004 y otras).

1.336. De acuerdo con la siguiente reacción:



¿Cuál es la energía del enlace C-H?

- a)  $-1\,663,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $415,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $1\,663,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-1\,009,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e)  $1\,009,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{CH}_4(g) = -74,8$ ;  $\text{C}(g) = 716,7$ ;  $\text{H}(g) = 218,0$ )

(O.Q.L. País Vasco 2016)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

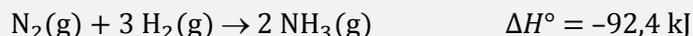
Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{C}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H})] - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) \\ &= \left( 1 \text{ mol C} \cdot \frac{716,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}} \right) + \left( 4 \text{ mol H} \cdot \frac{218,0 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-74,8 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} \right) = 415,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La entalpía de la reacción coincide con la energía correspondiente al enlace C-H.

La respuesta correcta es la **b**.

1.337. Dada la síntesis del amoníaco:



Señale cuál de las afirmaciones es correcta:

- Cuando se forman 17,02 g de amoníaco en condiciones estándar se desprenden 92,4 kJ.
- Puesto que la variación de entalpía es negativa, se puede asegurar que el proceso es espontáneo.
- Puesto que la variación de entalpía es negativa, el proceso es exotérmico.
- El calor de formación del amoníaco es 92 400 J.

(O.Q.L. Castilla y León 2016)

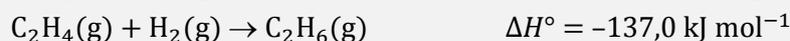
Respecto a variación de entalpía de un proceso:

$$\Delta H^\circ < 0 \rightarrow \text{exotérmico}$$

$$\Delta H^\circ > 0 \rightarrow \text{endotérmico}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.338. Del proceso representado por la siguiente ecuación termoquímica:



puede decirse que:

- Solo será espontáneo a temperaturas suficientemente bajas.
- Solo será espontáneo a temperaturas suficientemente elevadas.
- Será espontáneo a cualquier temperatura.
- No será espontáneo a ninguna temperatura.

(O.Q.L. Castilla y León 2016)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$ , (disminuye el desorden) ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la **temperatura es lo suficientemente baja**, se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción **es espontánea**.

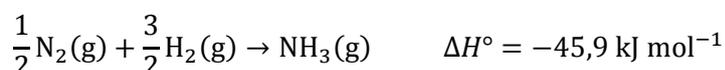
La respuesta correcta es la **a**.

1.339. El calor de formación del amoníaco es  $-45,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  y las energías de disociación (energía necesaria para romper una molécula) del nitrógeno y del hidrógeno son, respectivamente,  $+945,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $+436,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De estos valores se deduce que la energía del enlace N-H presente en la molécula de amoníaco es:

- $-390,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $-766,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $-475,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $+360,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Castilla y León 2016)

La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción de formación del amoníaco es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlace de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

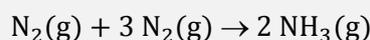
En la reacción propuesta se rompen 1/2 mol de enlaces N≡N y 3/2 mol de enlaces H-H, mientras que se forman 3 mol de enlaces N-H.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [1/2 E_{\text{N}\equiv\text{N}} + 3/2 E_{\text{H}-\text{H}}] - [3 E_{\text{N}-\text{H}}] \\ -45,9 \text{ kJ} &= \left(1 \text{ mol N}\equiv\text{N} \cdot \frac{945,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol N}\equiv\text{N}}\right) + \left(3 \text{ mol H}-\text{H} \cdot \frac{436,0 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}-\text{H}}\right) - (3 \text{ mol N}-\text{H} \cdot E_{\text{N}-\text{H}}) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $E_{\text{N}-\text{H}} = +390,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ninguna respuesta es correcta.

1.340. Cuando reacciona 1,00 g de nitrógeno, a 25 °C y 1 atm, según la reacción:



se desprenden 788,6 cal. Calcule la entalpía de formación del amoníaco en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

- a) -184,6
- b) 92,3
- c) -46,2
- d) -92,3

(Dato. 1 cal = 4,18 J)

(O.Q.L. La Rioja 2016)

Relacionando cantidad de sustancia y calor se obtiene la entalpía de formación:

$$\frac{-788,6 \text{ cal}}{1,00 \text{ g N}_2} \cdot \frac{28,0 \text{ g N}_2}{1 \text{ mol N}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

1.341. Se ha sugerido que el hidrógeno será el combustible del futuro. Una forma de almacenamiento sería convertirlo en un compuesto que, al calentarse, se descompusiera desprendiendo hidrógeno. Uno de esos compuestos es el hidruro de calcio, que se descompone produciendo calcio sólido e hidrógeno gas.

¿Qué temperatura mínima será necesaria para que se produzca  $\text{H}_2$  de forma espontánea, a presión constante de 1 atm?

Sustancia	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\text{CaH}_2(\text{s})$	10,08	-45,29
$\text{Ca}(\text{s})$	9,900	
$\text{H}_2(\text{g})$	31,20	

Suponga que la entalpía y la entropía de reacción no varían con la temperatura.

- a) A ninguna, siempre será endotérmica.
- b) 4 036 K
- c) 1,46 K
- d) 1 460 K

(O.Q.L. La Rioja 2016)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:



La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

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

$$= \left(1 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{31,20 \text{ J}}{\text{K mol H}_2}\right) + \left(1 \text{ mol Ca} \cdot \frac{9,900 \text{ J}}{\text{K mol Ca}}\right) - \left(1 \text{ mol CaH}_2 \cdot \frac{10,08 \text{ J}}{\text{K mol CaH}_2}\right) = 31,02 \text{ J K}^{-1}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta H^\circ(\text{reactivos})$$

$$= \left(-1 \text{ mol CaH}_2 \cdot \frac{-45,29 \text{ kJ}}{\text{mol CaH}_2}\right) = 45,29 \text{ kJ}$$

La ecuación que relaciona  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y permite calcular la temperatura de equilibrio es:

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

En el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-45,29 \text{ kJ}}{31,02 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 1460 \text{ K}$$

La respuesta correcta es la **d**.

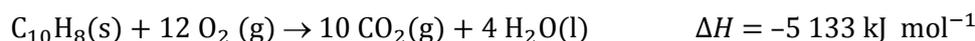
1.342. En la combustión de naftaleno sólido,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , para producir dióxido de carbono y agua en estado líquido, el calor desprendido a presión constante de 1 atm y temperatura de 25 °C, es de -5 133 kJ. Si el proceso se realizase a volumen constante a la misma temperatura, la energía del proceso será:

- a) -5 128 kJ
- b) -5 133 kJ
- c) -5 138 kJ
- d) -5 143 kJ

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Asturias 2016)

La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción de combustión del  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  es:



La expresión que relaciona el calor a volumen constante,  $\Delta U$ , con el calor a presión constante,  $\Delta H$ , es:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde,  $\Delta n$  es la variación entre el número de moles de gas en productos y reactivos,  $\Delta n = 10 - 12 = -2$

El valor del calor molar a volumen constante es:

$$\Delta U = (-5 133 \text{ kJ}) - [(-2 \text{ mol}) \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -5 128 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.343. Un sistema consiste en un gas contenido en un globo delgado. Si el globo se desinfla al pasar la temperatura de los gases de 90 °C a 25 °C, entonces:

- a) El calor es transferido desde el sistema y el trabajo es realizado por el sistema.
- b) El calor es transferido desde el sistema y el trabajo es realizado sobre el sistema.
- c) El calor es transferido hacia el sistema y el trabajo se realiza sobre el sistema.
- d) El calor es transferido hacia el sistema y el trabajo se realiza por el sistema.

(O.Q.L. Asturias 2016)

- Si el gas se enfría ( $\Delta T < 0$ ) quiere decir que **el calor es transferido desde el sistema**.

$$Q = mC\Delta T < 0$$

- Si el globo se desinfla ( $\Delta V < 0$ ) quiere decir que **el trabajo es realizado sobre el sistema**.

$$W = -p\Delta V > 0$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.344. En un proceso espontáneo, se debe cumplir:

- a)  $\Delta_{\text{reacción}}G > 0$
- b)  $\Delta_{\text{reacción}}H < 0$
- c)  $\Delta_{\text{reacción}}S > 0$
- d)  $\Delta_{\text{universo}}S > 0$

(O.Q.L. Asturias 2016)

De acuerdo con el segundo principio de la termodinámica “**en una reacción espontánea aumenta la entropía del universo**”:

$$\Delta_{\text{universo}}S = \Delta_{\text{sistema}}S + \Delta_{\text{entorno}}S > 0$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.345. El rotavapor es un instrumento que se usa para evaporar disolventes orgánicos, modificando presión y temperatura según se requiera. ¿A qué presión debería programarse un rotavapor para conseguir la ebullición del hexano a 40 °C sabiendo que su temperatura normal de ebullición es de 70 °C y su entalpía de evaporación tiene un valor de 29 kJ mol<sup>-1</sup>?

- a) 0,59 atm
- b) 320 Torr
- c) 0,38 atm
- d) 220 mmHg

(Dato.  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2016)

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La temperatura de ebullición normal a la que un líquido hierve implica que la presión exterior a la que debe igualarse su presión de vapor es 1 atm o 760 mmHg, con lo que la ecuación anterior se simplifica ya que,  $\ln p_1 = \ln 1 = 0$ .

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor que se obtiene para la presión de vapor es:

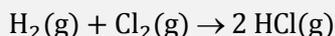
$$\ln p_2 = \frac{29 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{(70 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(40 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene,  $p_2 = 0,38 \text{ atm}$ .

La respuesta correcta es la **c**.

**2. PROBLEMAS de TERMOQUÍMICA y TERMODINÁMICA**

2.1. Calcule el cambio de energía de Gibbs a 25 °C para la reacción:



¿Es exotérmica la reacción a esa temperatura? ¿Es espontánea?

Calcule el valor de  $K_p$  a esa temperatura.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): HCl(g) = -92,3.

$S^\circ$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>): H<sub>2</sub>(g) = 130,6; Cl<sub>2</sub>(g) = 223,0; HCl(g) = 186,8.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Asturias 1993)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = 2 \text{ mol HCl} \cdot \frac{-92,3 \text{ kJ}}{\text{mol HCl}} = -184,6 \text{ kJ}$$

No se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del Cl<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>(g) ya que por convenio estos son nulos.

Se trata de una **reacción exotérmica** a 25 °C ya que  $\Delta H^\circ < 0$ .

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2 S^\circ(\text{HCl}) - [S^\circ(\text{Cl}_2) + S^\circ(\text{H}_2)] = \\ &= \left( 2 \text{ mol HCl} \cdot \frac{186,8 \text{ J}}{\text{K mol HCl}} \right) - \left( 1 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{130,6 \text{ J}}{\text{K mol H}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{223,0 \text{ J}}{\text{K mol Cl}_2} \right) = 20,00 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = -184,6 \text{ kJ} - (25 + 273,15 \text{ K}) \cdot (20,00 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -98,30 \text{ kJ}$$

Se trata de una **reacción espontánea** a 25 °C ya que  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $K_p$  y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de la constante de equilibrio a 25 °C es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-98,30 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 1,7 \cdot 10^{17}$$

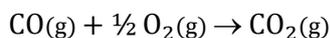
2.2. En una empresa pretenden saber la temperatura a partir de la cual la combustión del monóxido de carbono será espontánea. ¿Qué temperatura les aconsejaría? ¿Podría decirles qué ocurrirá a 25,0 °C? Calcule la constante de equilibrio a 25,0 °C.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): CO(g) = -110,5; CO<sub>2</sub>(g) = -393,5.

$S^\circ$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>): CO(g) = 197,6; CO<sub>2</sub>(g) = 213,6; O<sub>2</sub>(g) = 205,0.  $R = 8,314$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(Asturias 1995)

La ecuación química correspondiente a la combustión del CO es:



La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -283,0 \text{ kJ}$$

No se tienen en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del O<sub>2</sub>(g) ya que por convenio es nulo.

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CO}_2) - [S^\circ(\text{CO}) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{197,6 \text{ J}}{\text{K mol CO}}\right) - \left(1 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K mol O}_2}\right) = -86,50 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G^\circ = -283,0 \text{ kJ} - (25,0 + 273,15 \text{ K}) \cdot (-86,50 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -257,7 \text{ kJ}$$

Se trata de una **reacción espontánea** a 25,0 °C ya que  $\Delta G^\circ < 0$ .

Despejando la temperatura en la expresión anterior cuando  $\Delta G^\circ = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-283,0 \text{ kJ}}{-86,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 3278 \text{ K}$$

La reacción es espontánea para  $T < 3278 \text{ K}$ , ya que para esos valores  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $K_p$  y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de la constante de equilibrio a 25,0 °C es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-257,7 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25,0 + 273,15) \text{ K}}\right) = 4,7 \cdot 10^{49}$$

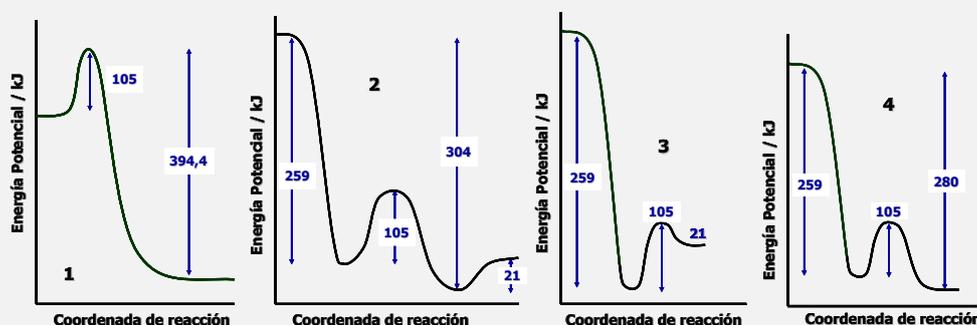
2.3. El platino se utiliza como catalizador en los automóviles modernos. En la catálisis, el monóxido de carbono ( $\Delta_f H^\circ = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta_f G^\circ = -137,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) reacciona con el oxígeno para dar dióxido de carbono ( $\Delta_f H^\circ = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta_f G^\circ = -394,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Determine si:

- La reacción es espontánea a 25 °C.
- La reacción es endotérmica.
- El valor de  $\Delta S^\circ$  para la reacción indicando si la entropía del sistema aumenta o disminuye.

La reacción catalítica total es simple pero el mecanismo de reacción en fase homogénea es complicado y con un gran número de pasos de reacción que son:

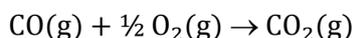
- Adsorción de CO y adsorción/disociación de O<sub>2</sub> ( $\Delta H = -259 \text{ kJ mol}^{-1}$  de CO + O)
- Energía de activación (105 kJ mol<sup>-1</sup> de CO + O)
- Formación/desorción de CO<sub>2</sub> ( $\Delta H = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$  de CO<sub>2</sub>)

Esta reacción de la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> catalizada por Pt se puede representar en un diagrama de energía. Justifique a cuál de los representados en la figura correspondería la respuesta correcta.



(Canarias 1997)

La ecuación química correspondiente a la oxidación catalítica del CO es:



- La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  de la reacción se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}) = \\ &= \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394,4 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-137,3 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -257,1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f G^\circ$  del O<sub>2</sub>(g) ya que por convenio este valor es nulo.

Se trata de una **reacción espontánea** a 25 °C ya que el valor de  $\Delta G^\circ < 0$ .

- Para determinar si la reacción es endotérmica a 25 °C es necesario conocer el valor de  $\Delta H^\circ$  de la reacción. La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = \\ &= \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -283,0 \text{ kJ}\end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Se trata de una **reacción exotérmica** a 25 °C ya que el valor de  $\Delta H^\circ < 0$ .

c) La relación entre  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  viene dada por la expresión:

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

El valor de  $\Delta S^\circ$  a 25 °C es:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{(-283,0 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-257,1 \text{ kJ mol}^{-1})}{(25 + 273,15) \text{ K}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -86,90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Como se observa, **la entropía de la reacción disminuye**.

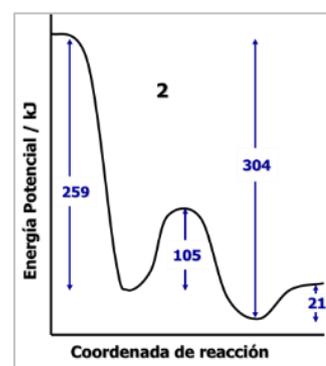
El siguiente diagrama de energía muestra las tres etapas del proceso de oxidación del CO a  $\text{CO}_2$ :

1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de  $\text{O}_2$  ( $\Delta H = -259 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

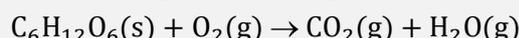
2) Energía de activación ( $105 \text{ kJ mol}^{-1}$  de  $\text{CO} + \text{O}$ )

3) Formación/desorción de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ )

y además que,  $\Delta H^\circ = 21 \text{ kJ} - 304 \text{ kJ} = -283 \text{ kJ}$ .



2.4. Los alimentos que comemos sufren un proceso de degradación en nuestro organismo por el que le proporcionan a este la energía necesaria para el crecimiento y las funciones vitales. La ecuación de combustión de la glucosa es la que mejor describe el proceso:



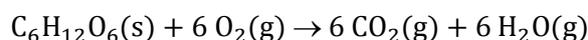
Si la cantidad de alimentos que una persona consume al día equivale a una ingesta de 856 g de glucosa, calcule:

- La masa de  $\text{CO}_2$  que se produce como consecuencia de la combustión de tal cantidad de glucosa.
- La energía que se suministra al organismo.
- El volumen de aire, medido a 17 °C y 1 atm, que se necesita para la total combustión de la cantidad indicada.
- El incremento de peso que experimenta en un día esa persona por acumulación de glucosa si practica natación durante 35,0 minutos y consume en ese deporte  $490 \text{ cal min}^{-1}$ .

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) = -1260$ ;  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8$ . El aire contiene un 21,0 % en volumen de oxígeno.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ )

(Murcia 1998) (Balears 2015) (Castilla y León 2016)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la glucosa es:



El número de moles de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  es:

$$856 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 4,76 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Relacionando  $C_6H_{12}O_6$  con  $CO_2$ :

$$4,76 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{6 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{44,0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1,26 \cdot 10^3 \text{ g } CO_2$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 6 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 6 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6) = \\ &= \left( 6 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} \right) + \left( 6 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right) - \left( 1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{-1260 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -2552 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

La energía suministrada diariamente al organismo es:

$$4,76 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{-2552 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} = -1,21 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

c) Relacionando  $C_6H_{12}O_6$  con  $O_2$ :

$$4,76 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{6 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 28,5 \text{ mol } O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire consumido en el proceso es:

$$V = \frac{(28,5 \text{ mol } O_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (17 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21,0 \text{ L } O_2} = 3,23 \cdot 10^3 \text{ L aire}$$

d) La cantidad de energía consumida practicando deporte es:

$$35,0 \text{ min} \cdot \frac{490 \text{ cal}}{\text{min}} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 72,0 \text{ kJ}$$

Comparando esta cantidad con la aportada por la glucosa que se quema:

$$1,21 \cdot 10^4 \text{ kJ (total)} - 72 \text{ kJ (consumida)} = 1,20 \cdot 10^4 \text{ kJ (almacenada)}$$

Si se relaciona esta última cantidad con la glucosa de la que procede:

$$1,20 \cdot 10^4 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2552 \text{ kJ}} \cdot \frac{180,0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 846 \text{ g } C_6H_{12}O_6$$

(Este último apartado que solo ha sido propuesto en Castilla y León 2016 con valor diferente de la cantidad de glucosa aportada al organismo proporciona un resultado absurdo ya que supone, de forma errónea, que el organismo humano solo consume glucosa practicando deporte e ignora el resto de procesos del metabolismo).

2.5. Dada la siguiente reacción en fase gaseosa (que es necesario ajustar):



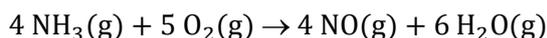
a) Calcule el calor de reacción estándar.

b) Calcule el calor absorbido o desprendido (especifique) cuando se mezclan 5,0 g de oxígeno con 5,0 g de amoníaco.

(Datos. Entalpías de formación estándar ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ): amoníaco =  $-46,0$ ; monóxido de nitrógeno =  $90,0$ ; agua =  $-242$ )

(Extremadura 1998)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = \\ &= \left( 6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 4 \text{ mol NO} \cdot \frac{90,0 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} \right) - \left( 4 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{-46,0 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \right) = -908 \text{ kJ} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. Las cantidades de ambos reactivos son:

$$\left. \begin{array}{l} 5,0 \text{ g O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{32,0 \text{ g O}_2} = 0,16 \text{ mol O}_2 \\ 5,0 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,0 \text{ g NH}_3} = 0,29 \text{ mol NH}_3 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{0,16 \text{ mol O}_2}{0,29 \text{ mol NH}_3} = 0,55$$

Como se observa, la relación molar entre  $\text{O}_2$  y  $\text{NH}_3$  es menor que  $5/4$ , lo cual quiere decir que sobra  $\text{NH}_3$ , por lo que se gasta todo el  $\text{O}_2$  que es el **reactivo limitante** que determina la cantidad de **calor desprendido** ya que  $\Delta H^\circ < 0$ .

Reaccionando  $\text{O}_2$  y entalpía:

$$0,16 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{-908 \text{ kJ}}{5 \text{ mol O}_2} = -29 \text{ kJ}$$

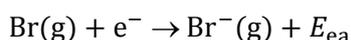
2.6. ¿Podría calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las siguientes ecuaciones?



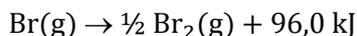
Justifique la respuesta que obtenga interpretando cada una de las ecuaciones.

(Canarias 1998)

La afinidad electrónica,  $E_{\text{ea}}$ , es la energía que desprende un átomo en estado gaseoso cuando capta un electrón. Aplicada al bromo, es la energía asociada al siguiente proceso:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), sí que se puede calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las ecuaciones químicas propuestas que se pueden reescribir para obtener la ecuación química problema:



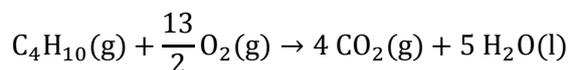
Sumando las ecuaciones químicas anteriores se obtiene:



2.7. Las variaciones de entalpías normales de formación del butano, dióxido de carbono y agua líquida son:  $-126,1$ ;  $-393,7$  y  $-285,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Calcule la variación de entalpía en la reacción de combustión total de  $3,00 \text{ kg}$  de butano.

(Canarias 1998)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \\ &= \left( 5 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,9 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,7 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{-126,1 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} \right) \end{aligned}$$

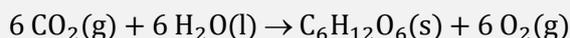
Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -2 878 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  que se quema:

$$3,00 \text{ kg C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{10^3 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58,0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{-2 878 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = -1,49 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

2.8. Mediante la fotosíntesis las plantas transforman el dióxido de carbono y el agua en hidratos de carbono, como la glucosa, obteniendo la energía necesaria de la luz solar. Considerando la reacción:



y sabiendo que a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$-393,5$	$-285,8$	$-1 273,3$	$0$
$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$213,6$	$69,9$	$212,1$	$205,0$

En estas condiciones, determine:

- La energía solar mínima necesaria para la formación de  $9,00 \text{ g}$  de glucosa por fotosíntesis.
- ¿Se trata de un proceso espontáneo? Razone y fundamente su respuesta.

(Murcia 1999) (Cantabria 2014)

a) La energía necesaria para la formación de la glucosa por medio de esa reacción se calcula a partir de la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)] - [6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] = \\ &= \left(1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{-1\,273,3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}\right) - \left(6 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = 2\,803 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

La energía necesaria para sintetizar la cantidad de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  requerida es:

$$9,00 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{2803 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 140 \text{ kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como  $\Delta H^\circ$  ya es conocido, se calcula  $\Delta S^\circ$  a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 S^\circ(\text{O}_2)] - [6 S^\circ(\text{CO}_2) + 6 S^\circ(\text{H}_2\text{O})] = \\ &= \left(1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{212,1 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}\right) + \left(6 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2}\right) - \\ &- \left(6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,9 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}}\right) - \left(6 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2}\right) = -259 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

La variación de energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = (2\,803 \text{ kJ mol}^{-1}) - (25 + 273,15) \text{ K} \cdot (-259 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 2,88 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo** a  $25^\circ \text{C}$ , ya que  $\Delta G^\circ > 0$ .

2.9. Determine la entalpía de la reacción correspondiente a la obtención del tetracloruro de carbono según la ecuación:



sabiendo que las entalpías de formación de  $\text{CS}_2(\text{l})$ ,  $\text{CCl}_4(\text{l})$  y  $\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{l})$  son, respectivamente,  $89,7$ ;  $-135,44$  y  $-143,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Si las energías de enlace son, C-Cl es  $322 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Cl-Cl es  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$ , C=S es  $477 \text{ kJ mol}^{-1}$  y S-Cl es  $255 \text{ kJ mol}^{-1}$ , estime la del enlace entre los átomos de azufre en el  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

(Valencia 1999) (Castilla-La Mancha 2011)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

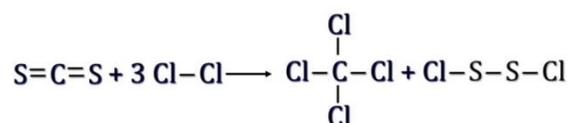
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4) + \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2)] - [\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2)] = \\ &= \left(1 \text{ mol CCl}_4 \cdot \frac{-135,44 \text{ kJ}}{\text{mol CCl}_4}\right) + \left(1 \text{ mol S}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{-143,5 \text{ kJ}}{\text{mol S}_2\text{Cl}_2}\right) - \left(1 \text{ mol CS}_2 \cdot \frac{89,7 \text{ kJ}}{\text{mol CS}_2}\right) = -369 \text{ kJ} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{Cl}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



En la reacción propuesta se rompen 2 moles de enlaces C=S y 3 moles de enlaces Cl-Cl, mientras que se forman 4 moles de enlaces C-Cl, 2 moles de enlaces S-Cl y 1 mol de enlaces S-S.

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 E_{\text{C}=\text{S}} + 3 E_{\text{Cl}-\text{Cl}}] - [4 E_{\text{C}-\text{Cl}} + 2 E_{\text{S}-\text{Cl}} + E_{\text{S}-\text{S}}] = \\ -369 \text{ kJ} &= \left(2 \text{ mol C}=\text{S} \cdot \frac{477 \text{ kJ}}{\text{mol C}=\text{S}}\right) + \left(3 \text{ mol Cl}-\text{Cl} \cdot \frac{243 \text{ kJ}}{\text{mol Cl}-\text{Cl}}\right) - \\ &\quad - \left(4 \text{ mol C}-\text{Cl} \cdot \frac{322 \text{ kJ}}{\text{mol C}-\text{Cl}}\right) - \left(2 \text{ mol S}-\text{Cl} \cdot \frac{255 \text{ kJ}}{\text{mol S}-\text{Cl}}\right) - (1 \text{ mol S}-\text{S} \cdot E_{\text{S}-\text{S}}) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $E_{\text{S}-\text{S}} = -254 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2.10. Utilizando el ciclo de Born-Haber, unos alumnos resuelven el siguiente problema:

A partir de los datos de la tabla, a 25 °C, determinan la energía reticular ( $U$ ) de un compuesto AX(s), donde A representa un alcalino y X un halógeno:

<u>Energía</u>	<u>Valor absoluto (kcal mol<sup>-1</sup>)</u>
Entalpía de formación de AX(s)	150,0
Energía de ionización de A(g)	95,9
Afinidad electrónica de X(g)	90,7
Energía de disociación de X <sub>2</sub> (g)	57,6
Energía de sublimación de A(s)	20,6

Cinco alumnos dan cinco respuestas, solo una es correcta. Justifique cuál:

- a)  $U = 150,0 - 20,6 + 95,9 - 57,6 - 90,7 = 77,0 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 b)  $U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 57,6 - 90,7) = -233 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 c)  $U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 28,8 - 90,7) = -205 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 d)  $U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 28,8 + 90,7) = -385 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 e)  $U = -150,0 - (-20,6 + 95,9 + 28,8 - 90,7) = -163 \text{ kcal mol}^{-1}$

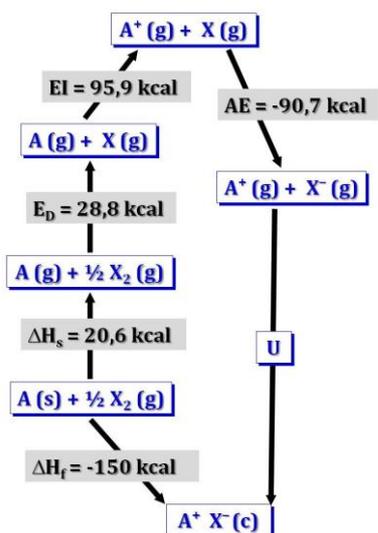
(Valencia 1999)

Respecto al signo de las energías implicadas en el proceso cabe decir que:

energía de ionización de A ( $E_i$ )  
 energía de disociación de  $X_2$  ( $E_D$ )  
 energía de sublimación de A ( $\Delta_s H$ ) }  $\rightarrow > 0$  (corresponden a procesos endotérmicos)

afinidad electrónica de X ( $E_{ea}$ )  
 entalpía de formación de AX ( $\Delta_f H$ ) }  $\rightarrow < 0$  (corresponden a procesos exotérmicos)

Respecto a la energía de disociación de  $X_2$  ( $E_D$ ), según la estequiometría del proceso, el valor a utilizar es la mitad del valor dado.



El ciclo de Born-Haber permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico como AX. De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:

$$\Delta_f H = \Delta_s H + E_D + E_i + E_{ea} + U$$

Despejando  $U$  y sustituyendo:

$$U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 28,8 - 90,7)$$

$$U = -205 \text{ kcal mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

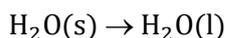
2.11. Calcule la variación de energía interna para el proceso de fusión de un mol de hielo a 0 °C y 1 atm, sabiendo que en estas condiciones el sistema absorbe 1 440 calorías.

(Datos. Densidad del hielo a 0 °C = 0,92 g cm<sup>-3</sup>; densidad del agua líquida = 1,00 g cm<sup>-3</sup>.)

$R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Valencia 1999)

El proceso del que se desea saber la variación de energía interna es:



De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

donde  $Q$  es el calor por el sistema y  $W$  el trabajo realizado contra el sistema.

$$\Delta U = Q - p\Delta V \rightarrow \begin{cases} Q = \text{calor intercambiado por el sistema} \\ p\Delta V = \text{trabajo realizado contra el sistema} \end{cases}$$

$$W = p\Delta V = 1 \text{ atm} \cdot \left( 18 \text{ g agua} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ agua}}{1 \text{ g agua}} - 18 \text{ g hielo} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ hielo}}{0,92 \text{ g hielo}} \right) = -1,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{atm}}{\text{cm}^3}$$

Cambiando unidades:

$$-1,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{atm}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1,98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = -0,030 \text{ cal}$$

Sustituyendo en la expresión de  $\Delta U$ :

$$\Delta U = 1\,440 - (-0,030) \approx 1\,440 \text{ cal mol}^{-1}$$

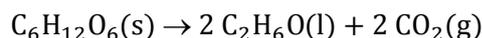
Como se observa, cuando no aparecen gases en el proceso, el trabajo es despreciable comparado con el calor, lo cual es debido a la pequeña variación de volumen que se produce en el cambio de fase de sólido a líquido.

2.12. Los calores de combustión de la glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ , y del etanol,  $C_2H_6O$ , son respectivamente,  $-2\,816,8$  y  $-1\,366,9$  kJ mol<sup>-1</sup>.

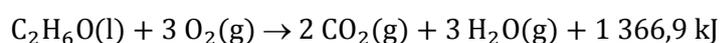
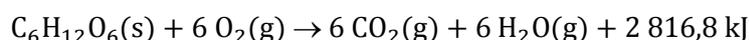
¿Cuál es el calor desprendido cuando se forma un mol de etanol por fermentación de glucosa?

(Galicia 1999)

La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:



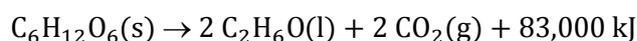
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión de la glucosa y del etanol son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



Este valor de la entalpía corresponde a la cantidad de calor desprendido en la formación de 2 mol de  $C_2H_6O$  en la fermentación de glucosa; para un mol:

$$\frac{-83,000 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -41,500 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.13. La "reacción de la termita" produce hierro por reducción del trióxido de dihierro con aluminio. Sabiendo que el calor de formación del óxido de aluminio es  $-400$  kcal mol<sup>-1</sup> y el del trióxido de dihierro  $-200$  kcal mol<sup>-1</sup>, calcule:

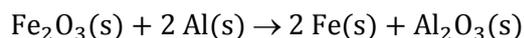
a) El calor liberado en la fabricación de 1,00 kg de hierro por la reacción de la termita.

b) ¿Cuántos gramos de agua podrían calentarse de 0 °C a 100 °C utilizando el calor liberado al formarse un mol de óxido de aluminio por la reacción de la termita?

(Dato. Calor específico del agua =  $1,00$  cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>)

(Castilla y León 2000)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de la termita es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(Al_2O_3) - \Delta_f H^\circ(Fe_2O_3) =$$

$$= \left( 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-400 \text{ kcal}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right) - \left( 1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-200 \text{ kcal}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = -200 \text{ kcal mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del Al(s) y Fe(s) ya que por convenio estos valores son nulos.

Relacionando la entalpía de reacción con la cantidad de sustancia se obtiene el calor desprendido en el proceso:

$$1,00 \text{ kg Fe} \cdot \frac{10^3 \text{ g Fe}}{1 \text{ kg Fe}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} \cdot \frac{-200 \text{ kcal}}{2 \text{ mol Fe}} = -1,79 \cdot 10^3 \text{ kcal}$$

b) Considerando que el calentamiento del agua tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{reacción}} \rightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_{\text{reacción}} = \text{calor cedido en la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T) + (n_{\text{Al}} \Delta H^\circ) = 0$$

$$\left( m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \cdot (100 - 0)^\circ\text{C} \right) + \left( 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-200 \text{ kcal}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} \right) = 0$$

Se obtiene,  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,00 \cdot 10^3 \text{ g}$ .

2.14. Para la descomposición del óxido de plata, a 298 K y 1 atm, según la ecuación química:



se sabe que  $\Delta H = -30,6 \text{ kJ}$  y  $\Delta S = 60,2 \text{ J K}^{-1}$ .

Calcule:

- El valor de  $\Delta G$  para esa reacción.
- La temperatura a la que  $\Delta G = 0$ . (Suponga que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no cambian con la temperatura y que se sigue estando a 1 atm).
- La temperatura a la que será espontánea la reacción.

(Murcia 2000)

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  a 298 K es:

$$\Delta G^\circ = -30,6 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 60,2 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -48,5 \text{ kJ}$$

b-c) Despejando  $T$  en la expresión anterior cuando  $\Delta G^\circ = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-30,6 \text{ kJ}}{60,2 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -508 \text{ K}$$

Como se observa, se obtiene un **valor absurdo de  $T$** , ya que se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

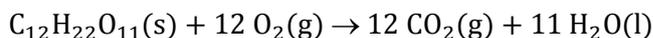
Se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción **es espontánea a cualquier temperatura**.

2.15. Un ciclista consume, durante las carreras,  $40,0 \text{ kJ min}^{-1}$  de energía por encima de sus necesidades normales. Calcule el volumen de una bebida energética, con una fracción molar 0,0200 de sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , con densidad  $1,35 \text{ g cm}^{-3}$ , que ha de tomar para compensar las necesidades extra de energía al disputar una etapa de 6,00 horas.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{CO}_2 = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O} = -285,8$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = -2\,225$ )

(Extremadura 2000) (Castilla y León 2015)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la sacarosa es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 11 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 12 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \\ &= \left( 11 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 12 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \frac{-2\,225 \text{ kJ}}{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -5,64 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando el consumo energético de la carrera con la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de sacarosa que se necesita para la carrera:

$$6,00 \text{ h} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \cdot \frac{-40,0 \text{ kJ}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{-5,64 \cdot 10^3 \text{ kJ}} = 2,55 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

Para relacionar el número de moles de soluto con el volumen de disolución es preciso conocer el volumen que ocupa una cierta masa de disolución.

Convirtiendo la fracción molar en razón molar:

$$\frac{0,0200 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{0,0200 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 0,980 \text{ mol H}_2\text{O}} \rightarrow \frac{0,0200 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{0,980 \text{ mol H}_2\text{O}}$$

La masa de disolución que corresponde a esa razón molar es:

$$\left. \begin{aligned} 0,0200 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \frac{342,0 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} &= 6,80 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \\ 0,980 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} &= 17,6 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned} \right\} \rightarrow 24,4 \text{ g disolución}$$

El volumen de disolución es:

$$24,4 \text{ g disolución} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1,35 \text{ g disolución}} = 18,1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}$$

El volumen de bebida energética que se necesita para la carrera es:

$$2,55 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \frac{18,1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{0,0200 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} = 2,31 \text{ L disolución}$$

2.16. La gasolina es una mezcla de hidrocarburos entre  $C_5$  y  $C_{10}$ . Calcule:

- a) Calor desprendido en la combustión de 5,00 L de una gasolina que contiene 50,0 % de octano, 30,0 % de hexano y 20,0 % de pentano.  
 b) Las entalpías de formación del pentano y hexano.  
 c) Volumen de aire, medido en c.n., necesario para la combustión de 5,00 L de gasolina.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $CO_2(g) = -393$ ;  $H_2O(l) = -286$ ; octano = -250

$\Delta_c H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): pentano = -3 537; hexano = -4 163

Densidad de la gasolina = 0,830 g cm<sup>-3</sup>. El aire contiene 21,0 % en volumen de  $O_2$

$R = 0,082$  atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(Valencia 2000)

a) La masa de los 5,00 L de gasolina es:

$$5,00 \text{ L gasolina} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ gasolina}}{1 \text{ L gasolina}} \cdot \frac{0,830 \text{ g gasolina}}{1 \text{ cm}^3 \text{ gasolina}} = 4,15 \cdot 10^3 \text{ g gasolina}$$

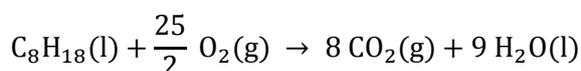
Considerando la composición de la mezcla viene expresada como porcentaje en masa, el número de moles de cada componente en esa cantidad de gasolina es:

$$4,15 \cdot 10^3 \text{ g gasolina} \cdot \frac{20,0 \text{ g } C_5H_{12}}{100 \text{ g gasolina}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_5H_{12}}{72,0 \text{ g } C_5H_{12}} = 11,5 \text{ mol } C_5H_{12}$$

$$4,15 \cdot 10^3 \text{ g gasolina} \cdot \frac{30,0 \text{ g } C_6H_{14}}{100 \text{ g gasolina}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_{14}}{86,0 \text{ g } C_6H_{14}} = 14,5 \text{ mol } C_6H_{14}$$

$$4,15 \cdot 10^3 \text{ g gasolina} \cdot \frac{50,0 \text{ g } C_8H_{18}}{100 \text{ g gasolina}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114,0 \text{ g } C_8H_{18}} = 18,2 \text{ mol } C_8H_{18}$$

La entalpía de combustión del octano,  $C_8H_{18}$ , se puede calcular a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

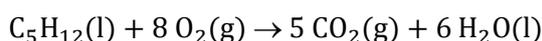
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 9 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 8 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_8H_{18}) = \\ &= \left(9 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(8 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } C_8H_{18} \cdot \frac{-250 \text{ kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}}\right) = -5,49 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

Los calores desprendidos en la combustión de cada uno de los componentes de la gasolina y el calor total son:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= 11,5 \text{ mol } C_5H_{12} \cdot \frac{-3 537 \text{ kJ}}{\text{mol } C_5H_{12}} = -4,07 \cdot 10^4 \text{ kJ} \\ Q_2 &= 14,5 \text{ mol } C_6H_{14} \cdot \frac{-4 163 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{14}} = -6,04 \cdot 10^4 \text{ kJ} \\ Q_3 &= 18,2 \text{ mol } C_8H_{18} \cdot \frac{-5 468 \text{ kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}} = -9,95 \cdot 10^4 \text{ kJ} \end{aligned} \right\} \rightarrow Q_t = -2,01 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

b) A partir de la entalpía de combustión del pentano (l) se puede obtener su entalpía de formación:

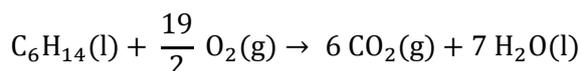


De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción, para la ecuación citada:

$$\left(1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{-3537 \text{ kJ}}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}}\right) = \left(6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(5 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12})$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12}) = -144 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

■ Repitiendo el proceso con la combustión del hexano (l):



$$\left(1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{-4163 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}}\right) = \left(7 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(6 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14})$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}) = -197 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

c) Relacionando los componentes de la gasolina con  $\text{O}_2$ :

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= 11,5 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{8 \text{ mol O}_2}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}} = 92,0 \text{ mol O}_2 \\ n_2 &= 14,5 \text{ mol C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{19 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}} = 138 \text{ mol O}_2 \\ n_3 &= 18,2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{25 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 228 \text{ mol O}_2 \end{aligned} \right\} \rightarrow n_t = 458 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire consumido en el proceso es:

$$V = \frac{(458 \text{ mol O}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21,0 \text{ L O}_2} = 4,88 \cdot 10^4 \text{ L aire}$$

2.17. Calcule la variación de entalpía para la siguiente reacción:



(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): CH<sub>4</sub>(g) = -74,80; CO<sub>2</sub>(g) = -393,5; H<sub>2</sub>O(l) = -285,8)

(Canarias 2000)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = \\ &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-74,80 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) = -890,3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.18. Se colocan 0,6325 g de ácido benzoico (sólido a temperatura ambiente) en una bomba calorimétrica (calorímetro adiabático que funciona a volumen constante). En la bomba, rodeando al reactor, hay 2,00 L de agua a temperatura inicial de 25,00 °C. La capacidad calorífica del calorímetro (excluyendo el agua) se ha determinado en un experimento anterior y es de 44,366 cal °C<sup>-1</sup>.

Tras la combustión completa de los 0,6325 g de ácido benzoico la temperatura del agua alcanza 26,97 °C. Calcule:

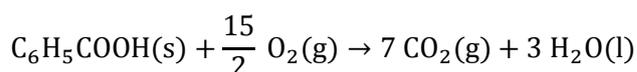
a) La energía interna de combustión por mol de ácido benzoico.

b) La entalpía de combustión por mol de ácido benzoico.

(Datos.  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  a 25 °C = 4,184 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  a 25 °C = 0,998 g mL<sup>-1</sup>;  $R = 8,3143$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(Castilla y León 2001)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del ácido benzoico es:



Considerando que el calorímetro es un sistema aislado, en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{cal}} + Q_{\text{c}} = 0 \rightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el H}_2\text{O} \\ Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión a } V \text{ cte.} \end{cases}$$

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T) + (k_{\text{cal}} \Delta T) + (n Q_V) = 0$$

El calor desprendido en la combustión de la muestra es:

$$Q_V = - \left[ \left( 2,000 \text{ L} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{0,998 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{4,184 \text{ J}}{\text{g K}} \right) + \left( 44,366 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \cdot \frac{4,184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \right) \right] \cdot (26,97 - 25,00) \text{ K}$$

Se obtiene,  $Q_V = -1,682 \cdot 10^4$  J.

Relacionando el calor con la cantidad de sustancia:

$$Q_V = \Delta U = \frac{-1,682 \cdot 10^4 \text{ J}}{0,6325 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot \frac{122,0 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{COOH}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -3\,244 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) La relación entre el calor molar a presión constante ( $\Delta H$ ) y el calor molar a volumen constante ( $\Delta U$ ) viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Siendo,  $\Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos} = 7 - 15/2 = -0,5$

Para la combustión de un mol de ácido benzoico:

$$\Delta H = (-3\,244 \text{ kJ mol}^{-1}) + [(-0,5) \cdot (8,3143 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}]$$

Se obtiene,  $\Delta H = -3\,245 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2.19. En la combustión de 24,5 L de una mezcla de  $n_1$  mol de etano y  $n_2$  mol de propano, a 25 °C y 1 atm, se liberan 1 889 kJ.

a) Calcule el número total de moles ( $n_1 + n_2$ ).

b) Escriba las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión del etano y del propano.

c) Calcule  $n_1$  y  $n_2$  e indique en qué cuantía contribuye cada gas a la entalpía total de la combustión.

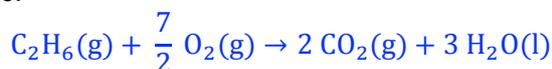
(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): etano (g) = -85,00; propano (g) = -104,0; dióxido de carbono (g) = -393,5; agua (l) = -285,8.  $R = 0,082$  atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(Castilla y León 2001)

a) Considerando comportamiento ideal se obtiene el número de moles de gas que integran la mezcla que se quema:

$$(n_1 + n_2) = \frac{1 \text{ atm} \cdot 24,5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 1,00 \text{ mol}$$

b-c) Las ecuaciones químicas correspondientes a las combustiones del etano y propano son, respectivamente:



La variación de entalpía asociada a ambos procesos puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

■ Combustión del  $\text{C}_2\text{H}_6$ :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = \\ &= \left( 3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-85,00 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right) = -1 559 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

■ Combustión del  $\text{C}_3\text{H}_8$ :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = \\ &= \left( 4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{-104,0 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right) = -2 220 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Para calcular la composición de la mezcla combustible es preciso resolver el sistema formado por las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} n_1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 + n_2 \text{ mol C}_3\text{H}_8 &= 1,00 \text{ mol mezcla} \\ n_1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-1 559 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} + n_2 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-2 220 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} &= -1 889 \text{ kJ} \end{aligned} \right\}$$

Se obtiene:

$$n_1 = 0,500 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \qquad n_2 = 0,500 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

La contribución de cada gas a la entalpía de mezcla se calcula a partir del calor desprendido en la combustión de las cantidades de cada uno de los gases en la misma:

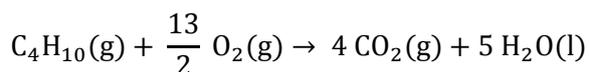
$$\frac{0,500 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-1 559 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}}{1 \text{ mol mezcla} \cdot \frac{-1 889 \text{ kJ}}{\text{mol mezcla}}} \cdot 100 = 41,3 \% \text{ C}_2\text{H}_6 \qquad \frac{0,500 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{-2 220 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8}}{1 \text{ mol mezcla} \cdot \frac{-1 889 \text{ kJ}}{\text{mol mezcla}}} \cdot 100 = 58,7 \% \text{ C}_3\text{H}_8$$

2.20. Un quemador industrial, alimentado con aire como comburente, consume 24,0 kg/h de butano como combustible. ¿Cuál es la potencia energética de este dispositivo?  
¿Cuál es la composición de los gases emitidos a la atmósfera?

(Datos. Entalpía de combustión del butano =  $-689,98 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Composición aproximada del aire atmosférico:  $\text{O}_2 = 20,0 \%$  y  $\text{N}_2 = 80,0 \%$ )

(Galicia 2001)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano es:



La cantidad de butano consumida es:

$$\frac{24,0 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{10^3 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58,0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = 413 \text{ mol h}^{-1}$$

Relacionando la cantidad de gas con su entalpía de combustión se obtiene la potencia calorífica:

$$\frac{413 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{-689,98 \text{ kcal}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} = -2,85 \cdot 10^5 \text{ kcal h}^{-1}$$

Los gases emitidos a la atmósfera son el  $\text{CO}_2$  formado en la combustión (el  $\text{H}_2\text{O}$  es líquida) y el  $\text{N}_2$  que acompaña al  $\text{O}_2$  del aire.

Teniendo en cuenta que, de acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla de gases la composición volumétrica coincide con la composición molar, el número de moles/h de cada gas emitido a la atmósfera es:

$$\left. \begin{array}{l} 413 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{4 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = 1,65 \cdot 10^3 \text{ mol CO}_2 \\ 413 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{13 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{80,0 \text{ mol N}_2}{20,0 \text{ mol O}_2} = 1,07 \cdot 10^4 \text{ mol N}_2 \end{array} \right\} \rightarrow 1,24 \cdot 10^4 \text{ mol mezcla}$$

Expresando el resultado como porcentaje en moles (volumen):

$$\frac{1,65 \cdot 10^3 \text{ mol CO}_2}{1,24 \cdot 10^4 \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 13,3 \% \text{ CO}_2 \quad \frac{1,07 \cdot 10^4 \text{ mol N}_2}{1,24 \cdot 10^4 \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 86,7 \% \text{ N}_2$$

2.21. Para la reacción hipotética  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , en determinadas condiciones, la energía de activación es  $32 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Para la reacción inversa la energía de activación es  $58 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Razone si la reacción dada es exotérmica o endotérmica.

(Canarias 2001)

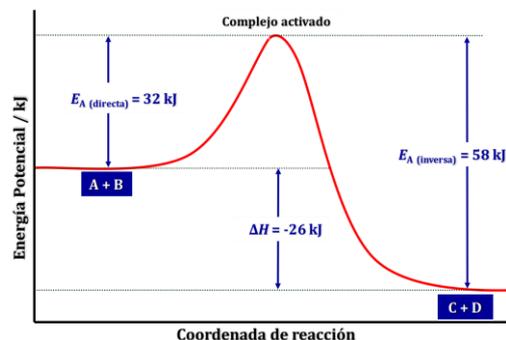
A partir del diagrama de entalpías correspondiente al proceso se deduce que la entalpía de reacción se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\Delta H = E_{\text{A (directa)}} - E_{\text{A (inversa)}}$$

El valor de  $\Delta H$  para dicha reacción es:

$$\Delta H = (32 - 58) \text{ kJ mol}^{-1} = -26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El signo negativo de la entalpía indica que se trata de una **reacción exotérmica**

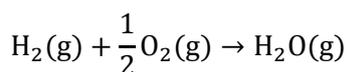


2.22. Un recipiente cerrado y aislado del exterior a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y presión de  $1 \text{ atm}$  contiene  $1,00 \text{ mol}$  de hidrógeno molecular y  $0,500 \text{ mol}$  de oxígeno molecular. Por medio de una chispa eléctrica se provoca la explosión de la mezcla. Calcule la temperatura y la presión máximas conseguidas teóricamente por el vapor de agua formado en el proceso. El calor de formación del vapor de agua a volumen constante es  $-57,50 \text{ kcal mol}^{-1}$  y la capacidad calorífica a volumen constante del vapor de agua entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y temperaturas muy elevadas es de  $0,680 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Balears 2001)

Considerando que la formación del agua viene expresada por la siguiente ecuación química:



y que se trata de cantidades estequiométricas y que, además, la reacción tiene lugar en un sistema aislado, en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_r + Q_v \rightarrow \begin{cases} Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \\ Q_v = \text{calor absorbido por la agua a } V \text{ cte.} \end{cases}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_r = n \Delta_f H \\ Q_v = m C_v \Delta T \end{array} \right\} \rightarrow n \Delta_f H + m C_v \Delta T$$

La temperatura que alcanza el vapor es:

$$\left( 1,00 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-57,50 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} \right) + \left( 1,00 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}} \cdot (0,680 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot \Delta T \right) = 0$$

Se obtiene,  $\Delta T = 4\,698 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El valor de  $T_{\text{vapor}}$  es:

$$T_{\text{vapor}} = \Delta T + 25 \text{ }^\circ\text{C} = 4\,723 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Suponiendo que el proceso tiene lugar en un recipiente de 1,00 L y considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por el vapor de agua a esa temperatura es:

$$p = \frac{(1,00 \text{ mol H}_2\text{O}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (4\,723 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 410 \text{ atm}$$

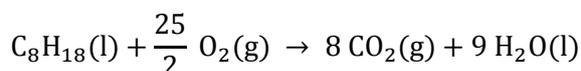
2.23. El octano,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , es un hidrocarburo líquido de densidad  $0,790 \text{ kg L}^{-1}$ . Calcule:

- La entalpía de combustión del octano en estado tipo.
- La variación de energía interna, en estado tipo, para la reacción anterior.
- ¿Cuál será el volumen de octano, medido en condiciones normales, que debe quemarse para evaporar 100 g de agua, inicialmente a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$ ;  $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) = -249,9$ . Entalpía de vaporización  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 40,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Capacidad calorífica molar  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Valencia 2001)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del  $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$  es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 9 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \\ &= \left( 9 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 8 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{-249,9 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -5\,470 \text{ kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) La variación de energía interna se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

siendo  $\Delta n =$  moles de gas en productos – moles de gas en reactivos =  $8 - 25/2 = -4,5$

El valor de la energía interna es:

$$\Delta U^\circ = (-5\,470 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-4,5) \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}]$$

Se obtiene,  $\Delta U^\circ = -5\,459 \text{ kJ mol}^{-1}$

c) Considerando como aislado, el sistema formado por agua y octano, se puede escribir:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_{\text{vap}} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el } H_2O \\ Q_{\text{vap}} = \text{calor de vaporización} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión del } C_8H_{18} \end{cases}$$

$$(n_{H_2O} C_{H_2O} \Delta T) + (n_{H_2O} \cdot \Delta_{\text{vap}} H^\circ) + Q_c = 0$$

El calor desprendido en la combustión es:

$$Q_c = \left( -100 \text{ g } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18,0 \text{ g } H_2O} \right) \cdot \left( (75,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 - 25) \text{ K} + 40,6 \text{ kJ mol}^{-1} \right)$$

Se obtiene,  $Q_c = -257 \text{ kJ}$ .

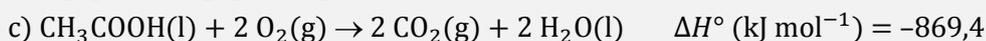
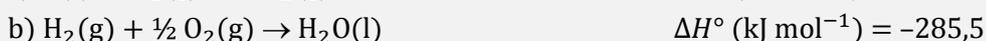
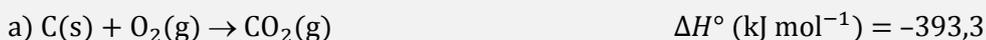
Relacionando el calor con la entalpía de combustión del  $C_8H_{18}$  se obtiene la masa de este que debe quemarse:

$$-257 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{-5\,459 \text{ kJ}} \cdot \frac{114,0 \text{ g } C_8H_{18}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ kg } C_8H_{18}}{10^3 \text{ g } C_8H_{18}} = 5,36 \cdot 10^{-3} \text{ kg } C_8H_{18}$$

Relacionando este valor con la densidad se obtiene que el volumen es:

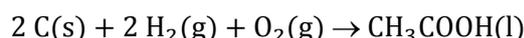
$$5,36 \cdot 10^{-3} \text{ kg } C_8H_{18} \cdot \frac{1 \text{ L } C_8H_{18}}{0,790 \text{ kg } C_8H_{18}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL } C_8H_{18}}{1 \text{ L } C_8H_{18}} = 6,79 \text{ mL } C_8H_{18}$$

2.24. Determine la entalpía de formación del ácido acético a partir de las siguientes reacciones:

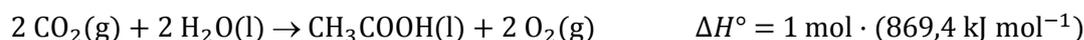


(Valencia 2001) (Balears 2014)

La ecuación termoquímica correspondiente a la formación del ácido acético es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas pueden reescribirse como:



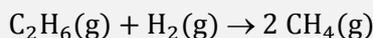
Sumando estas ecuaciones se obtiene:



2.25. Las entalpías normales de combustión del hidrógeno gas, carbono sólido, metano gas y etano gas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) son, respectivamente,  $-285,8$ ;  $-393,5$ ;  $-889,5$  y  $-1\,558,3$ ; siendo  $\text{H}_2\text{O(l)}$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  los productos de las reacciones de combustión. Calcule:

a) La entalpía estándar de formación del metano y etano gas.

b)  $\Delta H^\circ$  de la reacción:



c)  $\Delta G^\circ$  de la reacción anterior. ¿Es espontánea esta reacción?

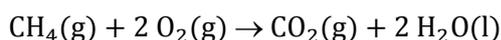
(Datos. Sustancia	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	186,3	229,6	130,7

(Canarias 2002) (Córdoba 2005)

a) Considerando que las entalpías de combustión de carbono e hidrógeno coinciden con las de formación de dióxido de carbono y agua, respectivamente, la entalpía de combustión del metano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

■ Combustión del metano:



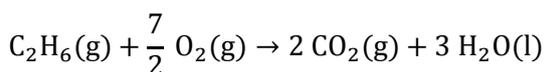
Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$$

$$\left(1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-889,5 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) = \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -75,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

■ Procediendo de la misma forma para la combustión del etano:



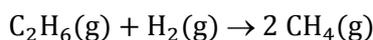
$$\Delta H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) =$$

$$\left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-1\,558,3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}\right) = \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -86,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En ambos casos no se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) La entalpía de la reacción:



puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) =$$

$$= \left(2 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-75,6 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) - \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-86,1 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}\right) = -65,1 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $H_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2 S^\circ(\text{CH}_4) - [S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)] \\ &= \left(2 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{186,3 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CH}_4}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{130,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{229,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}_2\text{H}_6}\right) = 12,30 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  a 298 K es:

$$\Delta G^\circ = -65,1 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 12,30 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -68,7 \text{ kJ}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

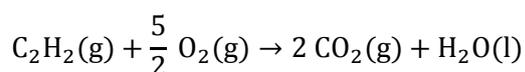
por lo que se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

(En el problema propuesto en Canarias 2002 solo se preguntan los apartados a y b).

2.26. A 25 °C los calores de formación del agua líquida y del dióxido de carbono son, respectivamente, -68,31 y -94,03 kcal mol<sup>-1</sup>. El calor de combustión del acetileno (etino) cuando el agua queda en estado líquido es de -310,61 kcal mol<sup>-1</sup>. Calcule el calor de formación del acetileno.

(Balears 2002)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del acetileno es:



La entalpía de combustión del acetileno puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \\ \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{-310,61 \text{ kcal}}{\text{mol C}_2\text{H}_2}\right) &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-68,31 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-94,03 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 54,24 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.27. Tanto el etanol,  $C_2H_5OH$ , como la gasolina (supuestamente octano puro,  $C_8H_{18}$ ) se usan como combustibles para automóviles.

a) Establezca las reacciones de combustión de ambos compuestos.

b) Calcule las entalpías de combustión del etanol y la gasolina.

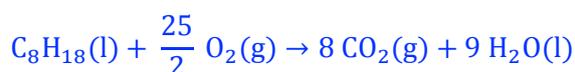
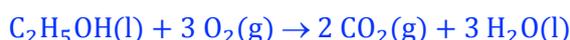
c) Si la gasolina se está vendiendo a 0,900 €/L. ¿Cuál debería ser el precio del litro de etanol para proporcionar la misma cantidad de energía por peso?

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): octano = -249,9; etanol = -277,0; CO<sub>2</sub> = -393,5; H<sub>2</sub>O = -285,8.

Densidad (g cm<sup>-3</sup>): octano = 0,7025; etanol = 0,7894)

(Castilla y León 2002) (Castilla y León 2009)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y octano, son respectivamente:



b) La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del etanol:

$$\Delta H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH)$$

$$= \left( 3 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} \right) + \left( 2 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right) - 1 \text{ mol } C_2H_5OH \cdot \frac{-277,0 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_5OH}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH) = -1\,367 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

▪ Procediendo de la misma forma para la combustión del octano:

$$\Delta H^\circ = 9 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 8 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_8H_{18})$$

$$= \left( 9 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} \right) + \left( 8 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right) - \left( 1 \text{ mol } C_8H_{18} \cdot \frac{-249,9 \text{ kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}) = -5\,470 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En ambos casos no se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del O<sub>2</sub>(g) ya que por convenio este valor es nulo.

c) Relacionando en la gasolina el precio con su entalpía de combustión se obtiene cuanto cuesta producir cada kJ de energía:

$$\frac{0,900 \text{ €}}{\text{L } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ L } C_8H_{18}}{10^3 \text{ mL } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mL } C_8H_{18}}{0,7025 \text{ g } C_8H_{18}} \cdot \frac{114,0 \text{ g } C_8H_{18}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{5\,470 \text{ kJ}} = 2,67 \cdot 10^{-5} \text{ € kJ}^{-1}$$

Relacionando el valor anterior obtenido para la gasolina con la entalpía de combustión del etanol se obtiene su precio por litro para producir la misma cantidad de energía:

$$\frac{2,67 \cdot 10^{-5} \text{ €}}{\text{kJ}} \cdot \frac{1\,374 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_5OH} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46,0 \text{ g } C_2H_5OH} \cdot \frac{0,7984 \text{ g } C_2H_5OH}{1 \text{ mL } C_2H_5OH} \cdot \frac{10^3 \text{ mL } C_2H_5OH}{1 \text{ L } C_2H_5OH} = 0,647 \frac{\text{€}}{\text{L } C_2H_5OH}$$

2.28. En un recipiente cerrado se introducen 1,890 g de ácido benzoico sólido ( $C_6H_5COOH$ ) y un exceso de oxígeno, colocando posteriormente el recipiente dentro de otro, también cerrado con 18,84 kg de agua a 25 °C. El calor que se desprende en la combustión del ácido benzoico eleva la temperatura del agua 0,632 °C. Calcule:

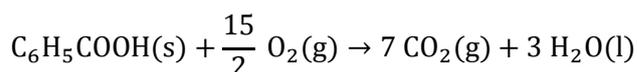
a) El calor molar estándar de combustión a volumen constante del ácido benzoico.

b) El calor molar estándar de combustión a presión constante del ácido benzoico.

(Datos. Capacidad calorífica específica  $H_2O$  a 25°C = 0,9980 cal  $g^{-1} °C^{-1}$ .  $R = 1,9872$  cal  $mol^{-1} K^{-1}$ )

(Valencia 2002)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del ácido benzoico es:



Considerando que  $H_2O$  y  $C_6H_5COOH$  forman un sistema aislado,  $Q_{sistema} = 0$ , se puede escribir:

$$Q_{sistema} = Q_{H_2O} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el } H_2O \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión a } V \text{ cte} \end{cases}$$

$$(m_{H_2O} C_{H_2O} \Delta T) + (n Q_V) = 0$$

Sustituyendo:

$$18,84 \text{ kg} \cdot \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{0,9980 \text{ cal}}{g °C} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{10^3 \text{ cal}} \cdot 0,632 °C + 1,890 \text{ g } C_6H_5COOH \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_5COOH}{122,0 \text{ g } C_6H_5COOH} \cdot Q_V = 0$$

Se obtiene,  $Q_V = \Delta U^\circ = -767,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

b) La relación entre el calor molar a presión constante ( $\Delta H$ ) y el calor molar a volumen constante ( $\Delta U$ ) viene dada por la expresión:

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos} = (7 - 15/2) = -0,5$

El valor del calor a presión constante es:

$$\Delta H^\circ = (-767,1 \text{ kcal mol}^{-1}) + [(-0,5 \text{ mol}) \cdot (1,9872 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} K^{-1}) \cdot (25 + 273,15) K]$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -767,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

(Problema similar al propuesto en Castilla y León 2001 solo que aquí se omite la capacidad calorífica del calorímetro).

2.29. Calcule la energía del enlace O-H a partir de los siguientes datos:



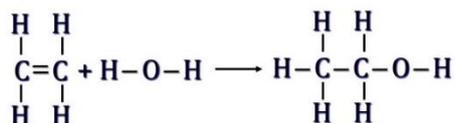
Energías de enlace ( $kcal \text{ mol}^{-1}$ ): C=C: 147; C-H: 99; C-C: 83; C-O: 86.

(Valencia 2002)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C=C, 4 moles de enlaces C-H, 2 moles de enlaces O-H, mientras que se forman 5 moles de enlaces C-H, 1 mol de enlaces C-C, 1 mol de enlaces C-O y 1 mol de enlaces O-H.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (E_{\text{C}=\text{C}} + 4 E_{\text{C}-\text{H}} + 2 E_{\text{O}-\text{H}}) - (5 E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{C}-\text{C}} + E_{\text{C}-\text{O}} + E_{\text{O}-\text{H}}) = \\ &= (E_{\text{C}=\text{C}} + E_{\text{O}-\text{H}}) - (E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{C}-\text{C}} + E_{\text{C}-\text{O}}) \end{aligned}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} -11 \text{ kcal} &= \left( 1 \text{ mol C} = \text{C} \cdot \frac{147 \text{ kcal}}{\text{mol C} = \text{C}} \right) + (1 \text{ mol O-H} \cdot E_{\text{O-H}}) - \\ &- \left( 1 \text{ mol C-C} \cdot \frac{83 \text{ kcal}}{\text{mol C-C}} \right) - \left( 1 \text{ mol C-H} \cdot \frac{99 \text{ kcal}}{\text{mol C-H}} \right) - \left( 1 \text{ mol C-O} \cdot \frac{86 \text{ kcal}}{\text{mol C-O}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $E_{\text{O-H}} = 110 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

2.30. Calcule la afinidad electrónica del cloro a partir de los siguientes datos:

energía de sublimación del calcio:  $46,0 \text{ kcal mol}^{-1}$

primera energía de ionización del calcio =  $6,10 \text{ eV}$

segunda energía de ionización del calcio =  $11,90 \text{ eV}$

energía de disociación del enlace Cl-Cl =  $58,0 \text{ kcal mol}^{-1}$

energía reticular del  $\text{CaCl}_2 = -513 \text{ kcal mol}^{-1}$

entalpía de formación del  $\text{CaCl}_2 = -179 \text{ kcal mol}^{-1}$

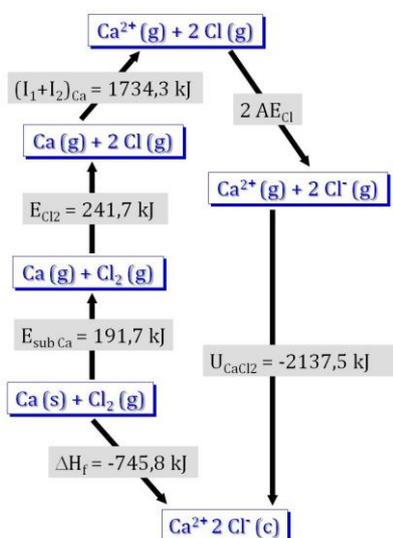
(Datos.  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ;  $1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

(Valencia 2002)

El ciclo de Born-Haber permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico.

Una aplicación del ciclo es, conocida la energía reticular, calcular la afinidad electrónica del no metal que forma el compuesto.

Escribiendo todas las energías en las mismas unidades,  $\text{kJ mol}^{-1}$ :



$$E_{\text{sub}}(\text{Ca}) = \frac{46,0 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = 192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{i_1}(\text{Ca}) = \frac{6,10 \text{ eV}}{\text{átomo}} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomo}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 588 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{i_2}(\text{Ca}) = \frac{11,90 \text{ eV}}{\text{átomo}} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomo}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 1147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{(\text{Cl}-\text{Cl})} = \frac{58,0 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{(\text{CaCl}_2)} = \frac{-513,0 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = -2138 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{(\text{CaCl}_2)}^{\circ} = \frac{-179 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = -746 \text{ kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), se puede escribir:

$$\Delta_f H_{(\text{CaCl}_2)}^{\circ} = E_{\text{sub}(\text{Ca})} + E_{(\text{Cl}-\text{Cl})} + (E_{i_1} + E_{i_1})_{(\text{Ca})} + U_{\text{CaCl}_2} + 2 E_{\text{ea}(\text{Cl})}$$

Sustituyendo los valores de las energías dadas:

$$\left(1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \frac{-746 \text{ kJ}}{\text{mol CaCl}_2}\right) = \left(1 \text{ mol Ca} \cdot \frac{192 \text{ kJ}}{\text{mol Ca}}\right) + \left(1 \text{ mol Cl} \cdot \frac{242 \text{ kJ}}{\text{mol Cl}}\right) + \left(1 \text{ mol Ca} \cdot \frac{1735 \text{ kJ}}{\text{mol Ca}}\right) + \left(1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \frac{-2138 \text{ kJ}}{\text{mol CaCl}_2}\right) + 2 E_{\text{ea}(\text{Cl})}$$

Se obtiene,  $E_{\text{ea}(\text{Cl})} = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2.31. El análisis elemental de un compuesto determinó que este estaba formado únicamente por carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Por combustión de una muestra del mismo se recogieron 72,68 L de una mezcla de gases formada por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  y oxígeno sobrante, medidos a unas determinadas condiciones de presión y temperatura. El análisis volumétrico de dicha mezcla arrojó los siguientes resultados: 27,74 % de dióxido de carbono, 48,53 % de agua y 6,93 % de nitrógeno.

a) Determine la fórmula empírica del compuesto.

b) Sabiendo que la densidad del compuesto, en estado gaseoso, es  $1,80 \text{ g dm}^{-3}$ , cuando la presión es de 748 Torr y la temperatura de  $27^\circ\text{C}$ , ¿cuál es su fórmula molecular?

c) Se sabe que las entalpías de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son, en condiciones estándar,  $-394,76$  y  $-286,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, y que en la combustión de 32,25 g del compuesto, también en condiciones estándar, se desprenden 1249,82 kJ. ¿Cuál es la entalpía de formación del compuesto en dichas condiciones?

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Murcia 2002)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar, así se puede calcular el número de moles de átomos de cada elemento:

$$72,68 \text{ mol mezcla} \cdot \frac{27,74 \text{ mol CO}_2}{100 \text{ mol mezcla}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} = 20,16 \text{ mol C}$$

$$72,68 \text{ mol mezcla} \cdot \frac{48,53 \text{ mol H}_2\text{O}}{100 \text{ mol mezcla}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 70,54 \text{ mol H}$$

$$72,68 \text{ mol mezcla} \cdot \frac{6,93 \text{ mol N}_2}{100 \text{ mol mezcla}} \cdot \frac{2 \text{ mol N}}{1 \text{ mol N}_2} = 10,07 \text{ mol N}$$

Para obtener la fórmula empírica se divide el número de moles de cada elemento por la menor de estas cantidades para saber cuántos átomos de cada elemento se combinan con uno del que se encuentre en menor proporción:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{20,16 \text{ mol C}}{10,07 \text{ mol N}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol N}} \\ \frac{70,54 \text{ mol H}}{10,07 \text{ mol N}} = 7 \frac{\text{mol H}}{\text{mol N}} \end{array} \right\} \rightarrow \text{fórmula empírica: } (\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_n$$

b) Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado permite calcular la masa molar de la sustancia problema:

$$M = \frac{1,80 \text{ g} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273,15) \text{ K} \cdot 760 \text{ Torr}}{748 \text{ Torr} \cdot 1 \text{ L}} \cdot \frac{760 \text{ Torr}}{1 \text{ atm}} = 45,0 \text{ g mol}^{-1}$$

Con la masa molar y la fórmula empírica se obtiene la fórmula molecular:

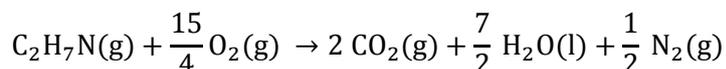
$$n = \frac{45,0 \text{ g}}{2 \text{ mol C} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 7 \text{ mol H} \cdot \frac{1,0 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} + 1 \text{ mol N} \cdot \frac{14,0 \text{ g N}}{1 \text{ mol N}}} = 1$$

La fórmula molecular de la sustancia es  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ .

c) Relacionando el calor desprendido en la combustión con la cantidad de sustancia quemada se obtiene su entalpía de combustión:

$$\Delta_c H^\circ = \frac{-1\,249,82 \text{ kJ}}{32,25 \text{ g C}_2\text{H}_7\text{N}} \cdot \frac{45,0 \text{ g C}_2\text{H}_7\text{N}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_7\text{N}} = -1\,744 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \frac{7}{2} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \frac{-1\,744 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_7\text{N}} \right) = \left( \frac{7}{2} \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286,75 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394,76 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = -49,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  y  $\text{N}_2(\text{g})$  ya que por convenio estos valores son nulos.

2.32. Para la reacción:



Calcule la entalpía del enlace H–Cl, si las entalpías de los enlaces H–H y Cl–Cl son, respectivamente,  $435 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(Córdoba 2003)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}}(\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}}(\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces H–H y otro mol de enlaces Cl–Cl, mientras que se forman 2 moles de enlaces H–Cl.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H^\circ = (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) - (2 E_{\text{H-Cl}})$$

Sustituyendo:

$$-184,4 \text{ kJ} = \left(1 \text{ mol H-H} \cdot \frac{435 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}}\right) + \left(1 \text{ mol Cl-Cl} \cdot \frac{243 \text{ kJ}}{\text{mol Cl-Cl}}\right) - (2 \text{ mol H-Cl} \cdot E_{\text{H-Cl}})$$

Se obtiene,  $E_{\text{H-Cl}} = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2.33. La propulsión de vehículos teniendo como combustible hidrógeno se presenta actualmente como la alternativa, respecto al motor de explosión clásico, con mayores posibilidades de éxito inmediato. Las principales ventajas que se plantean son la cantidad prácticamente ilimitada de combustible que puede estar disponible y los residuos no contaminantes del proceso. Todo el sistema se basa en hacer reaccionar hidrógeno gaseoso,  $\text{H}_2$ , con oxígeno gaseoso,  $\text{O}_2$ , para obtener agua (que sería el único producto del proceso).

El ingeniero químico que debe diseñar el mencionado sistema de propulsión se enfrenta a diversas cuestiones. ¿Sería capaz de resolver todos sus interrogantes?

a) Para empezar, le dice que ha encontrado en una tabla los siguientes datos:

Bloque de datos A

$$\Delta_{f,298}G = -237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298}H = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298}S = -163,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Bloque de datos B

$$\Delta_{f,298}G = -228,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298}H = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298}S = -44,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Él sabe que uno de estos conjuntos de datos corresponde al proceso en el que el agua aparece en forma gaseosa y el otro al que el agua se produce en forma líquida, ¿pero cuál corresponde a cuál? Razónelo.

b) A continuación, aclare por qué es interesante esta reacción para obtener energía y cuánta energía se puede obtener de cada kg de combustible en cada uno de los procesos.

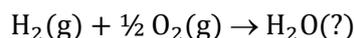
c) Determine también si se obtendrá, trabajando a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , agua líquida o agua gas.

d) Por último, debe tenerse presente la importancia de optimizar el rendimiento energético. Técnicamente puede limitar las temperaturas a las que se produce la reacción dentro de un determinado rango con un valor mínimo de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , pero ¿cuál sería el valor máximo que se debería permitir?

Nota: Asuma que los valores de  $\Delta_f H^\circ$  y  $\Delta_f S^\circ$  no varían en el rango de temperaturas de trabajo y que siempre se van a poder mantener las condiciones estándar de reactivos y productos.

(Murcia 2003) (Cantabria 2015)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del  $\text{H}_2(\text{g})$  es:



En el **bloque A se registra un descenso de entropía**,  $\Delta_A S^\circ$ , de  $163,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , que es **mayor** que el registrado en el bloque B,  $\Delta_B S^\circ$ , de  $44,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Esto quiere decir que **los datos del bloque A corresponden a la formación de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$** , mientras que los datos del bloque B corresponden a  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

Respecto a la entalpía, en el **bloque A se tiene**,  $\Delta_A H^\circ$ , de  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , que es **mayor** que el valor del bloque B,  $\Delta_B H^\circ$ , de  $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La diferencia entre ambos valores es  $44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valor positivo que quiere decir que en el cambio de estado se absorbe calor, por lo tanto, **los datos del bloque A corresponden a la formación de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$** , mientras que los del bloque B corresponden a  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

b) **La combustión del  $\text{H}_2$  produce  $\text{H}_2\text{O}$ , sustancia que no produce contaminación ambiental**, por lo que desde este punto de vista, se puede decir que **el  $\text{H}_2$  es un combustible limpio**. La cantidad de energía que obtiene en cada proceso es:

■ Bloque A: se forma  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

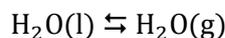
$$\frac{10^3 \text{ g H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,0 \text{ g H}_2} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2} = -1,429 \cdot 10^5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

■ Bloque B: se forma  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\frac{10^3 \text{ g H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,0 \text{ g H}_2} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2} = -1,209 \cdot 10^5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

c) Se formará  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , ya que en el proceso de formación de esta sustancia es en el que se registra un mayor descenso en la energía de Gibbs,  $-237,2 \text{ kJ}$ , frente a  $-228,6 \text{ kJ}$  para  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

d) En el equilibrio  $\Delta G = 0$ , lo que permite calcular la temperatura de equilibrio del proceso:



Teniendo en cuenta que:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{(-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})}{[(-44,4) - (-163,2)] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 370 \text{ K} \rightarrow 97,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Por encima de esta temperatura, el  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  se convierte en  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  con el consiguiente consumo de energía, la entalpía de vaporización, con lo que no se optimizaría el rendimiento energético.

2.34. En una experiencia encaminada a demostrar la ley de Hess se llevó a cabo de dos maneras distintas la reacción:



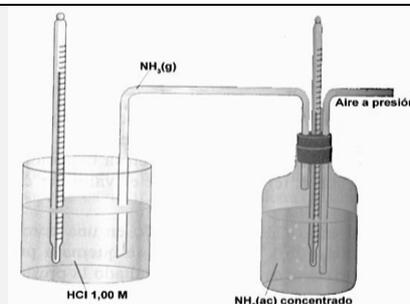
En primer lugar se añadieron en un calorímetro 8,00 mL de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  concentrado a 100 mL de  $\text{HCl}$  1,00 M (hay un ligero exceso de amoníaco). Los reactivos estaban inicialmente a  $23,8 \text{ }^\circ\text{C}$  y la temperatura final, después de la reacción, fue de  $35,8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En el segundo procedimiento, que se muestra parcialmente en la figura, se burbujeó aire a través de 100 mL de  $\text{NH}_3(\text{aq conc.})$  para desplazar el  $\text{NH}_3(\text{g})$ . Este se hizo burbujear en 100 mL de  $\text{HCl}(\text{aq})$  1,00 M. La temperatura del amoníaco concentrado descendió de  $19,3 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Al mismo tiempo, la temperatura del  $\text{HCl}(\text{aq})$  1,00 M se elevó de  $23,8 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $42,9 \text{ }^\circ\text{C}$  cuando finalizó la reacción con el  $\text{NH}_3(\text{g})$ .

a) Escriba las dos ecuaciones y calcule los valores de  $\Delta H$  para los dos procesos del segundo procedimiento.

b) Demuestre que, dentro de los límites del error experimental,  $\Delta H$  para la reacción neta tiene el mismo valor en las dos experiencias, confirmándose con ello la ley de Hess.

(Datos. Suponga que todas las disoluciones tienen un calor específico de  $4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y densidad de  $1,00 \text{ g mL}^{-1}$ )



(Extremadura 2003)

#### a) ■ Procedimiento experimental 1

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede escribir el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_1 = 0 \rightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por las disoluciones} \\ Q_1 = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T) + Q_1 = 0$$

Sustituyendo:

$$Q_1 = - \left( (100 + 8,00) \text{ mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1,00 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \right) \cdot (4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (35,8 - 23,8)^\circ\text{C} = -5,42 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Relacionando el calor desprendido con la cantidad de  $\text{HCl}$  que se consume se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\frac{-5,42 \cdot 10^3 \text{ J}}{100 \text{ mL HCl } 1,00 \text{ M}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL HCl } 1,00 \text{ M}}{1 \text{ L HCl } 1,00 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ L HCl } 1,00 \text{ M}}{1,00 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -54,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ **Procedimiento experimental 2**

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede escribir el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{HCl}} + Q_2 = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{NH}_3} = \text{calor desprendido por el NH}_3(\text{aq}) \\ Q_{\text{HCl}} = \text{calor absorbido por el HCl(aq)} \\ Q_2 = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{NH}_3} = m C \Delta T = 100 \text{ mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1,00 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \cdot (4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (13,2 - 19,3) \text{ }^\circ\text{C} = -2,55 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$Q_{\text{HCl}} = m' C \Delta T = 100 \text{ mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1,00 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \cdot (4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (42,9 - 23,8) \text{ }^\circ\text{C} = 7,98 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Sustituyendo:

$$Q_2 = -[(-2,55 \cdot 10^3 \text{ J}) + (7,98 \cdot 10^3 \text{ J})] = -5,43 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Relacionando el calor desprendido con la cantidad de HCl que se consume se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\frac{-5,43 \cdot 10^3 \text{ J}}{100 \text{ mL HCl } 1,00 \text{ M}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL HCl } 1,00 \text{ M}}{1 \text{ L HCl } 1,00 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ L HCl } 1,00 \text{ M}}{1,00 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) De acuerdo con la ley de Hess se cumple que:

$$\Delta_1 H = \Delta_2 H$$

Como se observa, el calor liberado en la reacción de neutralización,  $Q_1$ , coincide con,  $Q_2$ , la suma del calor liberado por la disolución de  $\text{NH}_3$  y el calor absorbido por la disolución de HCl.

2.35. Suponga que el carbón está formado exclusivamente por carbono, el gas natural por metano y la gasolina por hexano. Cuando se queman:

- ¿Cuál de estas sustancias produce mayor cantidad de energía por kg de combustible?
- ¿Cuál de estas sustancias produce mayor contaminación (cantidad de  $\text{CO}_2$ ) por kg de combustible?
- ¿Qué cantidades de estas tres sustancias se requieren para obtener una misma cantidad de energía, por ejemplo 1 000 kJ? En este caso, ¿qué combustible produce mayor contaminación?

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{CO}_2 = -394$ ;  $\text{H}_2\text{O} = -286$ ;  $\text{CH}_4 = -75,0$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{14} = -225$ )

(Valencia 2003)

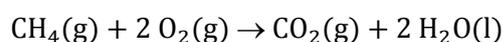
a) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión de C (carbón) es:



El calor que se desprende en la combustión de 1 kg de C (carbón) es:

$$\frac{10^3 \text{ g C}}{1 \text{ kg C}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol C}} = -3,28 \cdot 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

▪ La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de  $\text{CH}_4$  (gas natural) es:



la entalpía de combustión del metano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) \\ &= \left( 2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-75,0 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} \right) \end{aligned}$$

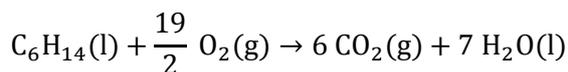
Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -891 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

El calor que se desprende en la combustión de 1 kg de  $\text{CH}_4$  (gas natural) es:

$$\frac{10^3 \text{ g CH}_4}{1 \text{ kg CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16,0 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{-891 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} = -5,57 \cdot 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

▪ La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (gasolina):



Procediendo de igual forma que con el metano:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 7 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}) \\ &= \left( 7 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 6 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{-225 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -4,14 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

El calor que se desprende en la combustión de 1 kg de  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (gasolina) es:

$$\frac{10^3 \text{ g C}_6\text{H}_{14}}{1 \text{ kg C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}}{86,0 \text{ g C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{-4,14 \cdot 10^3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}} = -4,82 \cdot 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De las tres sustancias propuestas, **el  $\text{CH}_4$  (gas natural)** es el combustible cuya combustión **produce mayor cantidad de energía por kg**.

b) Relacionando cada una de las sustancias con el  $\text{CO}_2$  producido en la combustión de las mismas:

$$\text{Carbón} \rightarrow \frac{10^3 \text{ g C}}{1 \text{ kg C}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} = 83,3 \text{ mol CO}_2 \text{ kg}^{-1}$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow \frac{10^3 \text{ g CH}_4}{1 \text{ kg CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16,0 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} = 62,5 \text{ mol CO}_2 \text{ kg}^{-1}$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow \frac{10^3 \text{ g C}_6\text{H}_{14}}{1 \text{ kg C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}}{86,0 \text{ g C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{6 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}} = 69,8 \text{ mol CO}_2 \text{ kg}^{-1}$$

De las tres sustancias propuestas, **el C(carbón)** es el combustible cuya combustión **produce mayor contaminación ( $\text{CO}_2$ ) por kg**.

c) Relacionando los diferentes valores de energía/kg de combustible con una misma cantidad de energía, -1 000 kJ:

$$\text{Carbón} \rightarrow (-1\,000\text{ kJ}) \cdot \frac{1\text{ kg C}}{-3,28 \cdot 10^4\text{ kJ}} \cdot \frac{10^3\text{ g C}}{1\text{ kg C}} = 30,5\text{ g C}$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow (-1\,000\text{ kJ}) \cdot \frac{1\text{ kg CH}_4}{-5,57 \cdot 10^4\text{ kJ}} \cdot \frac{10^3\text{ g CH}_4}{1\text{ kg CH}_4} = 18,0\text{ g CH}_4$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow (-1\,000\text{ kJ}) \cdot \frac{1\text{ kg C}_6\text{H}_{14}}{-4,82 \cdot 10^4\text{ kJ}} \cdot \frac{10^3\text{ g C}_6\text{H}_{14}}{1\text{ kg C}_6\text{H}_{14}} = 20,7\text{ g C}_6\text{H}_{14}$$

Relacionando estas diferentes masas de sustancia con los moles de CO<sub>2</sub> que se producen:

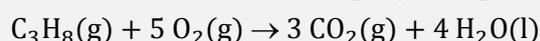
$$\text{Carbón} \rightarrow 30,5\text{ g C} \cdot \frac{1\text{ mol C}}{12,0\text{ g C}} \cdot \frac{1\text{ mol CO}_2}{1\text{ mol C}} \cdot \frac{44,0\text{ g CO}_2}{1\text{ mol CO}_2} = 112\text{ g CO}_2$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow 18,0\text{ g CH}_4 \cdot \frac{1\text{ mol CH}_4}{16,0\text{ g CH}_4} \cdot \frac{1\text{ mol CO}_2}{1\text{ mol CH}_4} \cdot \frac{44,0\text{ g CO}_2}{1\text{ mol CO}_2} = 49,5\text{ g CO}_2$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow 20,7\text{ g C}_6\text{H}_{14} \cdot \frac{1\text{ mol C}_6\text{H}_{14}}{86,0\text{ g C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{6\text{ mol CO}_2}{1\text{ mol C}_6\text{H}_{14}} \cdot \frac{44,0\text{ g CO}_2}{1\text{ mol CO}_2} = 63,5\text{ g CO}_2$$

De las tres sustancias propuestas, **el C(carbón)** es el combustible cuya combustión **produce mayor contaminación (CO<sub>2</sub>) por cada 1 000 kJ producidos**.

2.36. Calcule la variación de entalpía y energía interna, a 25 °C y 1 atm, para el proceso:



(Datos. Entalpías de formación (kcal mol<sup>-1</sup>): CO<sub>2</sub>(g) = -94,0; H<sub>2</sub>O(l) = -68,3; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(g) = -24,8.  
R = 8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; 1 J = 0,24 cal)

(Valencia 2003)

La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) \\ &= \left( 4\text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-68,3\text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 3\text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-94,0\text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1\text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{-24,8\text{ kcal}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -530\text{ kcal mol}^{-1}$ .

Cambiando las unidades:

$$\Delta H^\circ = \frac{-530\text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\text{ kJ}}{0,24\text{ kcal}} = -2,21 \cdot 10^3\text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del O<sub>2</sub>(g) ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \sum \text{coef. esteq. productos gas} - \sum \text{coef. esteq. reactivos gas} = (3 - 6) = -3$

El valor del calor a volumen constante es:

$$\Delta U^\circ = (-2,21 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-3) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15)] \text{ K}$$

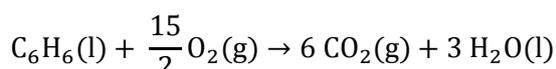
Se obtiene,  $\Delta U^\circ = -2,20 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2.37. Cuando se queman 2,350 g de benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , en una bomba calorimétrica (volumen constante) y a  $25^\circ\text{C}$  se desprenden 98,53 kJ. Calcule el calor de combustión del benceno a presión constante y a esa misma temperatura.

(Dato.  $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Canarias 2003) (La Rioja 2016)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del benceno es:



El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna asociada al proceso y su valor es:

$$\Delta U^\circ = \frac{-98,53 \text{ kJ}}{2,350 \text{ g C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{78,0 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = -3 270 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante,  $\Delta U^\circ$ , y el calor medido a presión constante,  $\Delta H^\circ$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq reactivos gas} = (6 - 15/2) = -1,5$

El valor del calor de combustión a presión constante es:

$$\Delta H^\circ = (-3 270 \text{ kJ mol}^{-1}) + [(-1,5) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15)] \text{ K}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -3 274 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(En la Rioja 2016 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

2.38. Con los datos aportados en la siguiente tabla:

Sustancia	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
MgCO <sub>3</sub> (s)	-1 096,2	65,70
MgO(s)	-601,6	26,80
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	213,40

a) Calcule el calor necesario, a presión constante y a volumen constante, para descomponer 121 g de carbonato de magnesio a 298 K según la reacción:



b) Calcule la variación de energía de Gibbs a dicha temperatura. ¿Es espontáneo el proceso?

(Dato.  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Córdoba 2003)

a) La entalpía de la reacción (calor medido a presión constante) puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \Sigma \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{MgO}) - \Delta_f H^\circ(\text{MgCO}_3) =$$

$$= \left( 1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) + \left( 1 \text{ mol MgO} \cdot \frac{-601,6 \text{ kJ}}{\text{mol MgO}} \right) - \left( 1 \text{ mol MgCO}_3 \cdot \frac{-1096,2 \text{ kJ}}{\text{mol MgCO}_3} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{MgCO}_3) = 101,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Relacionando la masa de sustancia con la entalpía de la reacción se obtiene que el calor absorbido en el proceso, medido a presión constante, es:

$$121 \text{ g MgCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol MgCO}_3}{84,3 \text{ g MgCO}_3} \cdot \frac{101,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 145 \text{ kJ}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante,  $\Delta U^\circ$ , y el calor medido a presión constante,  $\Delta H^\circ$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n RT$$

siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (1 - 0) = 1$

El valor del calor a volumen constante es:

$$\Delta U^\circ = (101,1 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(1) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15)] \text{ K} = 98,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la masa de sustancia con la energía interna de la reacción se obtiene que el calor absorbido en el proceso, medido a volumen constante, es:

$$121 \text{ g MgCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol MgCO}_3}{84,3 \text{ g MgCO}_3} \cdot \frac{98,6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 142 \text{ kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = \Sigma \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \Sigma \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{MgO})] - S^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= \left( 1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,40 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2} \right) + \left( 1 \text{ mol MgO} \cdot \frac{26,80 \text{ J}}{\text{K mol MgO}} \right) - \left( 1 \text{ mol CaCO}_3 \cdot \frac{65,70 \text{ J}}{\text{K mol CaCO}_3} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = 174,5 \text{ J K}^{-1}$ .

El valor de  $\Delta G^\circ$  a 298 K es:

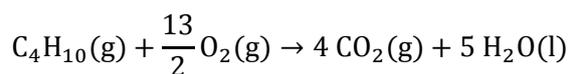
$$\Delta G^\circ = (101,1 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298 \text{ K} \cdot 174,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 49,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como  $\Delta G^\circ > 0$  la reacción es no espontánea a 298 K.

2.39. La entalpía de combustión del n-butano es  $-2878,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Las entalpías normales de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son, respectivamente,  $-393,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-285,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule la entalpía normal de formación del n-butano.

(Canarias 2004)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano,  $C_4H_{10}$ , es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 5 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 4 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_4H_{10})$$

$$\left(1 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{-2878,6 \text{ kJ}}{\text{mol } C_4H_{10}}\right) = \left(5 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285,6 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(4 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393,2 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H^\circ(C_4H_{10})$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}) = -122,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.40. Explique, justificando las respuestas, si las siguientes reacciones son espontáneas:

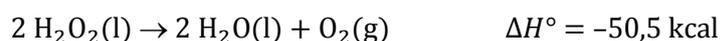
- |   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| a) $2 H_2O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(g) + O_2(g)$ | $\Delta H^\circ = -50,5 \text{ kcal}$ |
| b) $3 H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$    | $\Delta H^\circ = -22,1 \text{ kcal}$ |
| c) $N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$            | $\Delta H^\circ = 13,9 \text{ kcal}$  |
| d) $N_2(g) + 2 O_2(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$    | $\Delta H^\circ = 16,2 \text{ kcal}$  |

(Canarias 2004)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

a) Para el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno:

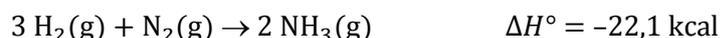


Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción **es espontánea a cualquier temperatura**.

b) Para el caso de la formación del amoníaco:

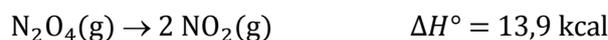


Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S^\circ < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la **temperatura es lo suficientemente baja**, se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción **es espontánea**.

c) Para el caso de la descomposición del tetróxido de dinitrógeno:

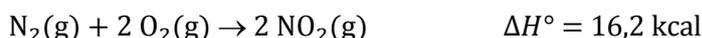


Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la **temperatura es lo suficientemente alta**, se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción **es espontánea**.

d) Para el caso de la formación del dióxido de nitrógeno:



Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S^\circ < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Se cumple que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ > 0$  y la reacción **es no espontánea a cualquier temperatura**.

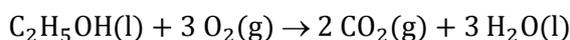
2.41. Sabiendo que las entalpías de combustión a 25 °C de C(s), H<sub>2</sub>(g) y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(l) son -393,5; -285,8 y -1 366,8 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Calcule:

- a) La entalpía de formación del etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(l).
- b) La variación de energía interna.
- c)  $\Delta G^\circ$  a esa temperatura.

(Datos.  $S^\circ$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>): C(s) = 5,70; H<sub>2</sub>(g) = 130,6; O<sub>2</sub>(g) = 205,0; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(l) = 160,7.  
 $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Córdoba 2004)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:



Considerando que la entalpías de combustión de carbono e hidrógeno coinciden con las de formación de dióxido de carbono y agua, respectivamente, la entalpía de combustión del etanol puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

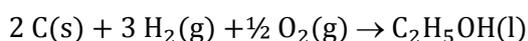
$$\Delta H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$\left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{-1\,366,8 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}\right) = \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del O<sub>2</sub>(g) ya que por convenio este valor es nulo.

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la formación del etanol es:



La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U^\circ$ , y la variación de entalpía,  $\Delta H^\circ$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq reactivos gas} = (0 - 3,5) = -3,5$

$$\Delta U^\circ = (-277,6 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-3,5) \cdot (8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15)] \text{ K}$$

Se obtiene,  $\Delta U^\circ = -268,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = \Sigma \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \Sigma \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

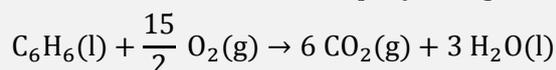
$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - [2 S^\circ(\text{C}) + 3 S^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{160,7 \text{ J}}{\text{K mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}\right) - \left(2 \text{ mol C} \cdot \frac{5,70 \text{ J}}{\text{K mol C}}\right) - \left(3 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{130,6 \text{ J}}{\text{K mol H}_2}\right) - \\ &- \left(\frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205 \text{ J}}{\text{K mol O}_2}\right) = -345 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  a 298 K es:

$$\Delta G^\circ = (-277,6 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273,15) \text{ K} \cdot (-345 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}] = -175 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como  $\Delta G^\circ < 0$  la reacción es espontánea a 25 °C.

2.42. Calcule la variación de entalpía y energía interna, a 25 °C y 1 atm, para el proceso:



(Datos. Entalpías de formación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,1$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,6$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) = 82,90$ .  
 $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Valencia 2004)

La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H^\circ = \Sigma \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) \\ &= \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(6 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,1 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{-82,90 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_6}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -3 298 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

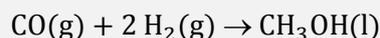
siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq reactivos gas} = (6 - 15/2) = -1,5$

El valor del calor a volumen constante es:

$$\Delta U^\circ = (-3\,298 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-1,5) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}]$$

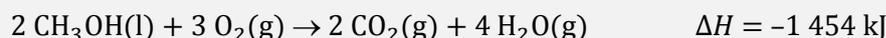
Se obtiene,  $\Delta U^\circ = -3\,294 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2.43. El metanol es un combustible fácilmente manejable que se obtiene de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno (obtenidos a partir de carbono y agua) según:



a) ¿Cuánto metanol puede obtenerse de 12,0 g de  $\text{H}_2$  y 74,0 g de CO si el rendimiento de la reacción es del 68,0 %?

El metanol puede utilizarse como combustible según:



b) Calcule la energía liberada, en kJ, cuando 1,0 g de metanol reacciona según la ecuación anterior.

c) Discuta sobre el signo del cambio de entropía asociado a esta reacción. Razone la respuesta.

d) ¿Podría esta reacción no ser espontánea? Razone la respuesta.

e) ¿Se puede decir que la reacción se producirá por completo (hasta la extinción de los reactivos)? Razone la respuesta.

(Murcia 2004)

a) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada uno de ellos es:

$$\left. \begin{array}{l} 12,0 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,0 \text{ g H}_2} = 6,00 \text{ mol H}_2 \\ 74,0 \text{ g CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28,0 \text{ g CO}} = 2,64 \text{ mol CO} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{6,00 \text{ mol H}_2}{2,64 \text{ mol CO}} = 2,27$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 2, lo cual quiere decir que sobra  $\text{H}_2$ , por lo que se gasta todo el **CO que es el reactivo limitante** y que determina la cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  obtenido.

$$2,64 \text{ mol CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CO}} \cdot \frac{32,0 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = 84,6 \text{ g CH}_3\text{OH}$$

Al ser el rendimiento del proceso del 68,0 %:

$$84,6 \text{ g CH}_3\text{OH (teórico)} \cdot \frac{68,0 \text{ g CH}_3\text{OH (real)}}{100 \text{ g CH}_3\text{OH (teórico)}} = 57,5 \text{ g CH}_3\text{OH}$$

b) Relacionando la cantidad de metanol con la entalpía de combustión:

$$1,0 \text{ g CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32,0 \text{ g CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{-1\,454 \text{ kJ}}{2 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = -23 \text{ kJ}$$

c) Como se observa en la reacción de combustión del metanol, se pasa de 2 moles de líquido y 3 moles de gas en los reactivos, a 6 moles de gas en los productos. Se produce un aumento del desorden en el sistema, por lo tanto, **se produce un aumento de entropía,  $\Delta S^\circ > 0$** .

d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden

Se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

e) Si esta reacción es espontánea a cualquier temperatura se llevará a cabo completamente hasta que se agote uno de los reactivos.

2.44. Resulta difícil preparar algunos compuestos de forma directa a partir de sus elementos. Para estos compuestos orgánicos es más fácil medir la entalpía estándar de combustión haciendo reaccionar el compuesto con exceso de  $O_2(g)$  para formar  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$ .

Calcule la entalpía estándar de formación de los siguientes compuestos:

a) Etanol (l) ( $C_2H_6O$ )

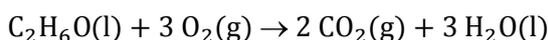
Entalpías de formación a 25 °C ( $kJ\ mol^{-1}$ )		Entalpía de combustión a 25 °C ( $kJ\ mol^{-1}$ )
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_2H_6O(l)$
-393,5	-285,8	-1 365,6

b) Ciclohexano (l) ( $C_6H_{12}$ )

Entalpías de formación a 25 °C ( $kJ\ mol^{-1}$ )		Entalpía de combustión a 25 °C ( $kJ\ mol^{-1}$ )
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}(l)$
-393,5	-285,8	-3 920,0

(Almería 2005)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:



La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

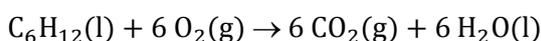
Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_2H_6O)$$

$$\left(1 \text{ mol } C_2H_6O \cdot \frac{-1\,365,6 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_6O}\right) = \left(3 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(2 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H^\circ(C_2H_6O)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(C_2H_6O) = -278,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

b) Realizando el mismo procedimiento en la combustión del ciclohexano (l):



Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 6 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12})$$

$$\left(1 \text{ mol } C_6H_{12} \cdot \frac{-3\,920,0 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}}\right) = \left(6 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(6 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12})$$

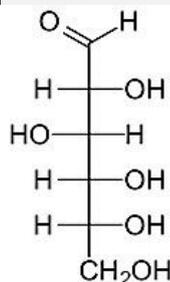
Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}) = -155,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.45. Durante la fotosíntesis las plantas verdes aprovechan la energía de la luz para elaborar azúcares a partir de dióxido de carbono y agua, liberando oxígeno de acuerdo con la reacción:



En este proceso las plantas verdes se comportan como máquinas muy poco eficientes en la conversión de la energía luminosa en energía química, porque solo aprovechan el 5,00 % de la energía luminosa que reciben.



La glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , de nombre sistemático 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal, cuya fórmula desarrollada se indica en la figura para la forma L) elaborada en la fotosíntesis queda en la planta como energía química almacenada y cumple las tres siguientes funciones:

- Materia prima para elaborar otras moléculas orgánicas (proteínas, hidratos de carbono, etc.) que formarán las raíces, tallos, hojas, flores y frutos.
- Para realizar la síntesis de las sustancias que se indican en el apartado anterior también se requiere energía, que la planta obtiene al descomponer parte de la glucosa obtenida durante la respiración celular.

Parte de la glucosa permanecerá en la planta como sustancia de reserva para transformarse en otras sustancias, como almidón, aceite, etc.

Se ilumina una ramita de una planta acuática con una lámpara de 100 W. De toda la energía luminosa emitida por la lámpara, solo el 1,00 % llega a la planta, y esta solo aprovecha el 5,00 % de la energía que le llega. Calcule el aumento de peso experimentado por la planta durante un día, gracias a la fotosíntesis, suponiendo que el 50,0 % de la glucosa sintetizada se consume en la respiración para obtener energía.

Datos de energías de enlace en  $\text{kcal mol}^{-1}$ :

C=O	O-H	C-C	C-H	C-O	O=O
178,0	110,0	83,0	99,0	86,0	118,0
1 cal = 4,18 J.					

(Valencia 2005)

Energía radiada por la bombilla:

$$\frac{100 \text{ J}}{\text{s}} \cdot 1 \text{ día} \cdot \frac{86\,400 \text{ s}}{\text{día}} = 8,64 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Energía que llega a la planta (1,00 %):

$$8,64 \cdot 10^6 \text{ J (radiada)} \cdot \frac{1,00 \text{ J (recibida)}}{100 \text{ J (radiada)}} = 8,64 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Energía absorbida por la planta (5,00 %):

$$8,64 \cdot 10^4 \text{ J (recibida)} \cdot \frac{5,00 \text{ J (absorbida)}}{100 \text{ J (recibida)}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 4,32 \text{ kJ}$$

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 12 moles de enlaces C=O y 12 moles de enlaces O-H, mientras que se forman 5 moles de enlaces C-C, 7 moles de enlaces C-H, 5 moles de enlaces C-O, 5 moles de enlaces O-H, 1 mol de enlaces C=O y 6 moles de enlaces O=O.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (12 E_{\text{C=O}} + 12 E_{\text{O-H}}) - (5 E_{\text{C-C}} + 7 E_{\text{C-H}} + 5 E_{\text{C-O}} + E_{\text{C=O}} + 5 E_{\text{O-H}} + 6 E_{\text{O=O}}) = \\ &= (11 E_{\text{C=O}} + 7 E_{\text{O-H}}) - (5 E_{\text{C-C}} + 7 E_{\text{C-H}} + 5 E_{\text{C-O}} + 6 E_{\text{O=O}}) \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ = \left( 11 \text{ mol C} = \text{O} \cdot \frac{178,0 \text{ kcal}}{\text{mol C} = \text{O}} \right) + \left( 7 \text{ mol O-H} \cdot \frac{110,0 \text{ kcal}}{\text{mol O-H}} \right) - \left( 5 \text{ mol C-C} \cdot \frac{83,0 \text{ kcal}}{\text{mol C-C}} \right) -$$

$$- \left( 7 \text{ mol C-H} \cdot \frac{99,0 \text{ kcal}}{\text{mol C-H}} \right) - \left( 5 \text{ mol C-O} \cdot \frac{86,0 \text{ kcal}}{\text{mol C-O}} \right) - \left( 6 \text{ mol O} = \text{O} \cdot \frac{118,0 \text{ kcal}}{\text{mol O} = \text{O}} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = 482 \text{ kcal mol}^{-1}$

Cambiando las unidades:

$$\frac{482 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 2,01 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la energía absorbida por la planta con la entalpía de la reacción se obtiene la cantidad de glucosa producida en la fotosíntesis:

$$4,32 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{2,01 \cdot 10^3 \text{ kJ}} \cdot \frac{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0,387 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Teniendo en cuenta que la planta consume el 50,0 % de esta cantidad en la respiración, la cantidad de glucosa acumulada por la planta es:

$$0,387 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (producida)} \cdot \frac{50,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (acumulada)}}{100 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (producida)}} = 0,194 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

2.46. Dibuje un esquema del ciclo de Born-Haber para el LiF(s) y calcule su energía reticular a partir de los siguientes datos:

- calor de formación del LiF(s) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) = -617,0
- energía de disociación del  $\text{F}_2(\text{g})$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) = 154,0
- afinidad electrónica del F(g) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) = -328,0
- energía de ionización del Li(g) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) = 520,0
- calor de sublimación del Li(s) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) = 161,0

(Almería 2005)

De acuerdo la ley de Hess se puede dibujar el ciclo de Born-Haber para una sustancia iónica. A partir del mismo se puede calcular la energía reticular de la misma. Para el caso del LiF se puede escribir:

$$\Delta_f H^\circ(\text{LiF}) = \Delta_s H^\circ(\text{Li}) + \frac{1}{2} E_{\text{dis}}(\text{F}_2) + E_i(\text{Li}) + E_{\text{ea}}(\text{F}) + U(\text{LiF})$$

siendo:

$\Delta_f H^\circ(\text{LiF})$  = entalpía de formación del LiF(s)

$\Delta_s H^\circ(\text{Li})$  = entalpía de sublimación del Li(s)

$E_{\text{dis}}(\text{F}_2)$  = energía de disociación del  $\text{F}_2(\text{g})$

$E_i(\text{Li})$  = energía de ionización del Li(g)

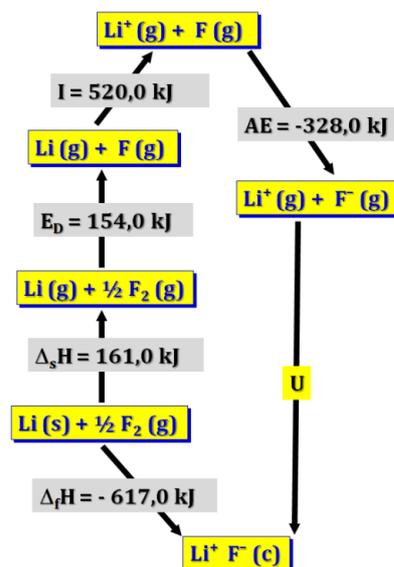
$E_{\text{ea}}(\text{F})$  = afinidad electrónica del F(g)

$U(\text{LiF})$  = energía reticular de LiF(s)

Despejando y sustituyendo en la expresión de arriba:

$$U(\text{LiF}) = \left( 1 \text{ mol LiF} \cdot \frac{-617,0 \text{ kJ}}{\text{mol LiF}} \right) - \left( 1 \text{ mol Li} \cdot \frac{161,0 \text{ kJ}}{\text{mol Li}} \right) - \left( \frac{1}{2} \text{ mol F}_2 \cdot \frac{154,0 \text{ kJ}}{\text{mol F}_2} \right) -$$

$$- \left( 1 \text{ mol Li} \cdot \frac{520,0 \text{ kJ}}{\text{mol Li}} \right) - \left( 1 \text{ mol F} \cdot \frac{-328,0 \text{ kJ}}{\text{mol F}} \right) = -1 \text{ 047 kJ mol}^{-1}$$



2.47. Por diversas razones de índole económico, político y social, algunos países llevan varios años aplicando sustitutos para la gasolina en el motor de explosión de los vehículos. Uno de los ejemplos más significativos es Brasil, con la utilización de una mezcla de alcohol etílico con la propia gasolina. La ventaja es que el alcohol se puede obtener por fermentación de azúcares (por ejemplo, glucosa) obtenidos a partir de plantas (por ejemplo, maíz). El uso del alcohol como combustible aprovecha el hecho de que la combustión del etanol es fuertemente exotérmica, aunque ciertamente no lo es tanto como la del etano, ya que el etanol está parcialmente oxidado respecto al hidrocarburo. Con los datos de la siguiente tabla:

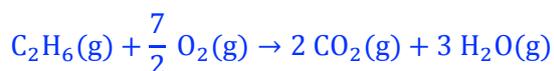
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(l)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-84,70		-393,5	-241,8	
$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	229,5		213,6	188,7	205,0
$\Delta_c H^\circ$		-1 235			
$\Delta_c S^\circ$		217,7			

y basándose en sus conocimientos responda a las siguientes cuestiones:

- Escriba y ajuste las reacciones químicas a las que se ha hecho mención, es decir, combustión de etano, combustión de etanol y oxidación de etano a etanol.
- Calcule los valores de la entalpía de reacción (en kJ mol<sup>-1</sup>) para la reacción de combustión del etano y para la oxidación de etano a etanol.
- Calcule los calores de combustión por gramo de etano y de etanol.
- Calcule cuánto consumiría un automóvil circulando con etanol respecto a lo que consumiría si lo hiciese con gasolina sabiendo que el calor de combustión de la gasolina es -48 kJ g<sup>-1</sup>. ¿Y si lo hiciese con etano?
- Si dentro del motor de explosión se alcanzara una temperatura de 1 200 K, ¿podría transformarse etanol en etano?

(Murcia 2005) (Canarias 2013)

- a) La ecuación química correspondiente a la combustión de etano es:



- La ecuación química correspondiente a la combustión de etanol es:



- Si a la ecuación química correspondiente a la combustión de etano se le resta la correspondiente a la combustión del etanol se obtiene la correspondiente a la oxidación del etano a etanol:



- b) La variación de entalpía asociada a la reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

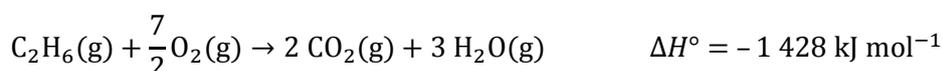
- Para la combustión del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:

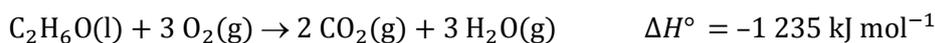
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = \\ &= \left( 3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-84,70 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -1 428 \text{ kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del O<sub>2</sub>(g) ya que por convenio este valor es nulo.

- Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las combustiones del etano y del etanol son, respectivamente:





Restando esta última ecuación termoquímica de la anterior, se obtiene la ecuación termoquímica correspondiente a la oxidación del etano a etanol:



c) Expresando las entalpías de combustión en  $\text{kJ g}^{-1}$ :

$$\frac{-1428 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30,0 \text{ g C}_2\text{H}_6} = -47,8 \text{ kJ/g C}_2\text{H}_6$$

$$\frac{-1235 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46,0 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} = -26,9 \text{ kJ/g C}_2\text{H}_6\text{O}$$

d) Relacionando los calores de combustión del etanol y de la gasolina:

$$\frac{\frac{-48 \text{ kJ}}{\text{g gasolina}}}{\frac{-26,9 \text{ kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_6\text{O}}} = 1,8 \frac{\text{g C}_2\text{H}_6\text{O}}{\text{g gasolina}} \rightarrow \text{con C}_2\text{H}_6\text{O consume casi el doble}$$

▪ Relacionando los calores de combustión del etano y de la gasolina:

$$\frac{\frac{-48 \text{ kJ}}{\text{g gasolina}}}{\frac{-47,6 \text{ kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_6}} = 1,0 \frac{\text{g C}_2\text{H}_6}{\text{g gasolina}} \rightarrow \text{con C}_2\text{H}_6 \text{ consume casi lo mismo}$$

e) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Para la siguiente reacción:

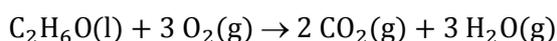


El valor de  $\Delta H^\circ$  es el obtenido en el apartado b) con el signo contrario ya que se trata de la reacción inversa,  $\Delta H^\circ = 192,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

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

Para calcular el valor de  $\Delta S^\circ$  es necesario conocer previamente la entropía molar del etanol. Este valor se puede calcular a partir del valor  $\Delta S^\circ$  de la reacción de combustión del etanol y de las entropías molares del resto de los componentes de la misma.



Sustituyendo:

$$\Delta S^\circ = [2 S^\circ(\text{CO}_2) + 3 S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) + 3 S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{217,7 \text{ J}}{\text{K mol C}_2\text{H}_6\text{O}}\right) = \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2}\right) -$$

$$-(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})) - \left(3 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K mol O}_2}\right)$$

Se obtiene,  $S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 160,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

La variación de entropía para la reacción de conversión del etanol en etano es:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2)] - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = \\ &= \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{229,5 \text{ J}}{\text{K mol C}_2\text{H}_6}\right) + \left(\frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K mol O}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{160,6 \text{ J}}{\text{K mol C}_2\text{H}_6\text{O}}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = 171,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

El valor de  $\Delta G$  para la reacción de conversión del etano en etanol a 1 200 K es:

$$\Delta G = (192,7 \text{ kJ mol}^{-1}) - [1 200 \text{ K} \cdot (171,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -12,98 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como  $\Delta G^\circ < 0$  la reacción es espontánea a 1 200 K.

(En Canarias 2013 solo se preguntan los apartados a, b y el e con la reacción opuesta).

2.48. Con los datos de las siguientes sustancias en estado gaseoso:

	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-393,5	-241,8	-125,7	0
$S^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	213,7	188,8	310,2	205,1

responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

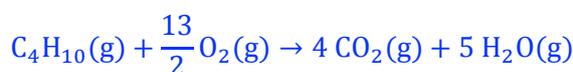
- Escriba la reacción de combustión del butano.
- Calcule la entalpía de combustión del butano.
- Calcule la variación de energía de Gibbs estándar para la combustión del butano contenido en una bombona comercial (13,6 kg).
- Calcule la energía media del enlace O–H.
- Determine el número de bombonas de butano comercial que harían falta para calentar el agua de una piscina con capacidad para 50,0 m<sup>3</sup> desde 14 °C a 27 °C.

(Datos. Energías medias de enlace (kJ mol<sup>-1</sup>):  $E(\text{C}-\text{C}) = 346$ ;  $E(\text{C}=\text{O}) = 730$ ;  $E(\text{O}=\text{O}) = 487$ ;  $E(\text{C}-\text{H}) = 413$ .

Suponga que el agua tiene densidad = 1 000 kg m<sup>-3</sup> y calor específico = 4,18 kJ kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>)

(Castilla y León 2005)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, es:



b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \\ &= \left(5 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{-125,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -2 657 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

c) El valor de  $\Delta G^\circ$  de un proceso se calcula mediante la siguiente expresión:

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

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

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

Para la reacción de combustión del butano es:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [5 S^\circ(H_2O) + 4 S^\circ(CO_2)] - [S^\circ(C_4H_{10}) + 13/2 S^\circ(O_2)] = \\ &= \left(5 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{188,8 \text{ J}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(4 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213,7 \text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) - \\ &\quad - \left(1 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{310,2 \text{ J}}{\text{K mol } C_4H_{10}}\right) - \left(\frac{13}{2} \text{ mol } O_2 \cdot \frac{205,1 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } O_2}\right) = 155,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción de combustión del butano a 298 K es:

$$\Delta G = (-2 657 \text{ kJ mol}^{-1}) - [298 \text{ K} \cdot (155,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -2 704 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 298 K ya que el valor de  $\Delta G^\circ < 0$ .

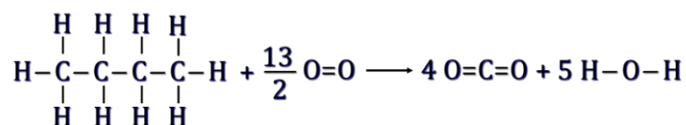
La variación de energía de Gibbs al quemar el  $C_4H_{10}$  contenido en una bombona comercial es:

$$13,6 \text{ kg } C_4H_{10} \cdot \frac{10^3 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \text{ kg } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58,0 \text{ g } C_4H_{10}} \cdot \frac{-2 704 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -6,34 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



En la reacción propuesta se rompen 3 moles de enlaces C-C, 10 moles de enlaces C-H y 6,5 moles de enlaces O=O, mientras que se forman 8 moles de enlaces C=O y 10 moles de enlaces O-H.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H^\circ = (3 E_{\text{C-C}} + 10 E_{\text{C-H}} + 6,5 E_{\text{O=O}}) - (8 E_{\text{C=O}} + 10 E_{\text{O-H}}) =$$

Considerando la combustión de 1 mol de  $C_4H_{10}$ :

$$\begin{aligned} -2 657 \text{ kJ} &= \left(3 \text{ mol } \text{C}-\text{C} \cdot \frac{346 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{C}-\text{C}}\right) + \left(10 \text{ mol } \text{C}-\text{H} \cdot \frac{413 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{C}-\text{H}}\right) + \left(6,5 \text{ mol } \text{O}=\text{O} \cdot \frac{487 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{O}=\text{O}}\right) - \\ &\quad - \left(8 \text{ mol } \text{C}=\text{O} \cdot \frac{730 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{C}=\text{O}}\right) - (10 \text{ mol } \text{O}-\text{H} \cdot E_{\text{O-H}}) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $E_{\text{O-H}} = 515 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

e) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{c}} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T) + (n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \Delta_c H^\circ) = 0$$

Sustituyendo:

$$\left( 50,0 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{10^3 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}} \cdot 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \cdot (27 - 14)^\circ\text{C} \right) + \left( n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{-2 \text{ 657 kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} \right) = 0$$

Se obtiene,  $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1,02 \cdot 10^3 \text{ mol}$ .

Relacionando la cantidad de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  con el contenido de este en una bombona comercial:

$$1,02 \cdot 10^3 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{58,0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}}{10^3 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ bombona}}{13,6 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} = 4,35 \rightarrow 5 \text{ bombonas}$$

2.49. Uno de los componentes del humo del tabaco es el agente cancerígeno llamado benzo( $\alpha$ )pireno.

a) Calcule la entalpía de formación del benzo( $\alpha$ )pireno,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ , haciendo uso de la ley de Hess y sabiendo que las entalpías de formación del dióxido de carbono y del agua son, respectivamente,  $-393,0$  y  $-242,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La entalpía de combustión del benzo( $\alpha$ )pireno es  $-16 \text{ 370 kJ mol}^{-1}$ .

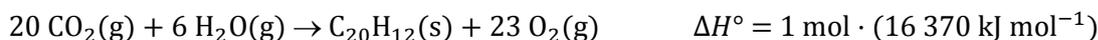
b) Si al fumar una caja de cigarrillos se forman  $0,200 \text{ g}$  de benzo( $\alpha$ )pireno, ¿qué cantidad de energía se consume en este proceso?

(Canarias 2005)

a) Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  y combustión de  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ , son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones anteriores se puede reescribir como:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



b) Relacionando la cantidad de benzo( $\alpha$ )pireno con su entalpía de formación se obtiene el calor consumido al formarse  $0,200 \text{ g}$  de esta sustancia:

$$0,200 \text{ g C}_{20}\text{H}_{12} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{20}\text{H}_{12}}{252,0 \text{ g C}_{20}\text{H}_{12}} \cdot \frac{7 \text{ 058 kJ C}_{20}\text{H}_{12}}{1 \text{ mol C}_{20}\text{H}_{12}} = 5,60 \text{ kJ}$$

2.50. Indique, razonando cada respuesta, como variará la entropía (si aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:

- a) Solidificación del agua.  
 b) Formación del tetracloruro de carbono:  $C(s) + 2 Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l)$   
 c) Descomposición del amoníaco:  $2 NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3 H_2(g)$

(Canarias 2005)

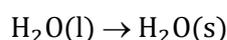
El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía de una reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

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

a) La solidificación del agua:



es un cambio de estado que conlleva una **disminución de la entropía** ( $\Delta S^\circ < 0$ ), ya que se pasa de un estado líquido con mayor grado de desorden a estado sólido más ordenado.

b) La formación del  $CCl_4(l)$  es un proceso que conlleva una **disminución de la entropía** ( $\Delta S^\circ < 0$ ), ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a un mol de líquido en los productos.

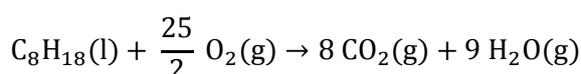
c) La descomposición del  $NH_3(g)$  es un proceso que conlleva un **aumento de la entropía** ( $\Delta S^\circ > 0$ ), ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a cuatro moles de gas en los productos.

2.51. A efectos prácticos puede considerarse la gasolina ( $\rho = 0,800 \text{ kg L}^{-1}$ ) como octano,  $C_8H_{18}$ . Sabiendo que las entalpías estándar de formación del agua(g), dióxido de carbono y octano son, respectivamente,  $-242,0$ ;  $-394,0$  y  $-250,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule:

- a) El calor producido en la combustión de 2,00 L de gasolina.  
 b) La energía necesaria por cada kilómetro, si un automóvil consume 5,00 L de gasolina cada 100 km.

(Cádiz 2005)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del octano es:



La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ = 9 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 8 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_8H_{18})$$

$$= \left( 9 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-242,0 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} \right) + \left( 8 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-394,0 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right) - \left( 1 \text{ mol } C_8H_{18} \cdot \frac{-250,0 \text{ kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}) = -5\ 080 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

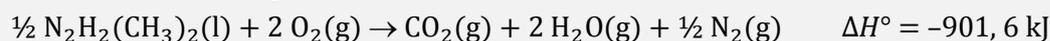
El calor desprendido al quemarse 2,00 L de octano es:

$$2,00 \text{ L C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{0,800 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{10^3 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114,0 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{-5\,080 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = -7,13 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

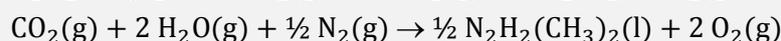
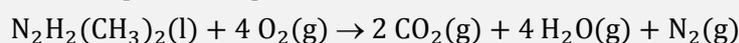
b) Relacionando el valor obtenido en el apartado anterior con el consumo cada 100 km recorridos:

$$\frac{-7,13 \cdot 10^4 \text{ kJ}}{2,00 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{5,00 \text{ L C}_8\text{H}_{18}}{100 \text{ km}} = -1,78 \cdot 10^3 \text{ kJ km}^{-1}$$

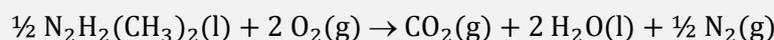
2.52. La dimetilhidracina,  $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ , se utiliza como combustible de cohetes. Cuando reacciona con oxígeno la ecuación termoquímica de la reacción es:



a) Calcule  $\Delta H^\circ$  para las siguientes reacciones:



b) Sabiendo que el calor de vaporización del agua es  $44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule  $\Delta H^\circ$  para la reacción:



c) Los calores de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  son  $-393,5$  y  $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Calcule  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{l})$ .

d) ¿Cuánto calor se desprende al quemarse en un recipiente abierto  $10,0 \text{ g}$  de  $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{l})$ ?

e) La temperatura de un calorímetro aumenta  $1,78 \text{ }^\circ\text{C}$  cuando se absorben  $8,55 \text{ kJ}$ . Calcule la capacidad calorífica del calorímetro.

f) En el calorímetro del apartado anterior se quema dimetilhidracina a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si la temperatura aumenta hasta  $29,55 \text{ }^\circ\text{C}$ , ¿qué masa de dimetilhidracina se ha quemado?

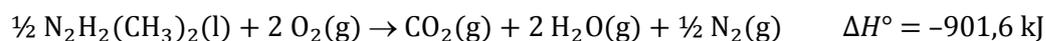
(Balears 2006)

a) La primera de las reacciones propuestas es la reacción inicial de la que se ha eliminado el coeficiente fraccionario de la dimetilhidracina multiplicando por 2, por lo tanto, la entalpía de dicha reacción es doble de la entalpía dada:

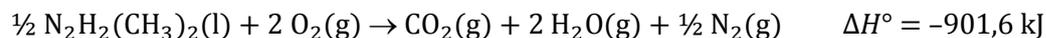
$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-901,6 \text{ kJ}) = -1\,803 \text{ kJ}$$

La segunda de las reacciones propuestas es la reacción inversa a la reacción inicial, por lo tanto, la entalpía de dicha reacción es la misma que esta pero con el signo opuesto,  $\Delta H^\circ = 901,6 \text{ kJ}$

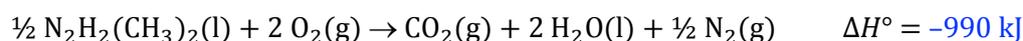
b) Las ecuaciones termoquímicas propuestas son:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), estas ecuaciones se pueden reescribir como:



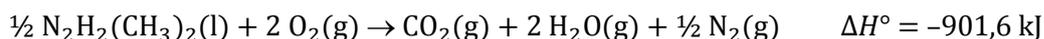
Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



c) La entalpía de una reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Para la siguiente ecuación termoquímica:



La variación de entalpía es:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)$$

$$-901,6 \text{ kJ} = \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(\frac{1}{2} \cdot \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)\right)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2) = -49,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  y del  $\text{N}_2(\text{g})$  ya que por convenio son nulos.

d) Relacionando la masa de dimetilhidracina y la entalpía de reacción:

$$10,0 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2}{60,0 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2} \cdot \frac{-901,6 \text{ kJ}}{\frac{1}{2} \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2} = -301 \text{ kJ}$$

e) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{cal}} + Q_{\text{r}} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_{\text{r}} = \text{calor suministrado por la reacción} \end{cases}$$

$$(k_{\text{cal}} \Delta T) + Q_{\text{r}} = 0$$

El valor de la capacidad calorífica del calorímetro es:

$$k_{\text{cal}} = -\frac{(-8,55 \text{ kJ})}{1,78 \text{ K}} = 4,80 \text{ kJ K}^{-1}$$

e) Haciendo la misma consideración en el calorímetro que en el apartado anterior, se cumple que:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{cal}} + Q_{\text{r}} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_{\text{r}} = \text{calor suministrado por la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$\left((4,80 \text{ kJ K}^{-1}) \cdot (29,55 - 25) \text{ K}\right) + \left(m \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2}{60,0 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2} \cdot \frac{-901,6 \text{ kJ}}{\frac{1}{2} \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2}\right) = 0$$

Se obtiene,  $m = 0,727 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ .

2.53. En el proceso de reacción del oxígeno con el cobre para formar óxido de cobre(II) se desprenden 2,30 kJ por cada gramo de cobre reaccionado, a 298 K y 760 mmHg. Calcule:

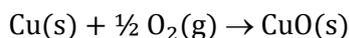
a) La entalpía de formación del óxido de cobre(II).

b) El calor desprendido cuando reaccionan 100 L de oxígeno, medidos a 1,5 atm y 27 °C.

(Dato. Constante  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Cádiz 2006)

a) La reacción de formación del  $\text{CuO}(\text{s})$  es:



La entalpía de la reacción se obtiene relacionando el calor desprendido con la cantidad de cobre que reacciona:

$$\Delta H^\circ = \frac{-2,30 \text{ kJ}}{\text{g Cu}} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = -146 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal, el número de moles de gas obtenido es:

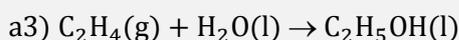
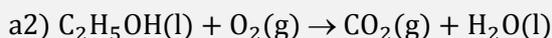
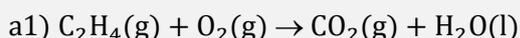
$$n = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot (100 \text{ L O}_2)}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273,15) \text{ K}} = 6,1 \text{ mol O}_2$$

El calor que se desprende cuando reacciona esa cantidad O<sub>2</sub> es:

$$6,1 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{-146 \text{ kJ}}{0,5 \text{ mol O}_2} = -1,8 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

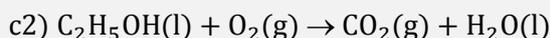
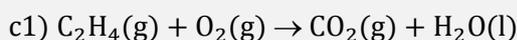
2.54. Al quemar 1,000 g de eteno gas, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, y 1,000 g de etanol líquido, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, para formar CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l) se desprenden 50,42 y 29,73 kJ, respectivamente. Calcule:

a) La entalpía de las reacciones no ajustadas:



b) Las entalpías de formación del eteno y el etanol.

c) La variación de energía interna a 320 °C de las reacciones, no ajustadas:



d) Utilizando los datos de energías de enlace de la tabla:

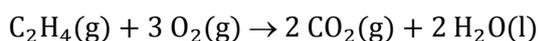
Enlace:	C=C	C-H	C=O	O-H	O=O
Energía (kJ mol <sup>-1</sup> )	651,58	414,57	745,39	460,64	494,14

calcule la entalpía de la primera reacción, y compárela con el valor obtenido en el apartado a1. Comente las diferencias y justíffcalas.

(Datos. Entalpías de formación (kJ mol<sup>-1</sup>): CO<sub>2</sub>(g) = -393,8; H<sub>2</sub>O(l) = -286,0. R = 8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(Valencia 2006) (Valencia 2008)

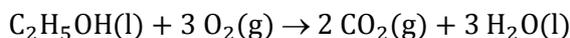
a1) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del eteno es:



La entalpía de combustión del eteno es:

$$\Delta_c H^\circ = \frac{-50,42 \text{ kJ}}{1,000 \text{ g C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{28,00 \text{ g C}_2\text{H}_4}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4} = -1\,412 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a2) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:



La entalpía de combustión del etanol es:

$$\Delta_c H^\circ = \frac{-29,73 \text{ kJ}}{1,000 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{46,00 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -1\,368 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a3) La ecuación química ajustada correspondiente a la hidratación del eteno es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los apartados

a1) y a2) se pueden reescribir como:

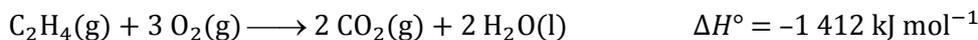




Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



b) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del eteno es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \\ \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \cdot \frac{-1 412 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4}\right) &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286,0 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,8 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} - (\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 52,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

▪ La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:



Procediendo de igual forma que con el eteno:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{-1 368 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}\right) &= \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286,0 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,8 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

c) La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \sum \text{coef. esteq. productos gas} - \sum \text{coef. esteq reactivos gas}$

c1) El valor de la energía interna para la combustión del eteno es:

$$\Delta U^\circ = (-1 412 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-2) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (320 + 273,15) \text{ K}]$$

Se obtiene,  $\Delta U^\circ = -1 402 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

c1) El valor de la energía interna para la combustión del etanol es:

$$\Delta U^\circ = (-1 368 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-1) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (320 + 273,15) \text{ K}]$$

Se obtiene,  $\Delta U^\circ = -1 363 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}}(\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}}(\text{formados en productos})$$

En la combustión del eteno se rompen 1 mol de enlaces C=C, 4 moles de enlaces C-H y 3 moles de enlaces O=O, mientras que se forman 4 moles de enlaces O-H y 4 moles de enlaces C=O.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= (E_{C=C} + 4 E_{C-H} + 3 E_{O=O}) - (4 E_{O-H} + 4 E_{C=O}) = \\ &= \left(1 \text{ mol C} = \text{C} \cdot \frac{651,58 \text{ kJ}}{\text{mol C} = \text{C}}\right) + \left(4 \text{ mol C-H} \cdot \frac{414,57 \text{ kJ}}{\text{mol C-H}}\right) + \left(3 \text{ mol O} = \text{O} \cdot \frac{494,14 \text{ kJ}}{\text{mol O} = \text{O}}\right) - \\ &- \left(4 \text{ mol O-H} \cdot \frac{460,64 \text{ kJ}}{\text{mol O-H}}\right) - \left(4 \text{ mol C} = \text{O} \cdot \frac{745,39 \text{ kJ}}{\text{mol C} = \text{O}}\right) = -1\,031,8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

El valor obtenido a partir de las energías de enlace es inferior al que se obtiene a partir de las entalpías de formación,  $-1\,412 \text{ kJ}$ . Esto es debido a que los valores de las energías de enlace utilizados son valores promedio y no los valores experimentales que se obtienen cuando se mide la entalpía de combustión con una bomba calorimétrica. Además, habría que tener en cuenta el calor molar latente de vaporización de las dos moléculas de agua formadas ( $-88,0 \text{ kJ}$ ).

El problema propuesto en 2008 es el mismo solo que con las entalpías expresadas en  $\text{kcal mol}^{-1}$  y la energía interna calculada a  $298 \text{ K}$ . Las correspondientes soluciones son:

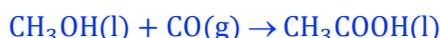
- |   |  |
|---|--|
| a1) $\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = -337,12 \text{ kcal mol}^{-1}$        | a2) $\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -326,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ |
| a3) $\Delta H^\circ = -10,52 \text{ kcal mol}^{-1}$                                 | b1) $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 12,42 \text{ kcal mol}^{-1}$           |
| b2) $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -66,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ | c1) $\Delta_c U^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = -335,94 \text{ kcal mol}^{-1}$         |
| c2) $\Delta_c U^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -326 \text{ kcal mol}^{-1}$  | d) $\Delta H^\circ = -255 \text{ kcal mol}^{-1}$ .                                   |

2.55. El ácido acético se obtiene industrialmente por reacción del metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , con monóxido de carbono.

- Escriba y ajusta la reacción anterior.
- Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Calcule la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar  $50,0 \text{ kg}$  de metanol de riqueza  $87,0 \%$  con  $30,0 \text{ kg}$  monóxido de carbono de riqueza  $70,0 \%$ . El rendimiento de la reacción es  $80,0 \%$ .  
(Datos.  $\Delta_f H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$ : metanol =  $-238$ ; ácido acético =  $-485$ ; monóxido de carbono =  $-110$ )

(Asturias 2006)

- a) La ecuación química correspondiente a la reacción de obtención de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  es:



- b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO})] = \\ &= \left(1 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{-485 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{COOH}}\right) - \left(1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-238 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right)\end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -137 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un **proceso exotérmico en el que se libera calor**.

- c) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. El número de moles de cada reactivo es:

$$50,0 \text{ kg CH}_3\text{OH } 87 \% \cdot \frac{10^3 \text{ g CH}_3\text{OH } 87,0 \%}{1 \text{ kg CH}_3\text{OH } 87 \%} \cdot \frac{87,0 \text{ g CH}_3\text{OH}}{100 \text{ g CH}_3\text{OH } 87 \%} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32,0 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 1,36 \cdot 10^3 \text{ mol CH}_3\text{OH}$$

$$50,0 \text{ kg CO } 70,0 \% \cdot \frac{10^3 \text{ g CO } 70,0 \%}{1 \text{ kg CO } 70,0 \%} \cdot \frac{70,0 \text{ g CO}}{100 \text{ g CO } 70,0 \%} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28,0 \text{ g CO}} = 750 \text{ mol CO}$$

La relación molar es:

$$\frac{1,36 \cdot 10^3 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{750 \text{ mol CO}} = 1,81$$

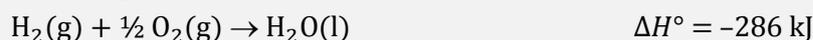
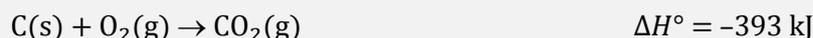
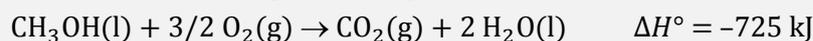
Como la relación molar es mayor que 1 quiere decir que sobra  $\text{CH}_3\text{OH}$ , por lo que **CO es el reactivo limitante** que determina la cantidad de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  formado y el calor desprendido en la reacción con un rendimiento del 80,0 %:

$$750 \text{ mol CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CO}} \cdot \frac{80,0 \text{ mol CH}_3\text{COOH (real)}}{100 \text{ mol CH}_3\text{COOH (teórico)}} \cdot \frac{-137 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -8,22 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

2.56. La reacción de formación del metanol es:



A partir de las ecuaciones químicas siguientes:



Calcule:

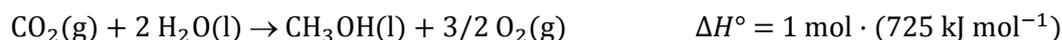
a) El calor molar de formación del metanol.

b) La masa de hielo, a  $0^\circ\text{C}$ , que puede fundirse con la combustión de 1 litro de metanol.

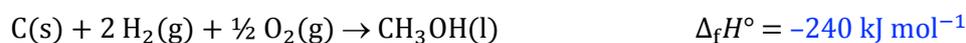
(Datos. Densidad del metanol =  $0,792 \text{ g mL}^{-1}$ ; calor latente de fusión del hielo =  $334 \text{ kJ kg}^{-1}$ )

(Córdoba 2006)

a) De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de forma que sumadas se obtenga la reacción deseada:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



b) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede escribir el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{fus}} + Q_{\text{c}} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{fus}} = \text{calor absorbido por el hielo para fundirse} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

$$(m_{\text{hielo}} \Delta_{\text{fus}} H^\circ) + (m_{\text{CH}_3\text{OH}} \Delta_{\text{c}} H^\circ) = 0$$

La masa de hielo que se funde es:

$$m_{\text{hielo}} = - \frac{10^3 \text{ mL CH}_3\text{OH} \cdot \frac{0,792 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mL CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32,0 \text{ g CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{-725 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}}{334 \text{ kJ kg}^{-1}} = 53,7 \text{ kg}$$

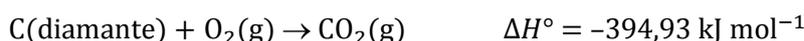
2.57. Los diamantes constituyen un material de gran importancia industrial (técnicas láser, puntas de perforadoras industriales, etc.), además, tienen gran importancia en joyería.

Determine las entalpías de formación del diamante, obtenido a partir del grafito y de la hulla, respectivamente. ¿En cuál de los casos es menor la entalpía?

(Datos. Entalpías de combustión ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ): C(grafito) =  $-393,05$ ; C(diamante) =  $-394,93$ )

(Canarias 2006)

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión del grafito, diamante y hulla, son, respectivamente:



▪ Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene la variación de entalpía para la transformación de grafito en diamante:



▪ Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene la variación de entalpía para la transformación de hulla en diamante:



Considerando valores absolutos de las entalpías, es menor esta si se forma el diamante a partir de hulla.

2.58. A partir de los siguientes datos termodinámicos, todos ellos a  $25^\circ\text{C}$ :

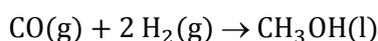
Sustancia	$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	$-239,1$	$126,8$
$\text{CO}(\text{g})$	$-110,5$	$197,5$
$\text{H}_2(\text{g})$	$0$	$130,5$

a) Calcule los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la reacción de síntesis del metanol a partir de CO y  $\text{H}_2$  gaseosos.

b) En condiciones estándar, ¿será espontánea dicha reacción?

(Canarias 2006)

a) La ecuación química correspondiente a la síntesis de metanol a partir de CO y  $\text{H}_2$  es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = \\ &= \left(1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-239,1 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -128,6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{H}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de entropía para la reacción propuesta es:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CH}_3\text{OH})] - [S^\circ(\text{CO}) + 2 S^\circ(\text{H}_2)] = \\ &= \left(1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \cdot \frac{126,8 \text{ J}}{\text{K mol CH}_3\text{OH}}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{197,5 \text{ J}}{\text{K mol CO}}\right) - \left(2 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{130,5 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2}\right)\end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = -331,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = (-128,6 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273,15) \text{ K} \cdot (-331,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -29,70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como  $\Delta G^\circ < 0$ , la reacción es espontánea a 25 °C.

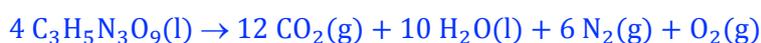
2.59. La nitroglicerina,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ , es un líquido aceitoso que se ha usado tradicionalmente para fabricar explosivos. Alfred Nobel ya la empleó en 1866 para fabricar dinamita. Actualmente también se usa en medicina para aliviar el dolor de tórax en la angina de pecho ya que actúa como vasodilatador. La nitroglicerina se descompone a la presión de 1 atm y 25 °C de temperatura para producir los gases nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno y agua líquida, desprendiendo 67,90 kJ en la descomposición de 10,00 g de nitroglicerina.

- Escriba la ecuación ajustada de la descomposición de la nitroglicerina.
- Calcule la entalpía estándar de formación de la nitroglicerina.
- Realice el diagrama entálpico de formación de la nitroglicerina etiquetándolo completamente.
- Se estima que a la temperatura de 41 °C la nitroglicerina se vuelve inestable estallando con una violenta explosión. Discuta la espontaneidad del proceso a 41 °C e indique, de modo razonado, si existe alguna temperatura a la cual cambie la espontaneidad.
- Una dosis de nitroglicerina para aliviar la angina de pecho es de 0,60 mg, suponiendo que tarde o temprano en el organismo se descompone totalmente esa cantidad, aunque no de forma explosiva, según la reacción dada. ¿Cuántas calorías se liberan?
- ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, se obtendrá de la descomposición completa de un cartucho de 250 g de nitroglicerina en condiciones normales?

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$ . 1 cal = 4,18 J.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Castilla y León 2006) (Asturias 2014)

a) La ecuación química ajustada correspondiente al proceso de descomposición es:



b) La variación de entalpía asociada a la anterior reacción es:

$$\Delta H^\circ = \frac{-67,90 \text{ kJ}}{10,00 \text{ g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \cdot \frac{227,0 \text{ g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \cdot 4 \text{ mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 = -6 \text{ 165 kJ}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [10 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 12 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - [4 \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9)]$$

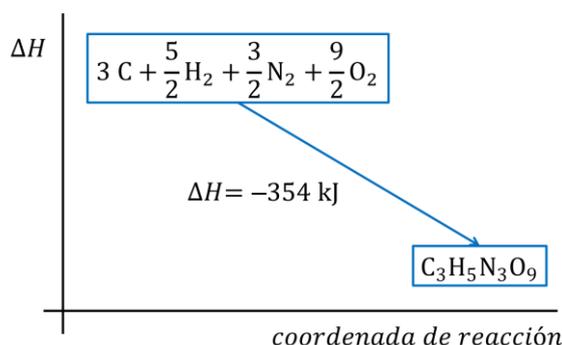
Sustituyendo

$$-6165 \text{ kJ} = \left(10 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(12 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - (4 \text{ mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \cdot \Delta_f H^\circ)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9) = -354,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{N}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio estos son nulos.

c) El diagrama entálpico correspondiente a la explosión de la nitroglicerina es:



d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de líquido a gas

Se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

e) Relacionando la masa de nitroglicerina y la entalpía de reacción:

$$0,600 \text{ mg C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \cdot \frac{1 \text{ mmol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9}{227,0 \text{ mg C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \cdot \frac{-1541 \text{ J}}{1 \text{ mmol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}} = -0,974 \text{ cal}$$

f) Relacionando nitroglicerina con  $\text{O}_2$ :

$$250 \text{ g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9}{227,0 \text{ g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} = 0,275 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de  $\text{O}_2$  generado en el proceso es:

$$V = \frac{(0,275 \text{ mol O}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 6,16 \text{ L O}_2$$

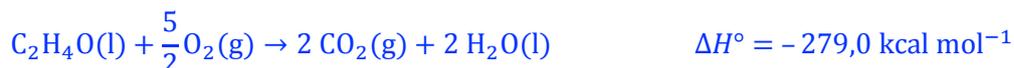
(En Castilla y León 2006 solo se preguntan los apartados a, b, d y f).

2.60. Las entalpías de combustión del etanol y del etanal son, respectivamente,  $-327,6$  y  $-279,0$  kcal mol<sup>-1</sup>.

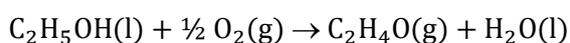
- a) Escriba las reacciones de combustión del etanol y del etanal ajustadas.  
 b) Calcule la variación de entalpía de la reacción de oxidación del etanol líquido en exceso de oxígeno para dar etanal y agua, ambos compuestos en estado líquido.  
 c) ¿Cuál de las dos sustancias producirá más calor en el proceso de combustión?

(Canarias 2007)

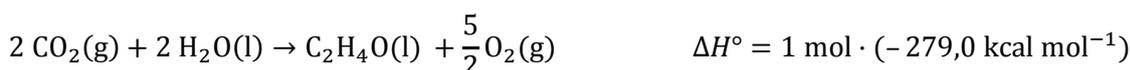
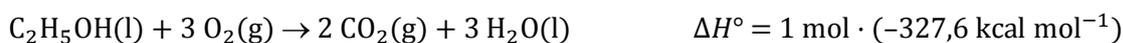
- a) Las ecuaciones termoquímicas ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y etanal son, respectivamente:



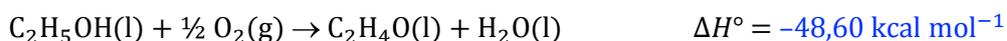
- b) La ecuación química ajustada correspondiente a la oxidación del etanol es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



- c) Comparando ambas entalpías de combustión, se observa que el **etanol desprende, por mol, más calor que el etanal**.

2.61. Indique, razonando la respuesta, como varía la entropía (aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:

- a) Congelación del agua.  
 b) Demolición de un edificio.  
 c) Condensación de amoníaco gaseoso.  
 d) Separación de los componentes de una mezcla.

(Canarias 2007)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía de una reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

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

- a-c) La congelación del agua y condensación del amoníaco gaseoso:



son cambios de estado que conllevan una **disminución de la entropía** ( $\Delta S^\circ < 0$ ), ya que se pasa de un estado líquido (o gaseoso) con mayor grado de desorden a estado sólido (o líquido) más ordenado.

b) La demolición de un edificio conlleva un aumento del desorden ya que se pasa de una estructura ordenada (paredes, tabiques, etc.) a una estructura menos ordenada (escombros). Por tanto, es un proceso que conlleva un **aumento de la entropía** ( $\Delta S^\circ > 0$ ).

d) La separación de los componentes de una mezcla conlleva una disminución del desorden en el sistema ya que separar los componentes implica ordenarlos. Por tanto, es un proceso que conlleva una **disminución de la entropía** ( $\Delta S^\circ < 0$ ).

2.62. El calor de reacción correspondiente a la descomposición térmica del carbonato de calcio es  $42,49 \text{ kcal mol}^{-1}$ , siendo los productos de reacción que se obtienen óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcule:

a) El consumo de carbón mineral que hay que añadir a un horno de calefacción para obtener una tonelada de óxido de calcio, suponiendo que el rendimiento térmico del horno sea del 70,0 %. Se sabe que la entalpía de la reacción:



b) El volumen de  $\text{CO}_2$  que se desprenden en este proceso en condiciones normales.

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Cádiz 2007)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$  es:



El calor necesario para obtener una tonelada de CaO es:

$$1,00 \text{ t CaO} \cdot \frac{10^6 \text{ g CaO}}{1 \text{ t CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,1 \text{ g CaO}} \cdot \frac{42,49 \text{ kcal}}{1 \text{ mol CaO}} = 7,59 \cdot 10^5 \text{ kcal}$$

Como el rendimiento térmico del horno es del 70 %:

$$7,59 \cdot 10^5 \text{ kcal} \cdot \frac{100 \text{ kcal (teórico)}}{70,0 \text{ kcal (real)}} = 1,08 \cdot 10^6 \text{ kcal}$$

Relacionando este calor con el que se desprende en la combustión del carbono:

$$1,08 \cdot 10^6 \text{ kcal} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{94,52 \text{ kcal}} = 1,14 \cdot 10^4 \text{ mol C}$$

Suponiendo que el carbón contiene 100 % de C, la masa correspondiente de este es:

$$1,14 \cdot 10^4 \text{ mol C} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 1,37 \cdot 10^5 \text{ g C}$$

b) Relacionando C con  $\text{CO}_2$ :

$$1,14 \cdot 10^4 \text{ mol C} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} = 1,14 \cdot 10^4 \text{ mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de  $\text{CO}_2$  generado en el proceso es:

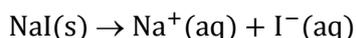
$$V = \frac{(1,14 \cdot 10^4 \text{ mol CO}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2,55 \cdot 10^5 \text{ L CO}_2$$

2.63. Cuando el yoduro de sodio, NaI, se disuelve en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Conteste de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- a) Cual será el signo de la variación de entalpía ( $\Delta H$ ).  
 b) ¿Qué magnitud es mayor  $\Delta H$  o  $T\Delta S$ ?

(Canarias 2007)

a) Al disolver el NaI en agua:



se produce una disminución espontánea de la temperatura. Esto indica que en el proceso de disolución se absorbe calor, por lo tanto se trata de un proceso **endotérmico** ( $\Delta H > 0$ ).

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

El proceso de disolución implica un aumento del desorden, ya que se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución menos ordenada, por tanto, se produce un aumento de la entropía ( $\Delta S > 0$ ).

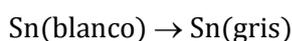
Para que el proceso sea espontáneo a temperatura ambiente ha de cumplirse que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

2.64. Los tubos de estaño de los órganos de las iglesias muy frías sufren la llamada “peste del estaño”, donde el estaño metálico (estaño blanco) se transforma en estaño gris (forma no metálica de aspecto pulverulento). A partir de los siguientes datos determine por debajo de qué temperatura se produce la peste del estaño:

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Sn( blanco )	0,00	51,55
Sn( gris )	-2,09	44,14

(Canarias 2008) (Galicia 2013) (Castilla y León 2014)

Se trata de determinar la temperatura de equilibrio del proceso:



- En primer lugar debe determinarse la variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol Sn(gris)} \cdot \frac{-2,09 \text{ kJ}}{\text{mol Sn(gris)}} \right) - \left( 1 \text{ mol Sn( blanco )} \cdot \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol Sn( blanco )}} \right) = -2,09 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- Seguidamente, se debe determinar la variación de entropía de la reacción que puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol Sn(gris)} \cdot \frac{44,14 \text{ J}}{\text{K mol Sn(gris)}} \right) - \left( 1 \text{ mol Sn( blanco )} \cdot \frac{51,55 \text{ J}}{\text{K mol Sn( blanco )}} \right) = -7,410 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

- La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

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

Considerando que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que  $\Delta G^\circ = 0$ , lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-2,09 \text{ kJ}}{-7,410 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 282 \text{ K}$$

Por debajo de 282 K (8,90 °C) se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y se produce la “peste del estaño”, la transformación espontánea del Sn( blanco) en Sn( gris).

(En Galicia 2013 se pregunta en forma de cuestión multirespuesta).

2.65. Calcule el calor de formación del amoníaco si se sabe que la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno para dar este compuesto es exotérmica y que el calor desprendido en la reacción de obtención de un litro de amoníaco a 25 °C y 1 atm, aumenta 1,3 °C la temperatura de 0,50 kg de agua.

(Dato. Calor específico del agua = 4,180 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. R = 0,082 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(Balears 2008)

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_r = 0 \rightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T) + Q_r = 0$$

$$Q_r = - \left( 0,50 \text{ kg H}_2\text{O} \cdot \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \cdot (4,180 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1,3 \text{ K} \right) = -2,7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3$$

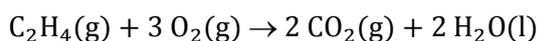
Relacionando el calor desprendido con el número de moles de NH<sub>3</sub> se obtiene la entalpía de formación:

$$\Delta_f H^\circ = \frac{-2,7 \cdot 10^3 \text{ J}}{4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.66. Uno de los plásticos más utilizados actualmente es el polietileno. El producto de partida utilizado en su fabricación es el etileno. Si los calores estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso y del agua líquida son, respectivamente, -94,1 y -63,8 kcal mol<sup>-1</sup> y sabiendo que el calor de combustión del etileno gas es -337,3 kcal mol<sup>-1</sup>, determine el calor estándar de formación del citado reactivo gaseoso de partida.

(Castilla y León 2008)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etileno es:



La variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) \\ &= [2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \end{aligned}$$

Sustituyendo:

$$\left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \cdot \frac{-337,3 \text{ kcal}}{\text{mol C}_2\text{H}_4}\right) = \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-63,8 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-94,1 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 21,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.67. La combustión de 12,40 g de metano, llevada a cabo a presión constante, desprende 689,5 kJ, referidos a la temperatura de 25 °C. Teniendo en cuenta que a esta temperatura el agua producida está en estado líquido, determine:

- La entalpía estándar de combustión del metano.
- La energía de Gibbs correspondiente a la combustión del metano a 25 °C.
- La entalpía de formación del metano a 25 °C.

Datos.

Sustancia	CH <sub>4</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			-393,5	-285,8
$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	186,3	205,1	213,7	69,9

(Córdoba 2008)

a) La entalpía de combustión del metano es:

$$\Delta_c H^\circ = \frac{-689,5 \text{ kJ}}{12,40 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{16,00 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} = -889,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del metano es:



La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

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

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CH}_4) + 2 S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,9 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,7 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2}\right) - \\ &\quad - \left(1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{186,3 \text{ J}}{\text{K mol CH}_4}\right) - \left(2 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,1 \text{ J}}{\text{K mol O}_2}\right) = -243 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción de combustión del metano a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = (-889,7 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273,15)\text{K} \cdot (-243 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -817 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 25 °C ya que el valor de  $\Delta G^\circ < 0$ .

c) La variación de entalpía asociada a un proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción de combustión del metano:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$$

$$\left(1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-889,7 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) = \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - 1 \text{ mol CH}_4 \cdot \Delta_f H^\circ$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -75,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.68. En un horno se descompone carbonato de calcio según:



Se utiliza como combustible propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , cuya entalpía de combustión es  $\Delta H^\circ = -2 219,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

a) ¿Qué masa de propano se debe quemar para descomponer 100 kg de carbonato de calcio, si solo se aprovecha el 40,0 % del calor desprendido?

b) Calcule el volumen de aire, a 25 °C y 1 atm, necesario para la combustión del propano utilizado.

c) Calcule los kg de  $\text{CO}_2$  emitidos a la atmósfera en todo el proceso.

(Datos.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . El aire contiene un 21,0 % en volumen de oxígeno)

(Murcia 2008)

a) La cantidad de  $\text{CaCO}_3$  a descomponer es:

$$100 \text{ kg CaCO}_3 \cdot \frac{10^3 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ kg CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100,1 \text{ g CaCO}_3} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ mol CaCO}_3$$

La energía necesaria para descomponer el  $\text{CaCO}_3$  es:

$$1,00 \cdot 10^3 \text{ mol CaCO}_3 \cdot \frac{179 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

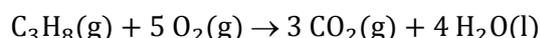
La cantidad de  $\text{C}_3\text{H}_8$  necesaria para suministrar esa energía supuesto un rendimiento del 40,0 % es:

$$x \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{2 219,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{40,0 \text{ kJ (real)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ kJ} \quad \rightarrow \quad x = 202 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

La masa correspondiente es:

$$202 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{44,0 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8}{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8} = 8,89 \text{ kg C}_3\text{H}_8$$

b) La ecuación química correspondiente a la combustión del  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  es:



Relacionando  $\text{C}_3\text{H}_8$  con  $\text{O}_2$ :

$$202 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 1,01 \cdot 10^3 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(1,01 \cdot 10^3 \text{ mol O}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2,47 \cdot 10^4 \text{ L O}_2$$

El volumen de aire es:

$$2,47 \cdot 10^4 \text{ L O}_2 \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21,0 \text{ L O}_2} = 1,18 \cdot 10^5 \text{ L aire}$$

c) El  $\text{CO}_2$  emitido a la atmósfera es el correspondiente a las reacciones:

▪ Descomposición del  $\text{CaCO}_3$

$$1,00 \cdot 10^3 \text{ mol CaCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ mol CO}_2$$

▪ Combustión del  $\text{C}_3\text{H}_8$

$$202 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{3 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 606 \text{ mol CO}_2$$

La cantidad total de  $\text{CO}_2$  producido es:

$$(1,00 \cdot 10^3 + 606) \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{44,0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg CO}_2}{10^3 \text{ g CO}_2} = 70,8 \text{ kg CO}_2$$

2.69. Durante la década de 1940, y debido a la escasez de gasolina, se utilizó como combustible para automóviles el monóxido de carbono obtenido a partir del carbón en los "gasógenos". Sabiendo que la combustión del  $\text{CO}(\text{g})$  para dar  $\text{CO}_2(\text{g})$  tiene una variación de entalpía de  $-238,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ :

a) Calcule la entalpía de formación del monóxido de carbono.

b) ¿Qué cantidad de calor se podría obtener al quemar  $100 \text{ m}^3$  de  $\text{CO}$  medidos a  $25^\circ\text{C}$  y  $750 \text{ mmHg}$ ?

c) ¿Qué volumen ocuparía el  $\text{O}_2$  necesario para la combustión del  $\text{CO}$  del apartado anterior, medido en las mismas condiciones de presión y temperatura?

(Datos.  $\Delta_f H^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ )

(Cádiz 2008)

a) La ecuación química correspondiente a la formación del "gasógeno" es:



La variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) \end{aligned}$$

Sustituyendo:

$$\left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-238,0 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{CO})$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

b) Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$n = \frac{750 \text{ mmHg} \cdot (100 \text{ m}^3 \text{ CO})}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 4,04 \cdot 10^3 \text{ mol CO}$$

La cantidad de calor que se desprende cuando se quema el  $\text{CO}$  es:

$$4,04 \cdot 10^3 \text{ mol CO} \cdot \frac{-238,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -9,62 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

c) Relacionando  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ :

$$4,04 \cdot 10^3 \text{ mol CO} \cdot \frac{0,5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CO}} = 2,02 \cdot 10^3 \text{ mol O}_2$$

El volumen ocupado por esta cantidad de gas es:

$$V = \frac{(2,02 \cdot 10^3 \text{ mol O}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}{750 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 5,00 \cdot 10^4 \text{ L O}_2$$

2.70. En cuál de los procesos que se indican tiene lugar un cambio espontáneo a bajas temperaturas y no espontáneo a temperaturas altas.

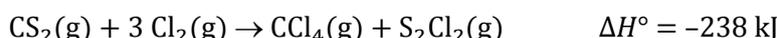
- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| a) $\text{CS}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + \text{S}_2\text{Cl}_2(\text{g})$                      | $\Delta H^\circ = -238 \text{ kJ}$    |
| b) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | $\Delta H^\circ = -2\,816 \text{ kJ}$ |
| c) $\text{CaO}(\text{s}) + 3 \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CaC}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$                                      | $\Delta H^\circ = +462 \text{ kJ}$    |
| d) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3(\text{l})$   | $\Delta H^\circ = +230 \text{ kJ}$    |

(Canarias 2009)

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

a) Para el caso de la reacción:

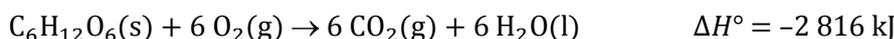


Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S^\circ < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la **temperatura es lo suficientemente baja**, se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción **es espontánea**; mientras que, si la temperatura es lo suficientemente alta ocurre lo contrario.

b) Para el caso de la combustión de la glucosa:



Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

c) Para el caso de la reacción:

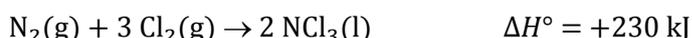


Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

d) Para el caso de la formación del tricloruro de nitrógeno:



Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S^\circ < 0$ , disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

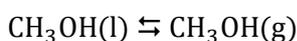
Se cumple que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ > 0$  y la reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

2.71. En el punto de ebullición normal de un líquido se encuentran en equilibrio el líquido y el vapor y la presión parcial del vapor es de 1 atm. La presión sobre el líquido es de 1 atm, y tanto el líquido como el vapor se encuentran en estado estándar. A partir de los datos que se aportan, estimar la temperatura de ebullición del metanol.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238,6	127
CH <sub>3</sub> OH(g)	-201,2	238

(Canarias 2009)

- El equilibrio correspondiente a la vaporización del metanol es:



La entalpía del proceso de vaporización de metanol puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol CH}_3\text{OH(g)} \cdot \frac{-201,2 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH(g)}} \right) - \left( 1 \text{ mol CH}_3\text{OH(l)} \cdot \frac{-236,6 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH(l)}} \right) = 37,40 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos}) = \\ &= \left( 1 \text{ mol CH}_3\text{OH(g)} \cdot \frac{238 \text{ J}}{\text{K mol CH}_3\text{OH(g)}} \right) - \left( 1 \text{ mol CH}_3\text{OH(l)} \cdot \frac{127 \text{ J}}{\text{K mol CH}_3\text{OH(l)}} \right) = 111 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

- La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

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

Considerando que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que  $\Delta G^\circ = 0$ , lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{37,40 \text{ kJ}}{111 \text{ J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 337 \text{ K} \rightarrow 64,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

2.72. Se dispone de una habitación de dimensiones 4,00 x 4,00 x 3,00 m que se calienta usando 1,00 kg de propano como combustible. Calcule:

- La entalpía de combustión del propano.
- La variación de la composición, en moles, del aire de la habitación una vez que se haya consumido todo el propano.

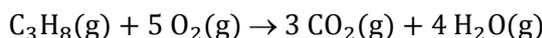
(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): CO<sub>2</sub>(g) = -393,5; H<sub>2</sub>O(g) = -241,8; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(g) = -103,9.

Composición volumétrica del aire: 78,0 % N<sub>2</sub> y 22,0 % O<sub>2</sub>.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

Nota. Se supone que el sistema es cerrado, la presión es constante e igual a 1 atm y la temperatura es de 25 °C.

(Cádiz 2009)

a) La reacción de combustión del propano es:



La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = \\ &= \left( 4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{-103,9 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right) = -2\,044 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) La cantidad de aire contenida inicialmente en la habitación es:

$$V = (4,00 \text{ m}) \cdot (4,00 \text{ m}) \cdot (3,00 \text{ m}) = 48,0 \text{ m}^3$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de aire es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot (48,0 \text{ m}^3 \text{ aire})}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} \cdot \frac{10^3 \text{ L aire}}{1 \text{ m}^3 \text{ aire}} = 1,96 \cdot 10^3 \text{ mol aire}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa coinciden las composiciones volumétrica y molar. Las cantidades de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  son respectivamente:

$$1,96 \cdot 10^3 \text{ mol aire} \cdot \frac{78,0 \text{ mol N}_2}{100 \text{ mol aire}} = 1,53 \cdot 10^3 \text{ mol N}_2$$

$$1,96 \cdot 10^3 \text{ mol aire} \cdot \frac{22,0 \text{ mol O}_2}{100 \text{ mol aire}} = 431 \text{ mol O}_2$$

La cantidad de  $\text{O}_2$  consumido en la combustión de 1,00 kg de  $\text{C}_3\text{H}_8$  es:

$$1,00 \text{ kg C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44,0 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 114 \text{ mol O}_2$$

Mientras que la cantidad de  $\text{N}_2$  después de la combustión permanece constante, la cantidad de  $\text{O}_2$  que queda en la habitación es:

$$431 \text{ mol O}_2 (\text{inicial}) - 114 \text{ mol O}_2 (\text{gastado}) = 317 \text{ mol O}_2 (\text{exceso})$$

Las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  formados en la combustión de 1,00 kg de  $\text{C}_3\text{H}_8$  son, respectivamente:

$$1,00 \text{ kg C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44,0 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{3 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 68,2 \text{ mol CO}_2$$

$$1,00 \text{ kg C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44,0 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{4 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 90,9 \text{ mol H}_2\text{O}$$

El número total de moles de gas en la habitación es:

$$n_t = 1,53 \cdot 10^3 \text{ mol N}_2 + 317 \text{ mol O}_2 + 68,2 \text{ mol CO}_2 + 90,9 \text{ mol H}_2\text{O} = 2,01 \cdot 10^3 \text{ mol aire}$$

La composición del aire en la habitación después de la combustión es:

$$\frac{1,53 \cdot 10^3 \text{ mol N}_2}{2,01 \cdot 10^3 \text{ mol aire}} \cdot 100 = 76,1 \% \text{ N}_2$$

$$\frac{317 \text{ mol O}_2}{2,01 \cdot 10^3 \text{ mol aire}} \cdot 100 = 15,8 \% \text{ O}_2$$

$$\frac{68,2 \text{ mol CO}_2}{2,01 \cdot 10^3 \text{ mol aire}} \cdot 100 = 3,39 \% \text{ CO}_2$$

$$\frac{90,9 \text{ mol H}_2\text{O}}{2,01 \cdot 10^3 \text{ mol aire}} \cdot 100 = 4,52 \% \text{ H}_2\text{O}$$

La variación que experimentan la composición del aire de la habitación es:

$$\text{N}_2 \rightarrow 78,0 \% \text{ (inicial)} - 76,1 \% \text{ (final)} = 1,90 \%$$

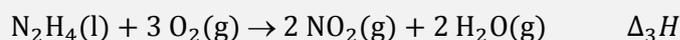
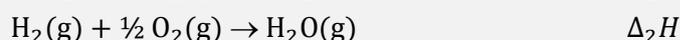
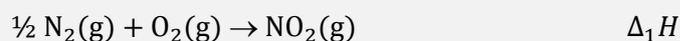
$$\text{CO}_2 \rightarrow 3,39 \%$$

$$\text{O}_2 \rightarrow 22,0 \% \text{ (inicial)} - 15,8 \% \text{ (final)} = 6,20 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4,52 \%$$

2.73. La hidracina líquida,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , se utiliza como propulsor de cohetes.

a) Escriba la ecuación química para la formación de la hidracina a partir de sus elementos utilizando las siguientes ecuaciones químicas de combustión:



Obtenga una ecuación en la cual la entalpía de formación de hidracina  $\Delta_f H^\circ$  se exprese en términos de  $\Delta_1 H$ ,  $\Delta_2 H$  y  $\Delta_3 H$ .

b) En un cohete, la hidracina líquida reacciona con peróxido de hidrógeno líquido para producir nitrógeno y vapor de agua. Escriba la ecuación química ajustada para esta reacción.

c) Calcule la entalpía de reacción  $\Delta_r H^\circ$  para la reacción escrita en el apartado (b).

d) Calcule  $\Delta_r H^\circ$  para la reacción del apartado (b) a partir de las energías de disociación de enlace.

Energía de disociación de enlace ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):

$\text{N}\equiv\text{N}$	$\text{N}=\text{N}$	$\text{N}\equiv\text{N}$	$\text{N}\text{--}\text{H}$	$\text{O}\text{--}\text{O}$	$\text{O}=\text{O}$	$\text{O}\text{--}\text{H}$
167	418	942	386	142	494	459

e) ¿Cuál de los valores calculados de  $\Delta_r H^\circ$  en los apartados c) y d) será más preciso? Justifique la respuesta.

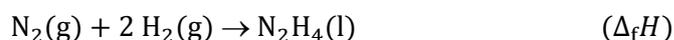
f) Calcule la temperatura máxima de los gases de la combustión si toda la energía generada en la reacción se invierte en elevar la temperatura de estos gases.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) = 50,60$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = -187,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8$ .

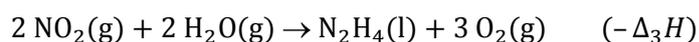
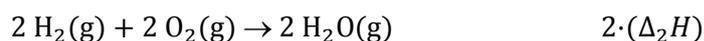
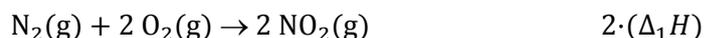
Capacidades caloríficas ( $\text{J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ):  $\text{N}_2(\text{g}) = 29,10$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 33,60$ )

(La Rioja 2009)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de la hidracina es:



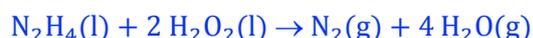
De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de forma que proporcionen la ecuación deseada:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre  $\text{N}_2\text{H}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es:



c) La variación de entalpía asociada al proceso anterior puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4)] = \\ &= \left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) - \left(2 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{-187,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}_2}\right) - \left(1 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{50,60 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{H}_4}\right) = -642,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{N}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}}(\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}}(\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 4 moles de enlaces N–H, 1 mol de enlaces N–N, 4 moles de enlaces O–H y 2 moles de enlaces O–O, mientras que se forman 8 moles de enlaces O–H, 1 mol de enlaces  $\text{N}\equiv\text{N}$ .

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 E_{\text{N-H}} + E_{\text{N-N}} + 4 E_{\text{O-H}} + 2 E_{\text{O-O}}] - [8 E_{\text{O-H}} + E_{\text{N}\equiv\text{N}}] = \\ &= \left(4 \text{ mol N-H} \cdot \frac{386 \text{ kJ}}{\text{mol N-H}}\right) + \left(1 \text{ mol N-N} \cdot \frac{167 \text{ kJ}}{\text{mol N-N}}\right) + \left(2 \text{ mol O-O} \cdot \frac{142 \text{ kJ}}{\text{mol O-O}}\right) - \\ &- \left(4 \text{ mol O-H} \cdot \frac{459 \text{ kJ}}{\text{mol O-H}}\right) - \left(1 \text{ mol N}\equiv\text{N} \cdot \frac{942 \text{ kJ}}{\text{mol N}\equiv\text{N}}\right) = -783 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

e) El valor de la entalpía calculado en el apartado c) es más preciso que el obtenido en el d), ya que este último se obtiene a partir de las energías de enlace que son valores promedio calculados en diferentes sustancias.

f) Si toda la energía desprendida en la reacción entre  $\text{N}_2\text{H}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  se emplea en elevar la temperatura de los gases. Considerando  $C_p$  constante con la temperatura:

$$\Delta H^\circ = \sum (nC_p \Delta T)$$

$$\left(-642,2 \text{ kJ} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right) = \left[\left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{33,60 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol N}_2 \cdot \frac{29,10 \text{ J}}{\text{K mol N}_2}\right)\right] \Delta T$$

Se obtiene,  $\Delta T = 3\,928 \text{ K}$ , por lo tanto, la temperatura final que alcanzan los gases del cilindro es:

$$T_f = T_0 + \Delta T = (25 + 273,15) \text{ K} + 3\,928 \text{ K} = 4\,226 \text{ K}$$

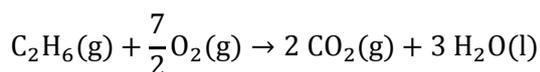
2.74. A  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar (aprox. 1 atm), la entalpía de combustión del etano,  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ , es  $-1\,558,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  y las entalpías de formación del  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  son, respectivamente, 52,20;  $-285,5$  y  $-393,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A partir de estos datos, calcule:

- La entalpía de formación del etano a  $25^\circ\text{C}$ .
- El calor de hidrogenación del eteno para dar etano a  $25^\circ\text{C}$ .
- La variación de energía interna para la reacción anterior a  $25^\circ\text{C}$ .

(Dato.  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Córdoba 2009)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del etano es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

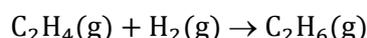
$$\Delta H^\circ = [3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

$$\left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-1558,3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}\right) = \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,1 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -84,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) La ecuación química correspondiente a la hidrogenación del eteno es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de la reacción:

$$\Delta H^\circ = \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-84,40 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}\right) - \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \cdot \frac{52,20 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4}\right) = -136,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{H}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

c) La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y la variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \sum \text{coef. esteq. productos gas} - \sum \text{coef. esteq reactivos gas} = 1 - 2 = -1$

$$\Delta U^\circ = (136,6 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-1) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -134,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.75. En la obtención del óxido de calcio se utiliza con cierta frecuencia el proceso siguiente:



Si se conoce que:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) = 76,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) = -794,96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Afinidad electrónica del O } A_1(\text{O}/\text{O}^-) = -133,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Afinidad electrónica del O}^- A_2(\text{O}^-/\text{O}^{2-}) = 845,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Energía de disociación del O}_2 = 498,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Primera energía de ionización del Ca} = 586,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Segunda energía de ionización del Ca} = 1130,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Energía reticular del CaO} = -3480 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Energía de sublimación del Ca} = 167,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a) Calcule  $\Delta H$  de la reacción en condiciones estándar.

b) ¿Cuál será la  $\Delta U$  (energía interna) que experimenta el proceso?

(Valencia 2009)

a) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Se desconoce la entalpía de formación del CaO y su valor puede calcularse por medio del ciclo de Born-Haber ya que se trata de un compuesto iónico:

De acuerdo con la ley de Hess (1840) se puede plantear:

$$\Delta_f H^\circ = E_{\text{sub Ca}} + \frac{E_{\text{O}_2}}{2} + (E_{i1} + E_{i2})_{\text{Ca}} + (E_{ae1} + E_{ae2})_{\text{O}} + U_{\text{CaO}}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ &= 167,4 \text{ kJ} + \frac{498,0}{2} \text{ kJ} + (586,0 + 1\,130,2) \text{ kJ} + \\ &+ (-133,4 + 845,4) \text{ kJ} + (-3\,480) \text{ kJ} = -635,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión de  $\Delta H^\circ$ :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaO})] - \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) = \\ &= \left(1 \text{ mol Cl}_2\text{O} \cdot \frac{76,0 \text{ kJ}}{\text{mol Cl}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol CaO} \cdot \frac{-635,4 \text{ kJ}}{\text{mol CaO}}\right) - \\ &- \left(1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \frac{-794,96 \text{ kJ}}{\text{mol CaCl}_2}\right) = 236 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

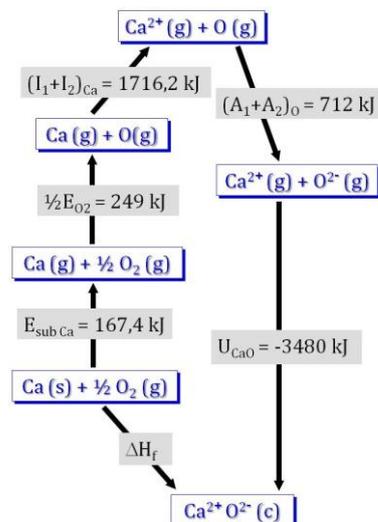
No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y la variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

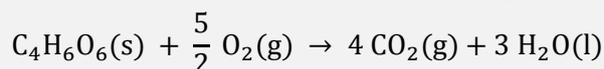
$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde,  $\Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos} = 1 - 1 = 0$

Por lo tanto, se cumple que  $\Delta U = \Delta H$ .



2.76. En la combustión, a volumen constante y  $25^\circ\text{C}$ , de 1,000 g de ácido tartárico sólido,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ :



se desprenden 7 691,2 J. Las entalpías de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son, respectivamente,  $-393,5$  y  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule las entalpías de combustión y de formación del ácido tartárico.

(Dato.  $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Córdoba 2010)

El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna asociada al proceso y su valor es:

$$\Delta U^\circ = \frac{-7\,691,2 \text{ J}}{1,000 \text{ g C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot \frac{150,0 \text{ g C}_4\text{H}_6\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -1\,154 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y la variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 4 - 2,5 = 1,5$

$$\Delta H^\circ = (-1\,154 \text{ kJ mol}^{-1}) + [1,5 \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -1\,151 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

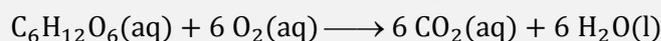
$$\Delta H^\circ = [3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$$

$$\left(1 \text{ mol C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \frac{-1 \text{ 151 kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_6\text{O}_6}\right) = \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = -1 \text{ 280 kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.77. La oxidación de la glucosa tiene lugar en el cuerpo humano según la siguiente ecuación:



Suponiendo que las entalpías no se modifican cuando se pasa de 25 °C a la temperatura del cuerpo humano (36 °C), calcule la cantidad de energía liberada cuando se oxidan 20,0 g de glucosa.

Datos:

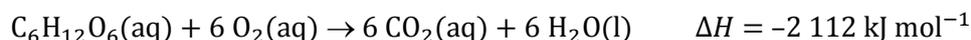
i) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$	$\Delta H = 25,08 \text{ kJ mol}^{-1}$
ii) $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{aq})$	$\Delta H = -41,80 \text{ kJ mol}^{-1}$
iii) $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$	$\Delta H = 62,70 \text{ kJ mol}^{-1}$
iv) $\Delta H_{\text{formación glucosa}}(\text{s})$	$\Delta H = -1 \text{ 358,7 kJ mol}^{-1}$
v) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta H = -393,13 \text{ kJ mol}^{-1}$
vi) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta H = -285,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Balears 2010)

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de forma que permitan calcular la entalpía de la reacción problema:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$	$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (-25,08 \text{ kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 6 \text{ C}(\text{s}) + 6 \text{ H}_2(\text{g}) + 3 \text{ O}_2(\text{g})$	$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (1 \text{ 358,7 kJ mol}^{-1})$
$6 \text{ C}(\text{s}) + 6 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{ CO}_2(\text{g})$	$\Delta H = 6 \text{ mol} \cdot (-393,13 \text{ kJ mol}^{-1})$
$6 \text{ CO}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{ CO}_2(\text{aq})$	$\Delta H = 6 \text{ mol} \cdot (62,70 \text{ kJ mol}^{-1})$
$6 \text{ H}_2(\text{g}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta H = 6 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})$
$6 \text{ O}_2(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{ O}_2(\text{g})$	$\Delta H = 6 \text{ mol} \cdot (41,80 \text{ kJ mol}^{-1})$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:



La energía liberada en la oxidación de 20,0 g de glucosa es:

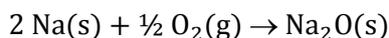
$$20,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{-2 \text{ 112 kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -235 \text{ kJ}$$

2.78. Calcule los calores de formación del  $\text{Na}_2\text{O}$  y del  $\text{NaOH}$  en estado sólido sabiendo que:

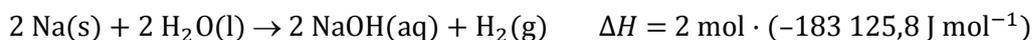
$\text{Na}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{ H}_2(\text{g})$	$\Delta H = -183 \text{ 125,8 J}$
$\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{ NaOH}(\text{aq})$	$\Delta H = -235 \text{ 835,6 J}$
$\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq})$	$\Delta H = -42 \text{ 636,0 J}$
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta H = -285 \text{ 577,6 J}$

(Valencia 2010)

- La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$  es:



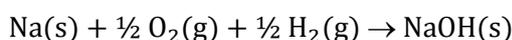
De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden escribir de forma que sumadas proporcionen la ecuación deseada:



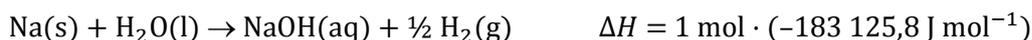
Sumando estas ecuaciones se obtiene:



- La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de  $\text{NaOH}(\text{s})$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$  es:



Procediendo de la misma manera que con la sustancia anterior:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



2.79. El carbonato de magnesio es un sólido blanco que existe en la naturaleza como mineral. El de alta pureza se utiliza como antiácido y como aditivo para la sal de mesa, para que escurra mejor. Además, el carbonato de magnesio, más conocido comúnmente como "tiza", es utilizado para secar las manos en la escalada, gimnasia y halterofilia.

a) Al disolver  $0,2030\text{ g}$  de magnesio en  $100,0\text{ g}$  de ácido clorhídrico diluido en un vaso de poliestireno la temperatura del ácido ascendió  $10,20\text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule el calor liberado en el experimento y, a partir de este dato, la variación de entalpía estándar de la reacción en  $\text{kJ kg}^{-1}$  de magnesio.

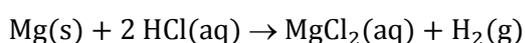
(Dato. Calor específico de la disolución resultante después de la reacción  $\approx 4,200\text{ kJ kg}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )

b) En un experimento semejante se hizo reaccionar carbonato de magnesio sólido con exceso de ácido clorhídrico y se encontró que la variación de entalpía de la reacción era de  $-90,40\text{ kJ}$  por cada mol de carbonato de magnesio.

Utilizando alguno de los datos anteriormente obtenidos y las entalpías de formación del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  son, respectivamente,  $-285,8\text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-393,5\text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule la entalpía de formación del  $\text{MgCO}_3(\text{s})$ .

(Asturias 2010)

- a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre  $\text{Mg}$  y  $\text{HCl}$  es:



Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{dis}} + Q_{\text{r}} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{dis}} = \text{calor absorbido por la disolución} \\ Q_{\text{r}} = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$(m_{\text{dis}} C_{\text{dis}} \Delta T) + Q_r = 0$$

$$Q_r = - (100,0 + 0,2030) \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \cdot (4,200 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (10,20 \text{ } ^\circ\text{C}) = - 4,293 \text{ kJ}$$

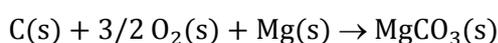
Relacionando el calor desprendido con la masa de Mg que reacciona se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\Delta H^\circ = \frac{- 4,293 \text{ kJ}}{0,2030 \text{ g Mg}} \cdot \frac{10^3 \text{ g Mg}}{1 \text{ kg Mg}} = - 2,115 \cdot 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

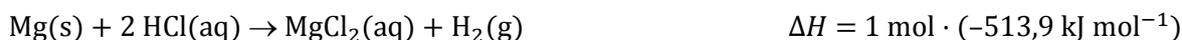
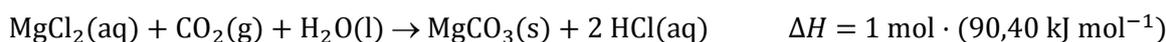
Para el siguiente apartado se necesita el valor anterior expresado en  $\text{kJ mol}^{-1}$ :

$$\Delta H^\circ = \frac{- 2,115 \cdot 10^4 \text{ kJ}}{\text{kg Mg}} \cdot \frac{1 \text{ kg Mg}}{10^3 \text{ g Mg}} \cdot \frac{24,30 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = - 513,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción de formación de  $\text{MgCO}_3(\text{s})$  es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), los datos termoquímicos dados se pueden escribir de forma que permitan calcular la entalpía de la reacción problema:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



2.80. Se desean calentar 50,00 mL de agua de 18 °C a 23 °C. Para ello solo se dispone de un mechero que funciona con etanol. En la farmacia se puede conseguir etanol al 96 % en volumen.

¿Qué volumen de etanol de 96 % es necesario quemar para conseguir nuestro objetivo?

Datos en las condiciones propuestas:

- Cada mol de agua necesita 75,50 J para elevar su temperatura 1 K.
- El calor desprendido en la combustión de 1 mol de etanol puro en estado líquido es 1 368 kJ.
- Solo el 1,00 % del calor de combustión se invierte en aumentar la temperatura del agua.
- El resto se pierde calentando el entorno y transformando el agua presente en el etanol de 96 % en vapor de agua.
- La densidad de la disolución de etanol es 0,802 g mL<sup>-1</sup> y la del agua 1,000 g mL<sup>-1</sup>.

(Murcia 2010)

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m C \Delta T = 50,00 \text{ mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1,000 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot 75,50 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot (23 - 18) \text{ K} = 1 \text{ 049 J}$$

$$Q_r = x \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46,0 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{-1 \text{ 368 kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{1,00 \text{ J (útil)}}{100 \text{ J (total)}} = -297 x \text{ J}$$

Sustituyendo en el balance se obtiene:

$$1 \text{ 049 J} - 297 x \text{ J} = 0 \quad \rightarrow \quad x = 3,53 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

La densidad ( $0,802 \text{ g mL}^{-1}$ ) y riqueza en agua ( $4,0 \%$  v/v) de la disolución de etanol permiten calcular el volumen de disolución del  $96 \%$  que se corresponde con la masa de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  obtenida. Con ambos datos se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$0,802 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = \frac{3,53 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} + m \text{ g H}_2\text{O}}{V \text{ mL C}_2\text{H}_5\text{OH } 96 \%$$

$$4,0 \% = \frac{\frac{m \text{ g H}_2\text{O}}{1,000 \text{ g mL}^{-1}}}{V \text{ mL C}_2\text{H}_5\text{OH } 96 \%} \cdot 100$$

Resolviendo dicho sistema se obtiene que:

$$V = 4,6 \text{ mL C}_2\text{H}_5\text{OH } 96 \% \quad m = 0,18 \text{ g H}_2\text{O}$$

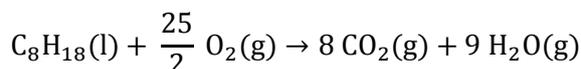
2.81. Considerando la gasolina formada únicamente por octano,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , y sabiendo que  $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta_f H^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -250 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule:

- La energía liberada en la combustión de  $8,00 \text{ L}$  de gasolina de densidad  $800 \text{ kg m}^{-3}$ .
- El volumen de aire necesario (en condiciones normales) en la anterior combustión. Se sabe que el aire tiene  $21,0 \%$  en volumen de oxígeno.
- El volumen de  $\text{CO}_2$  desprendido en dicha combustión medido a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ .

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Murcia 2011)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del octano es:



La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 9 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) \\ &= \left(9 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(8 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{-250 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5,08 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

La cantidad de octano que se quema es:

$$8,00 \text{ L C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18}}{10^3 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{800 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ m}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{10^3 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114,0 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} = 56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$$

El calor desprendido en la combustión de esta cantidad de sustancia es:

$$56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{-5,08 \cdot 10^3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} = -2,85 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

b) Relacionando  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  con  $\text{O}_2$ :

$$56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{25 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 701 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire que necesita es:

$$V = \frac{(701 \text{ mol O}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L O}_2} = 7,48 \cdot 10^4 \text{ L aire}$$

c) Relacionando  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  con  $\text{CO}_2$ :

$$56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{8 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 445 \text{ mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

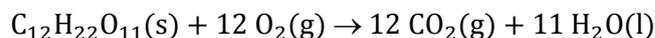
$$V = \frac{(445 \text{ mol CO}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (30 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,11 \cdot 10^4 \text{ L CO}_2$$

2.82. El cuerpo humano toma la energía que necesita, entre otras formas, a partir de azúcares (proceso de combustión). Calcule la cantidad máxima de energía que aportaría al organismo de una persona la ingesta de una barra de chocolatina de 180 g, que contiene un 60,0 % de sacarosa,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , como único nutriente.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = -2\,221,9$ ;  $\text{CO}_2 = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O} = -285,8$ )

(Canarias 2010)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la sacarosa es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [11 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 12 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \\ &= \left( 11 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 12 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \frac{-2\,221,9 \text{ kJ}}{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right) \end{aligned}$$

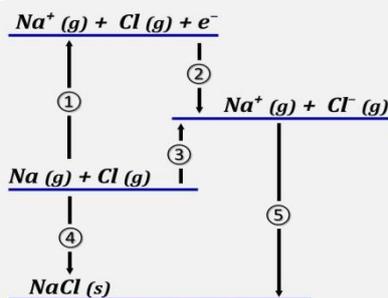
Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -5\,644 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando la cantidad de  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  contenida en la chocolatina con la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de energía en forma calor que suministra esta sustancia:

$$180 \text{ g chocolatina} \cdot \frac{60,0 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{100 \text{ g chocolatina}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342,0 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot \frac{-5\,644 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = -1,78 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

2.83. Sabiendo que la energía de la primera ionización del sodio es  $496 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la afinidad electrónica del cloro es  $-348 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la energía reticular del cloruro de sodio es  $-790 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Identifique y calcule los valores de las energías de las etapas 1 a 5.



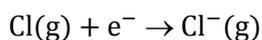
(Balears 2011)

- La etapa 1 corresponde a la **ionización del Na**:



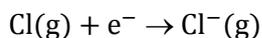
$$E_1 = E_i = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 2 corresponde a la **afinidad electrónica del Cl**:



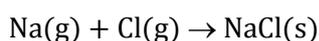
$$E_2 = E_{ae} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 3 corresponde a la **formación de los iones**:



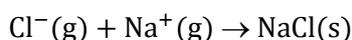
$$E_3 = E_1 + E_2 = E_i + E_{ae} = (496 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-348 \text{ kJ mol}^{-1}) = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 4 no tiene un nombre específico:



$$E_4 = E_3 + E_5 = (148 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-709 \text{ kJ mol}^{-1}) = -642 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- La etapa 5 corresponde a la **energía reticular del NaCl**:



$$E_5 = U_{\text{NaCl}} = -709 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.84. La urea,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}_2\text{N}$ , es una sustancia soluble en agua, que sintetizan muchos seres vivos para eliminar el exceso de nitrógeno.

- Ajuste la reacción de formación de la urea,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}_2\text{N}(s)$ , a partir de amoníaco,  $\text{NH}_3(g)$ , y dióxido de carbono,  $\text{CO}_2(g)$ , sabiendo que en la misma se produce  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . ¿Cuál es la entalpía de esta reacción?
- Calcule la entalpía de disolución de la urea en agua.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{NH}_3(g) = -46,11$ ;  $\text{CO}_2(g) = -393,51$ ;  $\text{H}_2\text{O}(l) = -285,83$ ;  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}_2\text{N}(s) = -333,19$ ;  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}_2\text{N}(aq) = -319,20$ )

(Cantabria 2011)

- La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de formación de la urea,  $\text{CON}_2\text{H}_4(s)$ , a partir de amoníaco y dióxido de carbono es:



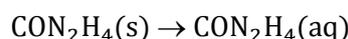
La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CON}_2\text{H}_4)] - [\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)] = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,83 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol CON}_2\text{H}_4 \cdot \frac{-333,19 \text{ kJ}}{\text{CON}_2\text{H}_4}\right) - \\ &\quad - \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,51 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(2 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{-46,11 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3}\right) = -133,0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente al proceso de disolución de la urea:



La entalpía de disolución de la urea es:

$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ = \left(1 \text{ mol CON}_2\text{H}_4(\text{aq}) \cdot \frac{-319,20 \text{ kJ}}{\text{mol CON}_2\text{H}_4(\text{aq})}\right) - \left(1 \text{ mol CON}_2\text{H}_4(\text{s}) \cdot \frac{-333,19 \text{ kJ}}{\text{mol CON}_2\text{H}_4(\text{s})}\right)$$

Se obtiene,  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ = 13,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2.85. Haciendo uso de los calores de formación del agua líquida,  $\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  y del vapor de agua,  $\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule:

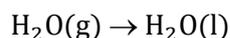
a) La entalpía molar de condensación del agua.

b) El calor intercambiado cuando una molécula de agua vapor pasa al estado líquido.

(Dato.  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

(Canarias 2011)

a) La ecuación química correspondiente a la condensación del agua es:



La variación de entalpía asociada al cambio de estado puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

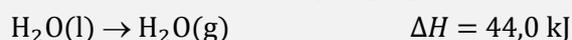
Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l}) \cdot \frac{-285,9 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}(\text{l})}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g}) \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}(\text{g})}\right) = -44,10 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) El calor intercambiado en la condensación de una sola molécula es:

$$\frac{-44,10 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{O}} = -7,323 \cdot 10^{-23} \text{ kJ molécula}^{-1}$$

2.86. Las entropías estándar del  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son, respectivamente,  $188,64$  y  $69,87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Indique cómo variará la espontaneidad de un sistema agua líquida-agua vapor a las temperaturas de  $0^\circ\text{C}$ ,  $27^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  y  $127^\circ\text{C}$ . Suponga que los valores de la entalpía no cambian al variar la temperatura.



(Canarias 2012)

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos}) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O(g)} \cdot \frac{188,66 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O(g)}}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2\text{O(l)} \cdot \frac{69,87 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O(l)}}\right) = 118,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

- El valor de  $\Delta G^\circ$  para el cambio de estado a 0 °C es:

$$\Delta G^\circ = (44,0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(0 + 273,15) \text{ K} \cdot (118,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo a 0 °C** ya que el valor de  $\Delta G^\circ > 0$ .

- El valor de  $\Delta G^\circ$  para el cambio de estado a 27 °C es:

$$\Delta G^\circ = (44,0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(27 + 273,15) \text{ K} \cdot (118,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 8,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo a 27 °C** ya que el valor de  $\Delta G^\circ > 0$ .

- El valor de  $\Delta G^\circ$  para el cambio de estado a 100 °C es:

$$\Delta G^\circ = (44,0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(100 + 273,15) \text{ K} \cdot (118,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -0,330 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso espontáneo a 100 °C** ya que el valor de  $\Delta G^\circ < 0$ .

- El valor de  $\Delta G^\circ$  para el cambio de estado a 127 °C es:

$$\Delta G^\circ = (44,0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(127 + 273,15) \text{ K} \cdot (118,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -3,54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso espontáneo a 127 °C** ya que el valor de  $\Delta G^\circ < 0$ .

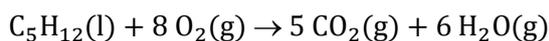
2.87. a) Calcule la cantidad de calor intercambiado a presión y volumen constante en la combustión completa de 25,0 g de pentano líquido puro a 25°C, sabiendo que el agua formada queda en estado gaseoso. (Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kcal mol<sup>-1</sup>): C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> = -41,39; H<sub>2</sub>O = -57,80; CO<sub>2</sub> = -94,05.  $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

b) Si el 50,0 % de ese calor se invierte en calentar agua a 27 °C, ¿qué cantidad de agua pasará a vapor a 100 °C?

(Datos. H<sub>2</sub>O: Calor específico,  $C_e = 1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ ; calor latente de vaporización,  $L = 540 \text{ cal g}^{-1}$ )

(Canarias 2012)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del pentano es:



▪ El calor medido a presión constante es la variación de entalpía. Su valor asociado al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 5 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12}) = \\ &= \left( 6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-57,80 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 5 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-94,05 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{-41,39 \text{ kcal}}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -775,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  que se quema:

$$25,0 \text{ g C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}}{72,0 \text{ g C}_5\text{H}_{12}} \cdot \frac{-775,7 \text{ kcal}}{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}} = -269 \text{ kcal}$$

▪ El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna. Su valor asociado al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

siendo,  $\Delta n = \sum \text{coef. esteq. productos gas} - \sum \text{coef. esteq. reactivos gas} = (5 + 6) - 8 = 3$

$$\Delta U^\circ = (-775,7 \text{ kcal mol}^{-1}) - [3 \cdot (1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -777,5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Relacionando la energía interna de combustión con la cantidad de  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  que se quema:

$$25,0 \text{ g C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}}{72,0 \text{ g C}_5\text{H}_{12}} \cdot \frac{-777,5 \text{ kcal}}{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}} = -270 \text{ kcal}$$

b) Considerando que el proceso de calentamiento se realiza a presión constante y que tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{vap}} + Q_{\text{c}} = 0 \rightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido en el calentamiento del agua} \\ Q_{\text{vap}} = \text{calor absorbido en la vaporización del agua} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m C_e \Delta T = m \cdot (1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot (100 - 27) \text{ K} = 73,0 m \text{ cal}$$

$$Q_{\text{vap}} = m L_{\text{eb}} = m \cdot (540 \text{ cal g}^{-1}) = 540 m \text{ cal}$$

$$Q_{\text{c}} = -269 \text{ kcal} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} \cdot \frac{50,0 \text{ cal (útil)}}{100 \text{ cal (total)}} = -1,35 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

La masa de agua vaporizada es:

$$(73 m \text{ cal}) + (540 m \text{ cal}) + (-1,35 \cdot 10^5 \text{ cal}) = 0$$

Se obtiene,  $m = 220 \text{ g H}_2\text{O}$ .

2.88. Calcule la segunda afinidad electrónica de la molécula de  $O_2$  a partir de los datos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) que se indican:  $\Delta_{\text{at}}H^\circ(\text{K}) = 89,00$ ;  $E_1(\text{K}) = 419,0$ ;  $E_{\text{ae}1}(\text{O}) = -48,00$ ;  $\Delta_{\text{ret}}H^\circ(\text{K}_2\text{O}_2) = -2\,114$ ;  $\Delta_fH^\circ(\text{K}_2\text{O}_2) = -494,1$ .

(Castilla y León 2012)

El ciclo de Born-Haber permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico. No obstante, una aplicación del ciclo es, conocida la energía reticular, calcular la afinidad electrónica del no metal que forma el compuesto.

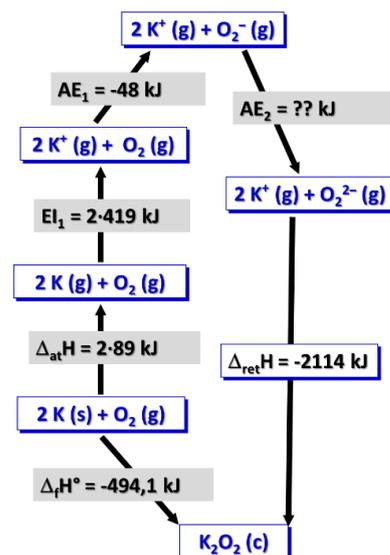
De acuerdo con la ley de Hess (1840), se puede escribir:

$$\Delta_fH^\circ(\text{K}_2\text{O}_2) = 2 \Delta_{\text{at}}H^\circ(\text{K}) + 2 E_1(\text{K}) + E_{\text{ae}1}(\text{O}) + E_{\text{ae}2}(\text{O}) + \Delta_{\text{ret}}H^\circ(\text{K}_2\text{O}_2)$$

Sustituyendo los valores dados:

$$\begin{aligned} \left(1 \text{ mol} \cdot \frac{-491,1 \text{ kJ}}{\text{mol K}_2\text{O}_2}\right) &= \left(2 \text{ mol K} \cdot \frac{89,00 \text{ kJ}}{\text{mol K}}\right) + \left(2 \text{ mol K} \cdot \frac{419,0 \text{ kJ}}{\text{mol K}}\right) + \\ &+ \left(1 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{-48,00 \text{ kJ}}{\text{mol O}_2}\right) + E_{\text{ae}2}(\text{O}) + \left(1 \text{ mol K}_2\text{O}_2 \cdot \frac{-2\,114 \text{ kJ}}{\text{mol K}_2\text{O}_2}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $E_{\text{ae}2}(\text{O}) = 652,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



2.89. La entalpía de combustión de un hidrocarburo gaseoso  $C_nH_{2n+2}$  es de  $-2\,220 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule:

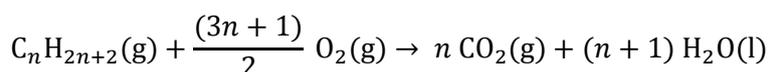
- Fórmula molecular del hidrocarburo.
- Energía desprendida en la combustión de 50 L de este gas, medido a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm.
- Masa de agua que se obtendrá en la combustión anterior.

(Datos.  $\Delta_fH^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -286$ ;  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(\text{g}) = -106$ .

$R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Murcia 2012)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del hidrocarburo,  $C_nH_{2n+2}$ , es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_fH^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_fH^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo para la combustión de 1 mol de  $C_nH_{2n+2}$ :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [(n+1) \Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O}) + n \Delta_fH^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_fH^\circ C_nH_{2n+2} \\ -2\,220 \text{ kJ} &= \left( (n+1) \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( n \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2} \cdot \frac{-106 \text{ kJ}}{\text{mol C}_n\text{H}_{2n+2}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $n = 3$ , por tanto, la fórmula del hidrocarburo es  $C_3H_8$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_fH^\circ$  del  $O_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) Considerando comportamiento ideal, los moles de gas que se queman son:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 50,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 2,05 \text{ mol}$$

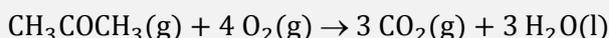
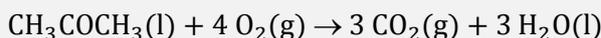
Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de hidrocarburo que se quema:

$$2,05 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{-2\,220 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = -4,55 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

c) Relacionando hidrocarburo con H<sub>2</sub>O:

$$2,05 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{4 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 148 \text{ g H}_2\text{O}$$

2.90. A 298 K, la entalpía de combustión de la acetona líquida es de  $-31,00 \text{ kJ g}^{-1}$ . La entalpía de vaporización de la acetona líquida es de  $40,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Las entalpías de formación del agua líquida y del CO<sub>2</sub>(g) son, respectivamente,  $-68,30$  y  $-94,05 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Calcule las entalpías de formación de la acetona líquida y la acetona gas y la variación de la energía interna correspondiente a las reacciones:



(Valencia 2012)

Cambiando unidades:

$$\frac{-31,00 \text{ kJ}}{\text{g CH}_3\text{COCH}_3} \cdot \frac{58,00 \text{ g CH}_3\text{COCH}_3}{1 \text{ mol}} = -1\,798 \text{ kJ mol}^{-1}$$

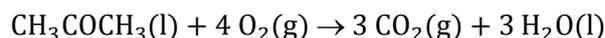
$$\frac{-68,30 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,184 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{-94,05 \text{ kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,184 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

▪ De la combustión de un mol de CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(l) se obtiene su entalpía de formación:



Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$$

$$-1\,798 \text{ kJ} = \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(3 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})) = -239,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del O<sub>2</sub>(g) ya que por convenio este valor es nulo.

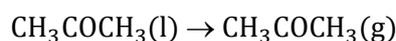
La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y la variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \sum \text{coef. esteq. productos gas} - \sum \text{coef. esteq. reactivos gas} = 3 - 4 = -1$

$$\Delta U^\circ = (-1\,798 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-1) \cdot (8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -1\,796 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ De la vaporización de un mol de CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(l) se obtiene la entalpía de formación de CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(g):



La variación de entalpía asociada al proceso es:

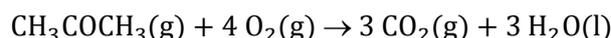
$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l}))$$

Sustituyendo

$$40,00 \text{ kJ} = (1 \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) \cdot \Delta_f H^\circ) - \left(1 \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3(\text{l}) \cdot \frac{-239,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})}\right)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})) = -199,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

▪ Para la combustión de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})$ :



Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \\ &= \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \frac{-199,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -1838 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La variación de energía interna en este caso es:

$$\Delta U^\circ = (-1838 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-2) \cdot (8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = -1833 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.91. La naftalina (nombre comercial del naftaleno) es un compuesto aromático sólido de color blanco que se volatiliza fácilmente y se produce naturalmente cuando se queman combustibles.

(Su fórmula semidesarrollada está recogida en la figura de la derecha).

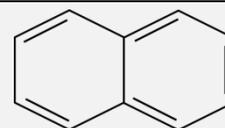
Su uso doméstico es en forma de bolas y escamas para combatir la polilla. En la práctica industrial, de la destilación de alquitrán de hulla se obtiene un aceite que contiene aproximadamente un 50,0 % de naftaleno.

La combustión completa de este compuesto a 25 °C produce  $5154 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

a) Calcule la entalpía estándar de formación del naftaleno.

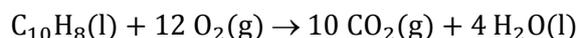
b) Sabiendo que el aceite obtenido en la destilación supone solo un 22,0 % de la masa inicial del alquitrán de hulla del que se dispone. Calcule el calor desprendido en la combustión de la naftalina presente en una tonelada de este alquitrán de hulla.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$ )



(Asturias 2012)

a) La fórmula molecular del naftaleno que se obtiene de la figura es  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  y la ecuación química ajustada correspondiente a su combustión es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 10 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_8)$$

$$\left(1 \text{ mol C}_{10}\text{H}_8 \cdot \frac{-5154 \text{ kJ}}{\text{mol C}_{10}\text{H}_8}\right) = \left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(10 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_8)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 75,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) La masa de naftaleno contenida en la muestra de alquitrán de hulla es:

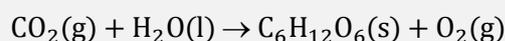
$$1,00 \text{ t alquitrán} \cdot \frac{10^6 \text{ g alquitrán}}{1 \text{ t alquitrán}} \cdot \frac{22,0 \text{ g aceite}}{100 \text{ g alquitrán}} \cdot \frac{50,0 \text{ g } C_{10}H_8}{100 \text{ g aceite}} = 1,10 \cdot 10^5 \text{ g } C_{10}H_8$$

El calor desprendido en la combustión de esta cantidad de sustancia es:

$$1,10 \cdot 10^5 \text{ g } C_{10}H_8 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{10}H_8}{128,0 \text{ g } C_{10}H_8} \cdot \frac{-5154 \text{ kJ}}{\text{mol } C_{10}H_8} = -4,43 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

2.92. La clorofila es el pigmento verde de las plantas, imprescindible para la fotosíntesis. Los pigmentos fotosintéticos absorben la energía solar que se emplea en la síntesis de la glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ , a partir de dióxido de carbono y agua, liberándose oxígeno como producto de reacción. Se sabe que la clorofila contiene un 2,724 % de magnesio y su fórmula molecular es  $C_{11x}H_{72}N_4O_xMg$ , donde  $0 < x < 12$ .

La ecuación química, sin ajustar, correspondiente a la síntesis de la glucosa es:



a) Determine la fórmula molecular de la clorofila.

b) Calcule la energía necesaria para la producción de 1,00 g de glucosa teniendo en cuenta que el rendimiento energético del proceso es de un 70,0 %.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $CO_2(g) = -393,5$ ;  $H_2O(l) = -285,8$ ;  $C_6H_{12}O_6(s) = -1274,4$ )

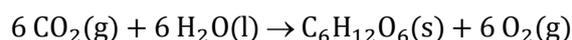
(Granada 2012)

a) Relacionando la cantidad de magnesio con la de clorofila se obtiene el valor de x:

$$\frac{1 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol } C_{11x}H_{72}N_4O_xMg} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{11x}H_{72}N_4O_xMg}{(148x + 152,3) \text{ g } C_{11x}H_{72}N_4O_xMg} \cdot \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} \cdot 100 = 2,724 \text{ g Mg}$$

Se obtiene,  $x = 5$ , por lo tanto, la fórmula molecular de la clorofila es,  $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$ .

b) La energía necesaria para la formación de la glucosa por medio de esta reacción:



se calcula a partir de la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6)] - [6 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 6 \Delta_f H^\circ(CO_2)] = \\ &= \left(1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{-1274,4 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6}\right) - \left(6 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) - \left(6 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = 2801 \text{ kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  ya que por convenio este valor es nulo.

La energía necesaria para obtener 1 g de  $C_6H_{12}O_6$  si el rendimiento del proceso es del 70,0 % es:

$$x \text{ kJ (teórico)} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2801 \text{ kJ}} \cdot \frac{70,0 \text{ kJ (exp)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} \cdot \frac{180,0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 1,00 \text{ g } C_6H_{12}O_6$$

Se obtiene,  $x = 22,2 \text{ kJ}$ .

2.93. Una de las etapas en la obtención de silicio de alta pureza, para su utilización en semiconductores, se basa en la reacción representada en la siguiente ecuación termoquímica:



Determine:

- Cuánto silicio podrá obtenerse a partir de 12 g de  $\text{SiO}_2$  y 12 g de C si el rendimiento de la reacción es del 68 %.
- La entalpía de formación del  $\text{SiO}_2$ .
- La variación de entropía de la reacción de producción de silicio puro.
- ¿Cuál será la mínima temperatura, en °C, a la que la reacción es espontánea?

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): CO(g) = -110,5.

$S^\circ$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>): C(s) = 5,700; CO(g) = 197,6; Si(s) = 18,80;  $\text{SiO}_2(\text{s}) = 41,80$ )

(Galicia 2012)

a) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left. \begin{array}{l} 12 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} = 1,0 \text{ mol C} \\ 12 \text{ g SiO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60,0 \text{ g SiO}_2} = 0,20 \text{ mol SiO}_2 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{1,0 \text{ mol C}}{0,20 \text{ mol SiO}_2} = 5,0$$

la relación molar obtenida es mayor que 2, lo quiere decir que queda C sin reaccionar y que el  $\text{SiO}_2$  es el reactivo limitante que determina la cantidad de Si que se obtiene.

Relacionando  $\text{SiO}_2$  con Si y teniendo en cuenta el rendimiento del proceso:

$$0,20 \text{ mol SiO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \cdot \frac{28,0 \text{ g Si}}{1 \text{ mol Si}} \cdot \frac{68 \text{ g Si (real)}}{100 \text{ g Si (teórico)}} = 3,8 \text{ g Si}$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2)$$

$$\left( 1 \text{ mol Si} \cdot \frac{689,9 \text{ kJ}}{\text{mol Si}} \right) = \left( 2 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right) - (1 \text{ mol SiO}_2 \cdot \Delta_f H^\circ)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) = -910,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del C(s) y Si(s) ya que por convenio estos valores son nulos.

c) La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\Delta S^\circ = [2 S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{Si})] - [S^\circ(\text{SiO}_2) + 2 S^\circ(\text{C})] =$$

$$= \left( 2 \text{ mol CO} \cdot \frac{197,6 \text{ J}}{\text{K mol CO}} \right) + \left( 1 \text{ mol Si} \cdot \frac{18,80 \text{ J}}{\text{K mol Si}} \right) - \left( 1 \text{ mol SiO}_2 \cdot \frac{41,80 \text{ J}}{\text{K mol SiO}_2} \right) - \left( 2 \text{ mol C} \cdot \frac{5,700 \text{ J}}{\text{K mol C}} \right)$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = 360,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ > 0$ , se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

Considerando que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que  $\Delta G^\circ = 0$ , lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{689,9 \text{ kJ mol}^{-1}}{360,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 1912 \text{ K} \rightarrow 1639 \text{ }^\circ\text{C}$$

Cuando  $T > 1639 \text{ }^\circ\text{C}$  entonces  $\Delta G < 0$  y el proceso se vuelve espontáneo.

2.94. El óxido de calcio se utiliza para eliminar el dióxido de azufre que se produce en las plantas termoeléctricas que queman combustibles con impurezas de azufre. La reacción que se produce es:



Calcule:

- a) El cambio de entalpía estándar por cada mol de  $\text{SO}_2$  que haya reaccionado.
- b) El número de kg de  $\text{CaSO}_4$  y el calor a presión constante que se producen diariamente mediante esta reacción si la central térmica quema 330 t/día de combustible con 0,100 % (p/p) de azufre.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{SO}_2 = -296,1$ ;  $\text{CaO} = -635,6$ ;  $\text{CaSO}_4 = -1432,7$ )

(Córdoba 2012)

a) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) - [\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CaO})] = \\ &= \left( 2 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{-1432,7 \text{ kJ}}{\text{mol CaSO}_4} \right) - \left( 2 \text{ mol SO}_2 \cdot \frac{-296,1 \text{ kJ}}{\text{mol SO}_2} \right) - \left( 2 \text{ mol CaO} \cdot \frac{-635,6 \text{ kJ}}{\text{mol CaO}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -1002 \text{ kJ}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de reacción con la cantidad de  $\text{SO}_2$ :

$$\frac{-1002 \text{ kJ}}{2 \text{ mol SO}_2} = -501,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) La cantidad de S como impureza que contiene el combustible es:

$$330 \text{ t combustible} \cdot \frac{10^6 \text{ g combustible}}{1 \text{ t combustible}} \cdot \frac{0,100 \text{ g S}}{100 \text{ g combustible}} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32,1 \text{ g S}} = 1,03 \cdot 10^4 \text{ mol S}$$

Relacionando S con el SO<sub>2</sub> producido en la combustión:

$$1,03 \cdot 10^4 \text{ mol S} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol S}} = 1,03 \cdot 10^4 \text{ mol SO}_2$$

Relacionando SO<sub>2</sub> con CaSO<sub>4</sub>:

$$1,03 \cdot 10^4 \text{ mol SO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{1 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{136,1 \text{ g CaSO}_4}{1 \text{ mol CaSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg CaSO}_4}{10^3 \text{ g CaSO}_4} = 1,40 \cdot 10^3 \text{ kg CaSO}_4$$

Relacionando SO<sub>2</sub> con la entalpía:

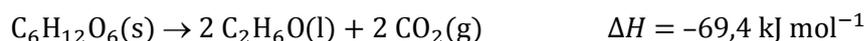
$$1,03 \cdot 10^4 \text{ mol SO}_2 \cdot \frac{-501,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol SO}_2} = -5,16 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

2.95. En el proceso de fermentación anaerobia (en ausencia de oxígeno) de la fruta y otras sustancias, la glucosa, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>(s), se convierte en etanol(l); además de desprender dióxido de carbono, siendo la entalpía de dicha reacción -69,4 kJ mol<sup>-1</sup>.

- ¿El proceso de fermentación es espontáneo a cualquier temperatura? Justifique la respuesta.
- Calcule la entalpía para la obtención de 5,0 g de etanol.
- ¿Qué cantidad de calor está implicada en la fermentación de 18 g de glucosa?

(Balears 2012)

La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:



- La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ < 0$ , se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$ , aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

- Relacionando la cantidad de etanol con la entalpía:

$$5,0 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46,0 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot \frac{-69,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}} = -3,8 \text{ kJ}$$

- Relacionando la cantidad de glucosa con la entalpía:

$$18 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{-69,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -6,9 \text{ kJ}$$

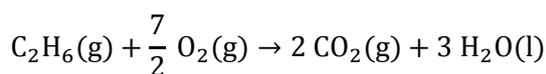
2.96. A partir de las entalpías de formación del agua líquida, -285,8 kJ mol<sup>-1</sup>, el dióxido de carbono, -393,5 kJ mol<sup>-1</sup>, el etano gaseoso, -84,0 kJ mol<sup>-1</sup> y el eteno gaseoso 52,4 kJ mol<sup>-1</sup>. Calcule:

- La entalpía de combustión del etano.
- El calor transferido cuando una molécula de eteno se convierte en etano por reacción con hidrógeno gaseoso (hidrogenación).

(Dato.  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

(Balears 2013)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etano es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

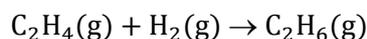
Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = \\ &= \left( 3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-84,0 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -1\,560,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) Para la hidrogenación del eteno:



De acuerdo con el concepto de entalpía de la reacción:

$$\Delta H^\circ = 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-84,0 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} - 1 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \cdot \frac{54,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4} = -138,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{H}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

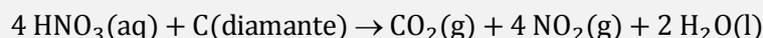
El valor anterior expresado para una molécula es:

$$\frac{-138,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas C}_2\text{H}_4} = -2,298 \cdot 10^{-22} \text{ kJ molécula}^{-1}$$

(Nota: Los valores de entalpías proporcionados en el enunciado original son incorrectos y han sido corregidos, en concreto, cabe destacar la entalpía asignada al eteno cuyo valor es positivo).

2.97. Guiomar, alumna de primer curso del grado de Química, acudió al laboratorio con unos pendientes de los que colgaba un precioso diamante. En un descuido, uno de ellos se le cayó, con tan mala fortuna que fue a depositarse en el interior de un matraz que contenía una disolución de  $\text{HNO}_3$ .

A partir de los datos de la tabla adjunta y teniendo en cuenta que:



a) Razone justificadamente si este proceso es espontáneo en condiciones estándar.

b) ¿Pudo Guiomar recuperar su diamante o quedó volatilizado como  $\text{CO}_2$ ?

	$\text{HNO}_3(\text{aq})$	$\text{C}(\text{dia})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-207,36	-1,90	-393,50	33,84	-285,80
$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	146,40	2,37	213,74	240,06	69,91

(Murcia 2013)

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - [4 \Delta_f H^\circ(\text{HNO}_3) + \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{dia}))] = \\ &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,80 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{33,84 \text{ kJ}}{\text{mol NO}_2}\right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,50 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \\ &- \left(4 \text{ mol HNO}_3 \cdot \frac{-207,36 \text{ kJ}}{\text{mol HNO}_3}\right) - \left(1 \text{ mol C}(\text{dia}) \cdot \frac{1,90 \text{ kJ}}{\text{mol C}(\text{dia})}\right) = -2,200 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 S^\circ(\text{NO}_2) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [4 S^\circ(\text{HNO}_3) + S^\circ(\text{C}(\text{dia}))] = \\ &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,91 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{240,06 \text{ J}}{\text{K mol NO}_2}\right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,74 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2}\right) - \\ &- \left(4 \text{ mol HNO}_3 \cdot \frac{146,40 \text{ J}}{\text{K mol HNO}_3}\right) - \left(1 \text{ mol C}(\text{dia}) \cdot \frac{2,37 \text{ J}}{\text{K mol C}(\text{dia})}\right) = 725,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

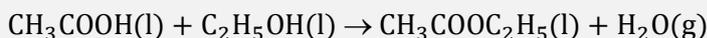
El valor de  $\Delta G^\circ$  a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = (-2,200 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273,15)\text{K} \cdot (725,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -218,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso espontáneo** a 25 °C ya que  $\Delta G^\circ < 0$ .

b) Al tratarse de un proceso espontáneo a 25 °C, el diamante se convirtió en CO<sub>2</sub> y Guiomar **no pudo recuperarlo**.

2.98. Dados los calores de formación y de combustión siguientes, y sabiendo que el calor de vaporización del H<sub>2</sub>O a 298 K es de 44,0 kJ mol<sup>-1</sup>. Calcule la variación de entalpía,  $\Delta H$ , y de energía interna,  $\Delta U$ , para la reacción a 298 K:



(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): CH<sub>3</sub>COOH(l) = -488,6; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(l) = -277,6; CO<sub>2</sub>(g) = -393,6; H<sub>2</sub>O(g) = -242,0.  $\Delta_c H^\circ$  CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(l) = -2 248,0 kJ mol<sup>-1</sup>. R = 8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

Nota. Considere que en la reacción de combustión del acetato de etilo a 298 K el agua formada está en estado líquido.

(Valencia 2013)

Para obtener la entalpía de la reacción de esterificación es preciso determinar previamente las entalpías de formación del CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(l) y la del H<sub>2</sub>O(l).

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

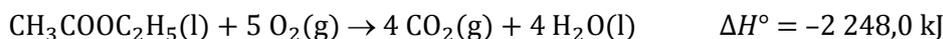
▪ A partir del proceso de vaporización del H<sub>2</sub>O(l) se obtiene su entalpía de formación:



$$44,0 \text{ kJ} = \left( 1 \text{ mol H}_2\text{O(g)} \cdot \frac{-242,0 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O(g)}} \right) - (1 \text{ mol H}_2\text{O(l)} \cdot \Delta_f H^\circ)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O(l)}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

▪ A partir de la entalpía de combustión del  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l})$  se obtiene su entalpía de formación:

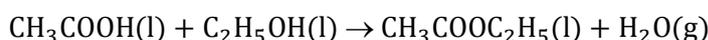


Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \\ -2\,248,0 \text{ kJ} &= \left( 4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286,0 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,6 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - (1 \text{ mol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \Delta_f H^\circ) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = -470,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

▪ Para la reacción de esterificación:



Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)] - [\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] = \\ &= \left( 1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242,0 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left( 1 \text{ mol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \frac{-470,4 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \right) - \\ &\quad - \left( 1 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{-488,6 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{COOH}} \right) - \left( 1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{-277,6 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = 53,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

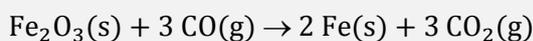
La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y la variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq reactivos gas} = 1 - 0 = 1$

$$\Delta U^\circ = (53,80 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(1) \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] = 51,30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.99. La siguiente reacción global tiene lugar a  $1\,400^\circ\text{C}$  durante el proceso de extracción del hierro de sus minerales en el alto horno:



a) Calcule  $\Delta H^\circ$  del proceso.

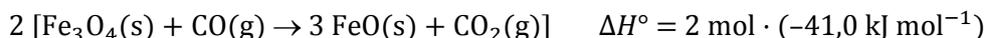
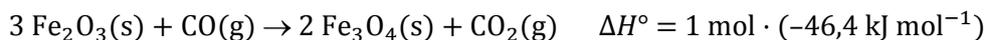
b) Calcule la variación de energía interna del proceso.

c) Si se dispone de una tonelada de un mineral de hierro con una riqueza del 80 % en masa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y un rendimiento para el proceso del 75 %, calcule la masa de CO necesaria para el proceso y la masa de hierro que se obtiene.

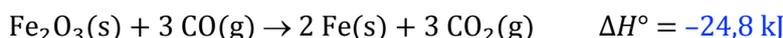
Datos.	Reacción	Entalpía (kJ)
	$\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{Fe(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$	+9,00
	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO(g)} \rightarrow 3 \text{ FeO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$	-41,0
	$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO(g)} \rightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	-46,4

(Asturias 2013)

a) De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



b) La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y la variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 3 - 3 = 0$

En este caso se cumple que  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ$ .

c) Relacionando el mineral con el hierro que se extrae:

$$1,0 \text{ t mineral} \cdot \frac{10^6 \text{ g mineral}}{1 \text{ t mineral}} \cdot \frac{80 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 1,0 \cdot 10^4 \text{ mol Fe}$$

Considerando que el proceso global tienen un rendimiento del 75 %:

$$1,0 \cdot 10^4 \text{ mol Fe} \cdot \frac{55,8 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{75,0 \text{ g Fe (real)}}{100 \text{ g Fe (teórico)}} = 4,2 \cdot 10^5 \text{ g Fe}$$

Relacionando la cantidad de Fe obtenido con la de CO que se necesita:

$$4,2 \cdot 10^5 \text{ g Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} \cdot \frac{3 \text{ mol CO}}{2 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{28,0 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ g CO}$$

2.100. Los CFC (clorofluorocarbonos) se han utilizado ampliamente como refrigerantes y como propulsores de aerosoles. El diclorodifluorometano,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , (CFC-12) es uno de estos compuestos, algunos de los cuales han sido prohibidos por tratados internacionales. Se ha sugerido que el oxalato de sodio a elevadas temperaturas se puede usar para destruir estos compuestos. La reacción descrita, para el CFC-12, es:



Con los datos de la tabla siguiente, determine si la reacción es espontánea a temperatura ambiente. ¿Hay algún límite superior para la temperatura a la cuál se produce la reacción?

Sustancia	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Oxalato de sodio		-1 318	150,0
Sodio			51,0
Carbono			6,00
Oxígeno			205,0
CFC-12	-442		
Dióxido de carbono	-394		
Fluoruro de sodio	-544		
Cloruro de sodio	-384		

(Extremadura 2013)

La variación de la energía de Gibbs asociada a una reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$$

y su valor determina la espontaneidad de la misma de acuerdo con el siguiente criterio:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como se desconoce el valor de  $\Delta_f G^\circ$  del  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  es preciso calcularlo previamente. Conocido el valor de la entalpía es necesario determinar cuál es el valor de la entropía de la reacción de formación del  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ . La ecuación química ajustada correspondiente a esta reacción es:



▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)] - [2 S^\circ(\text{C}) + 2 S^\circ(\text{O}_2) + 2 S^\circ(\text{Na})] = \\ &= \left(1 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \frac{150,0 \text{ J}}{\text{K mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right) - \left(2 \text{ mol C} \cdot \frac{6,00 \text{ J}}{\text{K mol C}}\right) - \left(2 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K mol O}_2}\right) - \\ &\quad - \left(2 \text{ mol Na} \cdot \frac{51,0 \text{ J}}{\text{K mol Na}}\right) = -374 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

▪ El valor de  $\Delta_f G^\circ$  para la formación del  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$  a la temperatura de 298 K es:

$$\Delta_f G^\circ = (-1318 \text{ kJ mol}^{-1}) - [298 \text{ K} \cdot (-374 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}] = -1207 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción de destrucción del CFC-12 a la temperatura de 298 K es:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [4 \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f G^\circ(\text{NaCl}) + 2 \Delta_f G^\circ(\text{NaF})] - [2 \Delta_f G^\circ(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \Delta_f G^\circ(\text{CF}_2\text{Cl}_2)] = \\ &= \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(2 \text{ mol NaCl} \cdot \frac{-384 \text{ kJ}}{\text{mol NaCl}}\right) + \left(2 \text{ mol NaF} \cdot \frac{-544 \text{ kJ}}{\text{mol NaF}}\right) - \\ &\quad - \left(2 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \frac{-1207 \text{ kJ}}{\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right) - \left(1 \text{ mol CF}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{-442 \text{ kJ}}{\text{mol CF}_2\text{Cl}_2}\right) = -576 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Se trata de un **proceso espontáneo a 298 K** ya que el valor de  $\Delta G^\circ < 0$ .

Para determinar la temperatura límite superior de la espontaneidad de la reacción anterior necesario calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  en función de  $T$ :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(2 \text{ mol NaCl} \cdot \frac{-384 \text{ kJ}}{\text{mol NaCl}}\right) + \left(2 \text{ mol NaF} \cdot \frac{-544 \text{ kJ}}{\text{mol NaF}}\right) - \\ &\quad - \left[2 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \left(\frac{-1318 \text{ kJ}}{\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \frac{0,374 T \text{ kJ}}{\text{K mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right)\right] - \left(1 \text{ mol CF}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{-442 \text{ kJ}}{\text{mol CF}_2\text{Cl}_2}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta G^\circ = -354 - 0,748 T$

Como se puede observar, se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  para cualquier valor de  $T$ , lo que quiere decir que la reacción de destrucción del CFC-12 es **espontánea a cualquier temperatura**.

2.101. Una quesería de A Coruña quiere aprovechar energéticamente los sueros sobrantes de la producción de sus quesos. Se realiza una fermentación de compuestos orgánicos en un reactor aeróbico, del cual resulta un flujo de gas de 100 mol/h compuesto por 10,0 % propano, 40,0 % n-butano, y 50,0 % n-pentano. El gas se conduce a un motor de combustión interna, cuyo rendimiento es del 85,0 %, para la generación de energía calorífica. Suponiendo que en el motor de combustión interna se realice la combustión a presión constante, conteste los siguientes apartados:

a) Escriba las reacciones que tienen lugar.

b) La cantidad de energía que se libera en el proceso de combustión por hora.

c) El volumen de gas que se necesita para calentar el aljibe de abastecimiento, que contiene 135 m<sup>3</sup> de agua, desde una temperatura de 5,0 °C hasta 20,0 °C.

d) La variación de energía interna del sistema, considerando que este se encuentra a 20,0 °C.

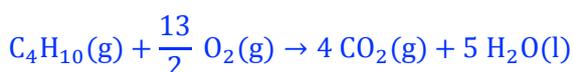
e) Estudie la espontaneidad de la reacción si se realiza a  $T = 10,0$  °C y  $p = 3,0$  atm.

Datos.

	Propano (g)	n-Butano (g)	n-Pentano (g)	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-103,8	-125,6	-146,4	-393,3		-285,8
$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	171,0	310,2	347,8	213,2	205,0	69,80
$C_e$ (kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )						4,18
$R$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) = 8,31						

(Galicia 2013)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la combustión de cada uno de los hidrocarburos son:



b) La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del propano

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = \\ &= \left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{-103,8 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -2\,219 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de propano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{10,0 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2\,219 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = -2,22 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

▪ Combustión del n-butano

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \\ &= \left(5 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{-125,6 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -2\,877 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de butano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{40,0 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2877 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = -1,15 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

▪ Combustión del n-pentano

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 5 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12}) = \\ &= \left(6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(5 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{-146,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -3\,535 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En ninguna de las tres reacciones se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de n-pentano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{50,0 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-3\,535 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}} = -1,77 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

La cantidad total de energía que se libera en este proceso es:

$$\Delta H = (-2,22 \cdot 10^4 \text{ kJ}) + (-1,15 \cdot 10^5 \text{ kJ}) + (-1,77 \cdot 10^5 \text{ kJ}) = -3,14 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta un rendimiento para el proceso del 85,0 %:

$$-3,14 \cdot 10^5 \text{ kJ} \cdot \frac{85,0 \text{ kJ (real)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} = -2,67 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

c) Considerando que la densidad del agua es  $1\,000 \text{ kg m}^{-3}$  y que el proceso de calentamiento se realiza a presión constante y que tiene lugar en un sistema aislado,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ , se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_c = 0 \rightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido en el calentamiento del agua} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m C_e \Delta T = (135 \text{ m}^3) \cdot (1\,000 \text{ kg m}^{-3}) \cdot (4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20,0 - 5,0) \text{ K} = 8,46 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

$$Q_c = -n \text{ mol gas} \cdot \frac{-2,67 \cdot 10^5 \text{ kJ}}{100 \text{ mol gas}} = 2,67 \cdot 10^3 n \text{ kJ}$$

Los moles de gas requeridos para el calentamiento del agua son:

$$(8,46 \cdot 10^6 \text{ kJ}) + (-2,67 \cdot 10^3 n \text{ kJ}) = 0 \rightarrow n = 3,17 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por la mezcla gaseosa es:

$$V = \frac{(3,17 \cdot 10^3 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 7,75 \cdot 10^4 \text{ L}$$

d) La relación existente entre la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq reactivos gas}$

▪ Combustión del propano

$$\Delta U = (-2\,219 \text{ kJ mol}^{-1}) - (3 - 6) \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K} = -2\,212 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de propano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{10,0 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2\,212 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = -2,21 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

▪ Combustión del n-butano

$$\Delta U = (-2\,877 \text{ kJ mol}^{-1}) - (4 - 7,5) \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K} = -2\,868 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de butano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{40,0 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-2\,868 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = -1,15 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

▪ Combustión del n-pentano

$$\Delta U = (-3\,535 \text{ kJ mol}^{-1}) - (5 - 9) \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K} = -3\,523 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de pentano del gas combustible:

$$100 \text{ mol gas} \cdot \frac{50,0 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}}{100 \text{ mol gas}} \cdot \frac{-3\,523 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}} = -1,76 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

La cantidad total de energía interna que se libera en este proceso es:

$$\Delta U = (-2,21 \cdot 10^4 \text{ kJ}) + (-1,15 \cdot 10^5 \text{ kJ}) + (-1,76 \cdot 10^5 \text{ kJ}) = -3,13 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta un rendimiento para el proceso del 85,0 %:

$$-3,13 \cdot 10^5 \text{ kJ} \cdot \frac{85,0 \text{ kJ (real)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} = -2,66 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

e) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Previamente, es necesario conocer el valor de la variación de entropía de la reacción de combustión de cada sustancia. La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = \Sigma \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \Sigma \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del propano

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [4 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3 S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) + 5 S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,80 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(3 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,2 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2}\right) - \\ &\quad - \left(1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{171,0 \text{ J}}{\text{K mol C}_3\text{H}_8}\right) - \left(5 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K mol O}_2}\right) = -277,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción de combustión del butano a 283 K es:

$$\Delta G^\circ = (-2\,219 \text{ kJ mol}^{-1}) - [283 \text{ K} \cdot (-277,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -2\,141 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ Combustión del n-butano

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [5 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) + 13/2 S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(5 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,80 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,2 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2}\right) - \\ &- \left(1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{310,2 \text{ J}}{\text{K mol C}_4\text{H}_{10}}\right) - \left(\frac{13}{2} \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2}\right) = -440,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción de combustión del butano a 283 K es:

$$\Delta G = (-2\,877 \text{ kJ mol}^{-1}) - [283 \text{ K} \cdot (-440,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -2\,752 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ Combustión del n-pentano

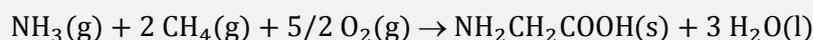
$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [6 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 5 S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12}) + 13/2 S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(5 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,80 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,2 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2}\right) - \\ &- \left(1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \cdot \frac{347,8 \text{ J}}{\text{K mol C}_5\text{H}_{12}}\right) - \left(8 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2}\right) = -503,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción de combustión del pentano a 283 K es:

$$\Delta G = (-3\,535 \text{ kJ mol}^{-1}) - [283 \text{ K} \cdot (-503,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -3\,393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Las reacciones de combustión de los tres hidrocarburos **son procesos espontáneos a 283 K** ya que sus respectivos valores de  $\Delta G^\circ < 0$ .

2.102. El interés en la producción bacteriana de proteínas para alimentos sintéticos se ha centrado en la reacción que origina glicina,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , a partir de compuestos sencillos como amoníaco, metano y oxígeno:



Considerando la siguiente información a 1 bar y 25 °C:

$\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>):  $\text{NH}_3(\text{g}) = -46,06$ ;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}(\text{s}) = -536,71$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,57$ ;  $\text{CO}_2(\text{g}) = -395,13$ .

Entalpía de combustión del  $\text{CH}_4(\text{g}) = -889,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

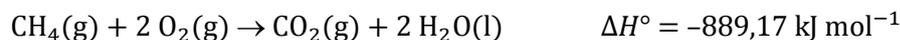
$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}(\text{s})$
	192,28	186,09	204,9	69,84	103,41

a) Calcule la entalpía estándar de la reacción a 25 °C.

b) Calcule la variación de energía de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) e indique si la reacción será o no espontánea a esa misma temperatura.

(Valencia 2014)

a) Para calcular la entalpía de la reacción es preciso determinar previamente la entalpía de formación del  $\text{CH}_4(\text{g})$  a partir de su entalpía de combustión. La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del metano es:



La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) \\ \left(1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-889,17 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,57 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-395,13 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -77,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### ▪ Síntesis de la glicina

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})] - [2 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) + \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)] = \\ &= \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,57 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \frac{-536,71 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}}\right) - \\ &- \left(2 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-77,10 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) - \left(1 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{-46,06 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3}\right) = -1 193 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 3 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) - [2 S^\circ(\text{CH}_4) + S^\circ(\text{NH}_3) + 5/2 S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= \left(3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,84 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \frac{103,41 \text{ J}}{\text{K mol NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}}\right) - \\ &- \left(2 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{176,09 \text{ J}}{\text{K mol CH}_4}\right) - \left(1 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{192,28 \text{ J}}{\text{K mol NH}_3}\right) - \left(\frac{5}{2} \text{ mol O}_2 \cdot \frac{204,94 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = -763,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción a  $25^\circ \text{C}$  es:

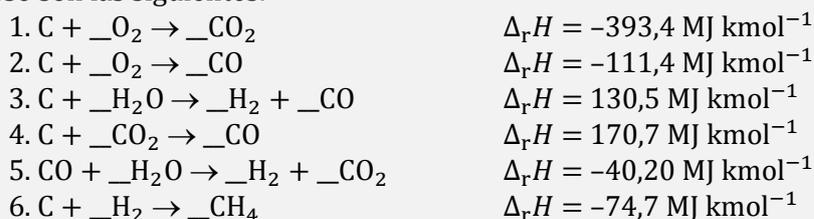
$$\Delta G^\circ = (-1 193 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273,15)\text{K} \cdot (-763,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -965,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso espontáneo a  $25^\circ \text{C}$**  ya que el valor de  $\Delta G^\circ < 0$ .

2.103. Dos estudiantes de química tienen una idea para emprender un proyecto empresarial con el apoyo de la universidad. Ambos están seguros de que su idea puede ser el origen de una empresa innovadora con sede en Galicia. Aunque tienen una enorme ilusión necesitan ayuda para perfilar su proyecto, por ese motivo solicitan su colaboración para conocer cuales son las posibilidades reales del mismo.

La idea consiste en crear un biocatalizador capaz de transformar el carbón en gas natural, en la actualidad existen enormes proyectos internacionales en esta línea, trabajando con catalizadores inorgánicos que generan un enorme impacto medioambiental y cuyo costo es muy elevado, la idea es crear un biocatalizador (una bacteria) capaz de realizar esta transformación de una forma económica y medioambientalmente sostenible, asegurando al mismo tiempo la independencia energética de un país como España que posee grandes reservas de carbón.

Las ecuaciones estequiométricas que expresan el proceso se presentan a continuación que expresan el proceso son las siguientes:



a) Señale cuáles de las reacciones anteriores son exotérmicas y cuales endotérmicas.

b) Ajuste las reacciones anteriores.

c) Obtenga la reacción global neta que expresa el proceso y su entalpía de reacción.

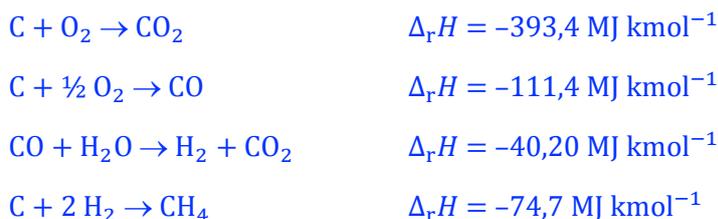
d) Una vez obtenida la reacción neta señale que elemento químico se oxida y cual se reduce, indicando cuáles son los estados de oxidación inicial y final.

e) Suponiendo que el aire posee un 20,0 % en volumen de  $O_2$ , calcule que volumen de aire ( $m^3$ ) en condiciones normales es necesario para llenar una ojiva de 100 L de volumen con metano a una temperatura de 25 °C y a una presión de 200 atm.

f) El problema del carbón español (León y Asturias), es que se trata de lignitos con un alto contenido en sulfuros, por esta razón este carbón en presencia de hidrógeno genera enormes cantidades de un gas altamente contaminante. ¿Cuál es este gas? Escriba la ecuación estequiométrica ajustada del proceso de generación de este gas.

(Galicia 2014)

a-b) Las reacciones químicas ajustadas son:

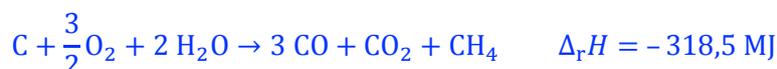


Son exotérmicas ya que  $\Delta_r H < 0$ .



Son endotérmicas ya que  $\Delta_r H > 0$ .

c) Sumando todas estas ecuaciones de acuerdo con la ley de Hess se obtiene la ecuación global del proceso:



d) C se oxida, ya que su estado de oxidación cambia de 0 a +2 y +4

O se reduce, ya que su estado de oxidación cambia de 0 a -2

H no cambia su estado de oxidación se mantiene en +1.

e) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas a producir es:

$$n = \frac{200 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 818 \text{ mol CH}_4$$

Relacionando CH<sub>4</sub> con O<sub>2</sub>:

$$818 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{3 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol CH}_4} = 1,23 \cdot 10^3 \text{ mol O}_2$$

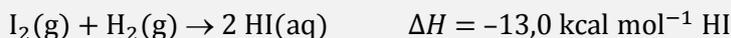
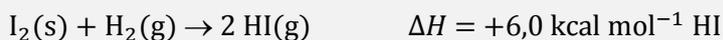
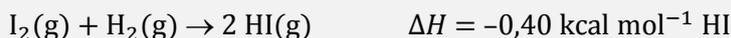
Considerando comportamiento ideal, el volumen de aire necesario es:

$$V = \frac{(1,23 \cdot 10^3 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{20,0 \text{ L O}_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ aire}}{10^3 \text{ L aire}} = 138 \text{ m}^3 \text{ aire}$$

f) El gas contaminante es H<sub>2</sub>S que se produce mediante la siguiente reacción:



2.104. Usando como datos las siguientes ecuaciones termoquímicas:

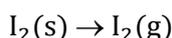


Determine:

- El calor de sublimación del yodo.
- El calor de disolución del yoduro de hidrógeno.
- El calor de disociación térmica del yoduro de hidrógeno.

(Cantabria 2013)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la sublimación del I<sub>2</sub> es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



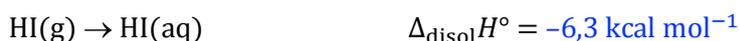
b) La ecuación química ajustada correspondiente a la disolución del HI es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de la siguiente forma:



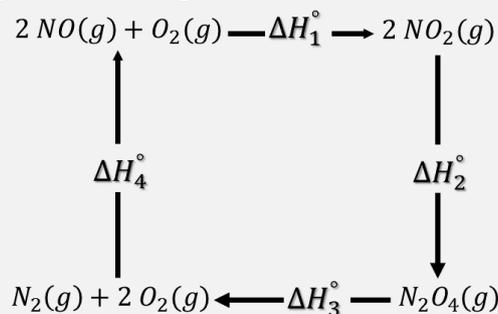
Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



c) La ecuación química ajustada correspondiente a la disociación térmica del HI es:



2.105. Considere el ciclo termoquímico de la figura:



A partir de los siguientes datos:

$\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>): N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) = +9,70; NO<sub>2</sub>(g) = +33,2; NO(g) = +90,3.

a) Calcule  $\Delta H_1^\circ$ .

b) Calcule  $\Delta H_2^\circ$ .

c) Calcule  $\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ$

(Murcia 2014)

a) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) = \\ &= \left( 2 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{33,2 \text{ kJ}}{\text{mol NO}_2} \right) - \left( 2 \text{ mol NO} \cdot \frac{90,3 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} \right) = -114 \text{ kJ} \end{aligned}$$

b) Para el proceso 2:

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) = \\ &= \left( 1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{9,70 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}_4} \right) - \left( 2 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{33,2 \text{ kJ}}{\text{mol NO}_2} \right) = -56,7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

c) Por tratarse de un ciclo, la **variación de entalpía en el mismo debe ser nula**.

$$\Delta H_{\text{ciclo}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ$$

Los valores de las dos etapas restantes son, respectivamente:

$$\Delta H_3^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = -9,70 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_4^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) = 2 \cdot (90,3 \text{ kJ}) = 180,6 \text{ kJ}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H_{\text{ciclo}}^\circ = (-114 \text{ kJ}) + (-56,7 \text{ kJ}) + (-9,70 \text{ kJ}) + (180,6 \text{ kJ}) = 0$$

En todas las reacciones no se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del  $O_2(g)$  y del  $N_2(g)$  ya que por convenio ambos son nulos.

2.106. Las entalpías de combustión del acetileno,  $C_2H_2$ , hidrógeno y etano,  $C_2H_6$ , en condiciones estándar son, respectivamente,  $-1\,297\text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-285,8\text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-1\,550,2\text{ kJ mol}^{-1}$ .

a) Escriba completas y ajustadas las tres reacciones de combustión.

b) Calcule la entalpía de la reacción del hidrogenación del acetileno a etano:

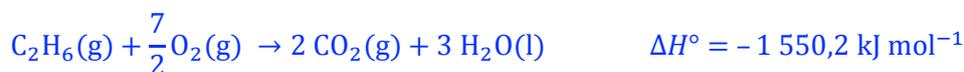
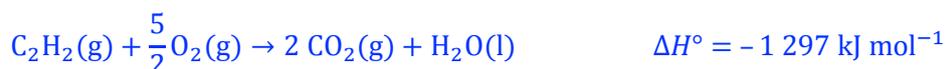
b1) Aplicando la ley de Hess.

b2) Considerando los valores de las entalpías de enlace siguientes:

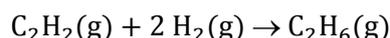
$H-H = 436\text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $C-H = 414\text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $C-C = 347\text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $C\equiv C = 812\text{ kJ mol}^{-1}$ .

(Castilla y León 2015)

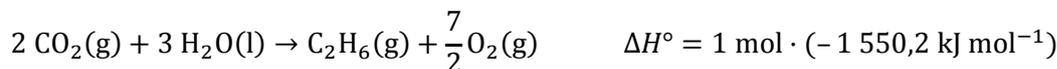
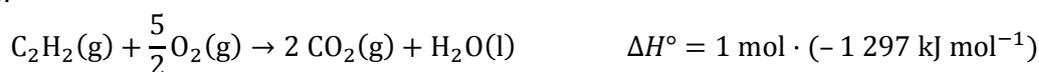
a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de combustión son:



b1) La ecuación química correspondiente a la reacción hidrogenación del acetileno a etano es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir como:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



b2) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlace de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces  $C\equiv C$ , 2 moles de enlaces  $C-H$  y 2 moles de enlaces  $H-H$ , mientras que se forman 6 moles de enlaces  $C-H$ , 1 mol de enlaces  $C-C$ .

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E_{C\equiv C} + 2E_{C-H} + 2E_{H-H}] - [6E_{C-H} + E_{C-C}] = E_{C\equiv C} + 2E_{H-H} - E_{C-C} - 4E_{C-H} = \\ &= \left(1\text{ mol } C\equiv C \cdot \frac{812\text{ kJ}}{\text{mol } C\equiv C}\right) + \left(2\text{ mol } H-H \cdot \frac{436\text{ kJ}}{\text{mol } H-H}\right) - \\ &- \left(1\text{ mol } C-C \cdot \frac{347\text{ kJ}}{\text{mol } C-C}\right) - \left(4\text{ mol } C-H \cdot \frac{414\text{ kJ}}{\text{mol } C-H}\right) = -319\text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.107. Una de las revoluciones tecnológica y científica más importantes de la historia de la humanidad fue el descubrimiento del bronce sobre el año 3000 a.C. Así, se inauguró la metalurgia ofreciendo herramientas con prestaciones superiores a las de piedra.

El bronce es una aleación de cobre con estaño en una concentración superior al 8 % en masa, y se obtiene tratando con carbón una mezcla de malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) y casiterita ( $\text{SnO}_2$ ).

Procesos químicos:

1. La malaquita,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , reacciona con carbón para generar cobre, dióxido de carbono y vapor de agua con un rendimiento del 85,0 %.

2. La casiterita,  $\text{SnO}_2$ , reacciona con carbón para dar estaño y dióxido de carbono con un rendimiento del 90,0 %.

Reactivos:

- Malaquita: 1,00 kg con una riqueza del 65,0 % en  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

- Carbón: Cantidad abundante con una riqueza en carbono de un 96 %

- Casiterita: 1,00 kg con una riqueza del 80,0 % en  $\text{SnO}_2$

Partiendo de estas cantidades de reactivos. Calcule:

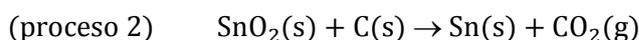
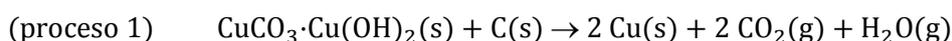
a) La cantidad de carbón necesaria para obtener un bronce con un contenido en estaño de un 10 % según los procesos descritos y la cantidad de bronce que se obtendrá.

b) La energía mínima puesta en juego para obtener el bronce deseado.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>)  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8$ ;  $\text{SnO}_2(\text{s}) = -577,6$ ;  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2(\text{s}) = -1044,2$ . Suponga que las entalpías no varían apreciablemente con la temperatura y que son aditivas)

(Asturias 2015)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a los dos procesos químicos propuestos son:



Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante:

$$1,00 \text{ kg malaquita} \cdot \frac{10^3 \text{ g malaquita}}{1 \text{ kg malaquita}} \cdot \frac{65,0 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2}{100 \text{ g malaquita}} = 650 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$$

$$650 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2}{221,2 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 373 \text{ g Cu}$$

$$1,00 \text{ kg casiterita} \cdot \frac{10^3 \text{ g casiterita}}{1 \text{ kg casiterita}} \cdot \frac{80,0 \text{ g SnO}_2}{100 \text{ g casiterita}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,7 \text{ g SnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{118,7 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} = 630 \text{ g Sn}$$

La relación másica que se obtiene es:

$$\frac{373 \text{ g Cu}}{630 \text{ g Sn}} = 0,592$$

Como este valor es menor que 9 (se quiere preparar un bronce que contenga 90 % de Cu y 10 % de Sn) quiere decir que **el limitante es el Cu, es decir, la malaquita**.

Teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso de obtención del cobre es del 85,0 % la cantidad real de este que reacciona con el estaño es:

$$373 \text{ g Cu} \cdot \frac{85,0 \text{ g Cu (real)}}{100 \text{ g Cu (teórico)}} = 317 \text{ g Cu}$$

Para preparar un bronce con un contenido de Sn del 10 % la cantidad de este que reacciona con el Cu es:

$$317 \text{ g Cu} \cdot \frac{10 \text{ g Sn}}{90 \text{ g Cu}} = 35,2 \text{ g Sn}$$

La cantidad de bronce que se obtiene es:

$$317 \text{ g Cu} + 35,2 \text{ g Sn} = \mathbf{352 \text{ g bronce}}$$

Relacionando Sn con casiterita teniendo en cuenta un rendimiento del 90 %:

$$x \text{ g casiterita} \cdot \frac{80,0 \text{ g SnO}_2}{100 \text{ g casiterita}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,7 \text{ g SnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{118,7 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} \cdot \frac{90,0 \text{ g Sn (real)}}{100 \text{ g Sn (teórico)}} = 35,2 \text{ g Sn}$$

Se obtiene,  $x = 62,2 \text{ g casiterita}$ .

Las cantidades de carbón necesarias para reaccionar con la malaquita y casiterita calculadas son, respectivamente:

$$2,94 \text{ mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{100 \text{ g carbón}}{96,0 \text{ g C}} = 36,8 \text{ g carbón}$$

$$62,2 \text{ g casiterita} \cdot \frac{80,0 \text{ g SnO}_2}{100 \text{ g casiterita}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,7 \text{ g SnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{100 \text{ g carbón}}{96,0 \text{ g C}} = 4,1 \text{ g carbón}$$

La cantidad de carbón que se necesita es:

$$36,8 \text{ g carbón} + 4,1 \text{ g carbón} = \mathbf{40,9 \text{ g carbón}}$$

b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

■ Proceso 1:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta_f H^\circ(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2) = \\ &= \left( 2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) + \left( 1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \\ &- \left( 1 \text{ mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \frac{-1044,2 \text{ kJ}}{\text{mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2} \right) = 15,40 \text{ kJ} \end{aligned}$$

■ Proceso 2:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) = \\ &= \left( 1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 1 \text{ mol SnO}_2 \cdot \frac{-557,6 \text{ kJ}}{\text{mol SnO}_2} \right) = 184,1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

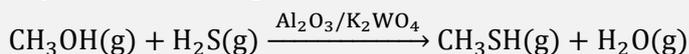
Relacionando las cantidades de metal con las respectivas entalpías se obtiene el calor necesario para ambos procesos de obtención del metal:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= 317 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{15,40 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Cu}} = 38,4 \text{ kJ} \\ Q_2 &= 35,2 \text{ g Sn} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} \cdot \frac{184,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Sn}} = 54,6 \text{ kJ} \end{aligned} \right\} \rightarrow Q_{\text{total}} = \mathbf{93,0 \text{ kJ}}$$

2.108. El metanotiol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) es un gas incoloro con un olor similar al de la col podrida y es una de las principales sustancias químicas responsables del mal aliento y el olor de las flatulencias. Se encuentra en animales y vegetales y se elimina del organismo por las heces animales. Debido a su fuerte olor se añade al butano o metano (que son inodoros) para darle su olor característico tan desagradable como advertencia de fuga.

Se produce de forma natural con la descomposición bacteriana de las proteínas, lo que ha propiciado su estudio como indicador de la degradación de los alimentos, ya que el olfato humano es capaz de detectar pequeñas dosis (0,02 partes en mil millones de partes de aire) por lo que podría ser un indicador fiable del mal estado de los alimentos.

Se sintetiza por reacción entre el metanol y el sulfuro de hidrógeno a 673 K, usando un catalizador de alúmina y wolframato de potasio.



En un recipiente de 2,0 L de capacidad se introducen, a 673 K, ambos reactivos de modo que las presiones parciales en el momento de introducción son  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 2,8 \text{ atm}$  y  $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3,2 \text{ atm}$ . Finalizada la reacción, y absorbida el agua producida, se halló que se habían obtenido 0,69 g de agua.

a) Calcule el rendimiento de la reacción.

b) Calcule la variación de entalpía y la energía de Gibbs de la reacción producida en el recipiente de 2,0 L (suponga que la entalpía y entropía no varían apreciablemente con la temperatura).

c) Dibuje con detalle el diagrama entálpico de este proceso (perfil energético de la reacción), comentando con precisión la influencia del catalizador.

El metanotiol recibe también el nombre de mercaptano, que proviene de las palabras “mercurio captans” (captador de mercurio) ya que, por ejemplo, reacciona con el mercurio contenido en el óxido de mercurio(II), para formar:  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}(\text{l})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

d) Calcule la cantidad de mercurio “captado” por cada litro de metanotiol medido en condiciones normales de presión y temperatura (0 °C y 1 atm), supuesto un rendimiento del 100 %.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>)  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = -201,0$ ;  $\text{CH}_3\text{SH}(\text{g}) = -22,9$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -228,6$ ;  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = -20,6$ .

$S^\circ$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = 239,9$ ;  $\text{CH}_3\text{SH}(\text{g}) = 255,2$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 188,8$ ;  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 205,8$ .

$R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Asturias 2015)

a) Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante. Dado que la estequiometría de la reacción es 1:1 y que las presiones parciales son proporcionales a los moles de sustancia, como la presión parcial del  $\text{CH}_3\text{OH}$  es mayor que la del  $\text{H}_2\text{S}$ , indica que sobraré metanol y que **el reactivo limitante es el sulfuro de hidrógeno**. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de este es:

$$n = \frac{2,8 \text{ atm} \cdot 2,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 673 \text{ K}} = 0,10 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Relacionando  $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$0,10 \text{ mol H}_2\text{S} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{S}} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 1,8 \text{ g H}_2\text{O}$$

Relacionando las cantidades de agua teórica y real se obtiene el rendimiento de la reacción:

$$\eta = \frac{0,69 \text{ g H}_2\text{O (real)}}{1,8 \text{ g H}_2\text{O (teórica)}} \cdot 100 = 38 \%$$

b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{SH}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S})] = \\ &= \left(1 \text{ mol CH}_3\text{SH} \cdot \frac{-22,9 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{SH}}\right) + \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-228,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) - \\ &\quad - \left(1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-201,0 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2\text{S} \cdot \frac{-20,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{S}}\right) = -29,9 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Relacionando cantidad de sustancia producida con la entalpía:

$$0,69 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{-29,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = -1,1 \text{ kJ}$$

Para calcular la variación de energía de Gibbs de la reacción es necesario conocer antes la variación de entropía de la misma que puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CH}_3\text{SH}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + S^\circ(\text{H}_2\text{S})] = \\ &= \left(1 \text{ mol CH}_3\text{SH} \cdot \frac{255,2 \text{ J}}{\text{K mol CH}_3\text{SH}}\right) + \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188,8 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) - \\ &\quad - \left(1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \cdot \frac{239,9 \text{ J}}{\text{K mol CH}_3\text{OH}}\right) - \left(1 \text{ mol H}_2\text{S} \cdot \frac{205,8 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{S}}\right) = -1,70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

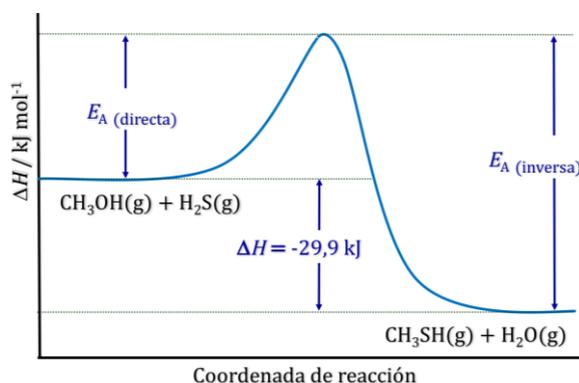
La variación de energía de Gibbs del proceso se calcula por medio de la expresión:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \\ &= (-29,9 \text{ kJ mol}^{-1}) - [673 \text{ K} \cdot (-1,70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -28,8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Relacionando cantidad de sustancia producida con la energía de Gibbs:

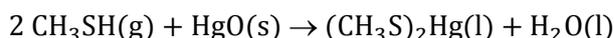
$$0,69 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{-28,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = -1,1 \text{ kJ}$$

c) Teniendo en cuenta el valor obtenido en el apartado anterior, el diagrama entálpico del proceso es:



Respecto al **catalizador**, la función del mismo es **variar la velocidad de la reacción** (aumentándola o disminuyéndola) al posibilitar un mecanismo de reacción distinto que precise otra **energía de activación menor** (catalizador positivo).

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de captación de mercurio por parte del metanotiol es:



Considerando comportamiento ideal, el número de moles de metanotiol es:

$$n = \frac{1,0 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273,15 \text{ K}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol CH}_3\text{-SH}$$

Relacionando  $\text{CH}_3\text{SH}$  con  $\text{Hg}$  se obtiene la cantidad de este "captada":

$$4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol CH}_3\text{-SH} \cdot \frac{1 \text{ mol HgO}}{2 \text{ mol mol CH}_3\text{-SH}} \cdot \frac{1 \text{ mol Hg}}{1 \text{ mol HgO}} \cdot \frac{200,7 \text{ g Hg}}{1 \text{ mol Hg}} = 4,5 \text{ g Hg}$$

2.109. El caucho sintético es un tipo de elastómero, invariablemente un polímero. Un elastómero es un material con la propiedad mecánica de poder sufrir más deformación elástica bajo estrés que la mayoría de los materiales y aún así regresar a su tamaño original sin deformación permanente. El caucho sintético sirve como un sustituto del caucho natural en muchos casos, especialmente cuando se requieren propiedades mejoradas de los materiales. El caucho sintético puede ser hecho a partir de la polimerización de una variedad de monómeros. Una fábrica envía a un laboratorio un recipiente, donde pierden la etiqueta del mismo y solo saben que es un hidrocarburo. Una muestra de este hidrocarburo ocupa un volumen de 15,75 mL a 12 °C y 1 atm y su masa es de 37,74 mg. En el laboratorio se hace reaccionar con 150 mL de oxígeno en las mismas condiciones. Tras la combustión, el gas residual resultante fue una mezcla de oxígeno y dióxido de carbono, ocupando un volumen de 118,5 mL. Al pasar la mezcla gaseosa a través de un absorbente de  $\text{CO}_2$ , el volumen se redujo a 55,5 mL. Calcule:

- La fórmula molecular del hidrocarburo.
- La cantidad de agua formada.
- La entalpía de combustión de dicho hidrocarburo, en las condiciones del problema.
- El calor molar a volumen constante de la combustión de dicho hidrocarburo.
- Proponga tres compuestos que respondan a dicha fórmula.

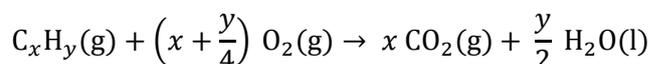
(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>)  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$ ;  $C_x\text{H}_y(\text{g}) = -10,00$ .  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(Galicia 2015)

Suponiendo que el hidrocarburo en estado gaseoso se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{(37,74 \text{ mg}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (12 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 15,75 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 56,03 \text{ g mol}^{-1}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del hidrocarburo es:



Teniendo en cuenta que la mezcla de gases después de ser enfriada (para que condense  $\text{H}_2\text{O}$ ) y absorbido el  $\text{CO}_2$  solo contiene  $\text{O}_2$ , el volumen de final de 55,5 mL corresponde al  $\text{O}_2$  que queda sin reaccionar ( $z$ ).

Se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ mL CO}_2 + \left(x + \frac{y}{4}\right) \text{O}_2(\text{consumido}) + z \text{O}_2(\text{sin reaccionar}) = 150 \text{ mL}$$

$$x \text{ mL CO}_2 + z \text{O}_2(\text{sin reaccionar}) = 118,5 \text{ mL}$$

$$z \text{O}_2(\text{sin reaccionar}) = 55,5 \text{ mL}$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$x = 63 \text{ mL} \quad y = 126 \text{ mL}$$

Considerando comportamiento ideal para los gases, y de acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la relación volumétrica coincide con la relación molar:

$$\frac{y}{x} = \frac{126 \text{ mL}}{63 \text{ mL}} = \frac{2}{1} \rightarrow \text{Fórmula empírica: } (\text{CH}_2)_n$$

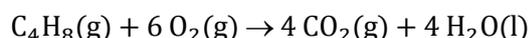
Para conocer la fórmula molecular es preciso determinar el valor de  $n$ , y para eso se utiliza el valor de la masa molar determinada previamente:

$$n = \frac{56,03 \text{ g}}{(12,0 + 2,0) \text{ g}} = 4 \rightarrow \text{Fórmula molecular: } \text{C}_4\text{H}_8$$

b) Relacionando la cantidad de hidrocarburo con la de agua:

$$37,74 \text{ mg C}_4\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mmol C}_4\text{H}_8}{56,03 \text{ mg C}_4\text{H}_8} \cdot \frac{4 \text{ mmol H}_2\text{O}}{1 \text{ mmol C}_4\text{H}_8} \cdot \frac{18,00 \text{ mg H}_2\text{O}}{1 \text{ mmol H}_2\text{O}} = 48,52 \text{ mg H}_2\text{O}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del hidrocarburo es:



La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_8)] = \\ &= \left(4 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) - \left(1 \text{ mol C}_4\text{H}_8 \cdot \frac{-10,0 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_8}\right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = -2\,707 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

d) El calor molar a volumen constante es la variación de energía interna,  $\Delta U$ , y la relación que existe entre esta y la variación de entalpía,  $\Delta H$ , viene dada por la expresión:

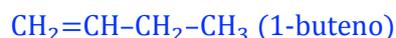
$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo,  $\Delta n = \sum \text{coef. esteq. productos gas} - \sum \text{coef. esteq reactivos gas} = 4 - (6 + 1) = -3$

El valor del calor molar a volumen constante es:

$$\Delta U = (-2\,707 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-3) \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (12 + 273,15) \text{ K}] = -2\,700 \text{ kJ mol}^{-1}$$

e) La fórmula molecular obtenida corresponde a la de un hidrocarburo insaturado con un doble enlace (alqueno u olefina). Tres compuestos compatibles con esa fórmula molecular son:



2.110. Las plantas verdes utilizan luz solar para convertir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , y  $\text{O}_2$ . Cada año, la fotosíntesis es capaz de almacenar, a nivel planetario, alrededor de  $3,4 \cdot 10^{18}$  kJ de energía solar en este proceso.

a) Escriba la ecuación química ajustada para la síntesis de la glucosa a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) Calcule los valores de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a 298 K para esa reacción utilizando los datos de la tabla siguiente:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-393,5	-285,8	-1 273,3	0
$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	213,2	69,90	212,1	205,0

c) Discuta la espontaneidad de la reacción en función de la temperatura.

d) Las plantas verdes utilizan luz de longitud de onda aproximada de 600 nm para este proceso. Calcule:

d1) La energía de un fotón de la longitud de onda de 600 nm.

d2)  $\Delta G^\circ$  para la formación de una molécula de glucosa.

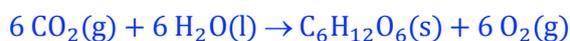
d3) El número de fotones necesarios para obtener una molécula de glucosa.

e) Utilice el valor de  $\Delta G^\circ$  para calcular la cantidad, en t, de  $\text{CO}_2(\text{g})$  fijada anualmente por la fotosíntesis.

(Datos.  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J s;  $c = 2,998 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>;  $h = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

(Valencia 2015)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de fotosíntesis de la glucosa es:



b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)] - [6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] = \\ &= \left( 1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{-1 273,3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) - \left( 6 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left( 6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta H^\circ = 2 803 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{O}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de entropía del proceso se calcula  $\Delta S^\circ$  a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

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

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 S^\circ(\text{O}_2)] - [6 S^\circ(\text{CO}_2) + 6 S^\circ(\text{H}_2\text{O})] = \\ &= \left( 1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{212,1 \text{ J}}{\text{K mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) + \left( 6 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K mol O}_2} \right) - \\ &- \left( 6 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69,90 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}} \right) - \left( 6 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,2 \text{ J}}{\text{K mol CO}_2} \right) = -256,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Se obtiene,  $\Delta S^\circ = -256,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

La variación de energía de Gibbs del proceso se calcula por medio de la expresión:

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

$$\Delta G^\circ = (2\,803 \text{ kJ mol}^{-1}) - (25 + 273,15) \text{ K} \cdot (-256,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 2\,879 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Se trata de un **proceso no espontáneo** a 25 °C, ya que  $\Delta G^\circ > 0$ .

d1) La energía de un fotón de 600 nm se calcula mediante la ecuación:

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

El valor de la energía del fotón de 600 nm es:

$$E = (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}) \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{600 \text{ nm}} \cdot \frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} = 3,31 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

d2) El valor de la energía de Gibbs para la formación de una molécula de glucosa es:

$$\frac{2879 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 4,78 \cdot 10^{-18} \text{ J molécula}^{-1}$$

d3) El número de fotones de 600 nm necesarios para obtener una molécula de glucosa es:

$$\frac{4,78 \cdot 10^{-18} \text{ J molécula}^{-1}}{3,31 \cdot 10^{-19} \text{ J fotón}^{-1}} \cong 15 \text{ fotones}$$

e) La cantidad de CO<sub>2</sub> fijada anualmente por las plantas por medio de la fotosíntesis es:

$$\frac{3,4 \cdot 10^{18} \text{ J}}{\text{año}} \cdot \frac{6 \text{ mol CO}_2}{2\,878,9 \text{ kJ}} \cdot \frac{44,0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ t CO}_2}{10^{18} \text{ g CO}_2} = 3,1 \cdot 10^{11} \frac{\text{t CO}_2}{\text{año}}$$

(Problema similar al propuesto en Murcia 1999 y Cantabria 2014 en los apartados a, b y c).

2.111. En el siniestro del avión F-16 griego ocurrido el 26 de enero de 2015 en la base aérea de Los Llanos (Albacete), los derrames de hidracina dificultaron el rescate de los militares fallecidos. La hidracina, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, es un combustible líquido tóxico que se emplea para la propulsión de cohetes y misiles, que también usan los F-16 como propulsor de emergencia, y que a consecuencia del accidente quedó esparcida en la pista y alrededores. Cuando se emplea como combustible, la hidracina líquida se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno líquido para producir nitrógeno molecular y agua líquida, liberándose 643 kJ por cada mol de hidracina consumida.

a) Formule y ajuste la reacción química del proceso.

b) ¿Cuántos litros de nitrógeno, medidos a 20 °C y 50 mmHg, se producirán si reaccionan 128 g de hidracina?

c) ¿Qué cantidad de energía se liberará en el proceso?

d) Con los datos adjuntos, calcule la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida.

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(l) = -187,8; H<sub>2</sub>O(g) = -241,8. R = 0,082 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

(Murcia 2015)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la hidracina es:



b) Relacionando N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con N<sub>2</sub>:

$$128 \text{ g N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{H}_4}{32,0 \text{ g N}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2}{1 \text{ mol N}_2\text{H}_4} = 4,00 \text{ mol N}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$V = \frac{4,00 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K}}{50 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 1,46 \cdot 10^3 \text{ L N}_2$$

c) Relacionando la cantidad de  $\text{N}_2\text{H}_4$  con la entalpía de la reacción se obtiene el calor liberado en el proceso:

$$128 \text{ g N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{H}_4}{32,0 \text{ g N}_2\text{H}_4} \cdot \frac{-643 \text{ kJ}}{1 \text{ mol N}_2\text{H}_4} = -2,57 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

d) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4)]$$

$$\left(1 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{-643 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{H}_4}\right) = \left(4 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) - \left(2 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{-187,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}_2}\right) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4)$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) = 51,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{N}_2(\text{g})$  ya que por convenio este valor es nulo.

2.112. La reacción entre el aluminio en polvo y el óxido de hierro(III), iniciada con una fuente de calor, produce una reacción exotérmica conocida como aluminotermia o reacción termita. Esta reacción fue patentada por Hans Goldschmidt en 1895 y la primera aplicación comercial fue soldar tramos de vías ferroviarias en Essen (Alemania) en 1899. Sabiendo que  $\Delta_f H^\circ$  del óxido de hierro(III) es  $-822 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la del óxido de aluminio es  $-1676 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- Ajuste la ecuación global de reacción sabiendo que es un proceso redox.
- La variación de entalpía generada en la reacción.
- Si se hacen reaccionar 40,5 g de Al con 145 g de óxido de hierro(III), ¿cuál es la variación de entalpía en las condiciones de la reacción?
- ¿Cuántos gramos de hierro se obtendrán si el rendimiento de la reacción es del 82,0 %?

(Castilla-La Mancha 2016)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de la termita es:



b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) =$$

$$= \left(1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-1676 \text{ kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3}\right) - \left(1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-822 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}\right) = -854 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de  $\Delta_f H^\circ$  del Al(s) y Fe(s) ya que por convenio estos valores son nulos.

c) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante.

Las cantidades de cada uno de ellos son

$$\left. \begin{array}{l} 40,5 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27,0 \text{ g Al}} = 1,50 \text{ mol Al} \\ 145 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} = 0,908 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{1,50 \text{ mol Al}}{0,908 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 1,65$$

Como se observa, la relación molar es menor que 2, lo cual quiere decir que sobra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por lo que se gasta todo el **Al que es el reactivo limitante** y que determina la cantidad de calor generado y Fe obtenido.

$$1,50 \text{ mol Al} \cdot \frac{-854 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}} = -641 \text{ kJ}$$

d) La cantidad de hierro obtenido considerando un rendimiento del proceso del 82,0 % es:

$$1,50 \text{ mol Al} \cdot \frac{2 \text{ mol Fe}}{2 \text{ mol Al}} \cdot \frac{55,8 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{82,0 \text{ g Fe (real)}}{100 \text{ g Fe (teórico)}} = 68,6 \text{ g Fe}$$

2.113. Nuestro hermano pequeño nos llama urgentemente. Se ha asustado porque al abrir un armario se le ha derramado accidentalmente, dentro de un cubo con 2,5 L de agua, una botella completa (500 mL) que según su propia descripción huele muy raro. Al observar la botella comprobamos que lo que aparece en la etiqueta es "agua fuerte-sulfumant". Miramos dentro del armario y encontramos un desatascador de tuberías. Tranquilizamos al pequeño y le decimos que nuestros conocimientos de química nos van a dar la solución para que no haya ningún problema. También le advertimos que la disolución que va a quedar en el cubo va a cambiar de temperatura. Determine:

a) ¿Qué volumen de disolución de desatascador se debe añadir para neutralizar el ácido derramado en el cubo?

b) ¿Cuál es el cambio de temperatura que experimenta la disolución formada en el cubo?

(Datos. Botella de sulfumant: 500 mL de HCl al 20,0 % en peso y densidad  $1,12 \text{ g mL}^{-1}$ .

Botella de desatascador: 2,0 L de disolución preparados con 300 g de NaOH sólido.

Contenido de agua en el cubo inicialmente: 2,5 L.

Entalpía de la reacción de neutralización:  $-13,68 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Densidad de la disolución resultante:  $1,1 \text{ g mL}^{-1}$ .

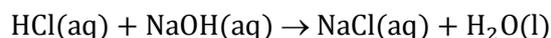
Aproximación: se necesita 1,0 cal para aumentar  $1^\circ\text{C}$  la temperatura de 1 g de disolución).

(Murcia 2016)

a) La cantidad de HCl que ha caído al cubo y debe ser neutralizada es:

$$500 \text{ mL sulfumant} \cdot \frac{1,12 \text{ g sulfumant}}{1 \text{ mL sulfumant}} \cdot \frac{20,0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g sulfumant}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 3,07 \text{ mol HCl}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización es:



Relacionado HCl con NaOH y desatascador:

$$3,07 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{40,0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{2,0 \text{ L desatascador}}{300 \text{ g NaOH}} = 0,82 \text{ L desatascador}$$

b) Suponiendo volúmenes aditivos el volumen total de mezcla en el cubo es:

$$2,5 \text{ L agua} \cdot \frac{10^3 \text{ mL agua}}{1 \text{ L agua}} + 500 \text{ mL sulfumant} + 0,82 \text{ L desat.} \cdot \frac{10^3 \text{ mL desat.}}{1 \text{ L desat.}} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ mL mezcla}$$

La masa que corresponde a la misma es:

$$3,8 \cdot 10^3 \text{ mL mezcla} \cdot \frac{1,1 \text{ g mezcla}}{1 \text{ mL mezcla}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ g mezcla}$$

Considerando que el cubo se comporta como un sistema aislado se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{mezcla}} + Q_{\text{reacción}} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{mezcla}} = \text{calor absorbido por la mezcla} = m C \Delta T \\ Q_{\text{reacción}} = \text{calor desprendido por la reacción} = n \Delta H \end{cases}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene que la variación de temperatura de la mezcla es:

$$[(4,2 \cdot 10^3 \text{ g mezcla}) \cdot (1,0 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot \Delta T] + (-42,0 \text{ kcal}) \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta T = 10,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2.114. La respiración celular es un conjunto de reacciones metabólicas que convierte la energía almacenada en las moléculas de alimento en energía útil para otros procesos biológicos que mantienen la vida. Aunque la glucosa no sea la única molécula orgánica oxidada por las células, la reacción global del proceso respiratorio puede ser simplificada mediante la siguiente ecuación:



Cuando se realiza un ejercicio intenso, la concentración de oxígeno disminuye drásticamente en el músculo. Por este motivo, la glucosa se metaboliza en forma anaeróbica (en ausencia de  $\text{O}_2$ ), generando ácido láctico y liberando una cierta cantidad de energía:



- Calcule la energía que se libera (por g de glucosa) en el metabolismo aeróbico (I).
- Calcule la energía que se libera en el músculo (por g de glucosa) en el metabolismo anaeróbico (II).
- Razone cuál de los dos procesos es más eficiente desde el punto de vista de obtención de energía.
- Calcule la cantidad de  $\text{O}_2$  necesario (en moles) para metabolizar 45,0 g de glucosa en condiciones aeróbicas.
- Si el aire que se respira contiene un 20,0 % v/v de  $\text{O}_2$  y la capacidad pulmonar de un individuo promedio es 4,50 L, calcule cuántos ciclos de respiración (inhalación y exhalación) serán necesarios como mínimo para satisfacer las demandas de oxígeno requeridas para metabolizar los 45,0 g de glucosa. Tenga en cuenta que la temperatura corporal promedio es 36,5  $^\circ\text{C}$  y la presión es la atmosférica.

(Datos. Entalpías de combustión a la temperatura corporal:  $\Delta_c H(\text{kJ mol}^{-1})$ : ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) = -2 872; ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) = -1 377  $\text{kJ mol}^{-1}$ .)

(Valencia 2016)

- Relacionando la cantidad de glucosa con su entalpía de combustión:

$$1,000 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{-2 872 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -15,96 \text{ kJ}$$

- Para calcular la cantidad de energía liberada es preciso determinar previamente la variación de entalpía correspondiente a la reacción II.

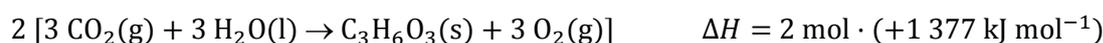
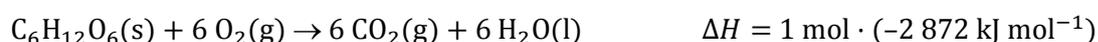
La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la glucosa es:



y la ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del ácido láctico es:



De acuerdo con la ley de Hess (1840), las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



Relacionando la cantidad de glucosa con la entalpía de reacción:

$$1,000 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{-118,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -0,6556 \text{ kJ}$$

c) Comparando las entalpías de reacción de ambos procesos, **el proceso aeróbico es más eficiente** ya que proporciona mayor cantidad de energía.

d) Relacionando la cantidad de glucosa con la de  $\text{O}_2$ :

$$45,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{6 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 1,50 \text{ mol O}_2$$

e) Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el aire consumido en la combustión de esa cantidad de glucosa:

$$V = \frac{(1,50 \text{ mol O}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (36,5 + 273,15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{20,0 \text{ L O}_2} = 190 \text{ L aire}$$

Relacionando el volumen total de aire con el correspondiente a una inhalación se obtiene el número de ciclos necesarios para suministrar esa cantidad de aire:

$$190 \text{ L aire} \cdot \frac{1 \text{ ciclo}}{4,50 \text{ L aire}} \cong 43 \text{ ciclos}$$