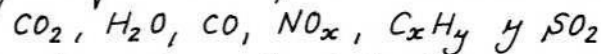


## Bloque 3

- a) ¿De qué manera contribuyen los gases de los tubos de escape de los automóviles a la contaminación atmosférica? (1 punto).
- b) ¿Por qué se está reduciendo la capa de ozono sobre la tierra?, ¿cuáles son los efectos más significativos de esta reducción? (1,5 puntos).

a) Por el tubo de escape de los automóviles se expulsan al exterior una serie de gases producidos en la combustión de la gasolina o el gasóleo. Fundamentalmente, los gases generados por un carburante sin plomo son:



aunque actualmente muchos automóviles llevan un convertidor catalítico previsto para eliminar el CO, los  $\text{NO}_x$  y los  $\text{C}_x\text{H}_y$ .

Excepto el vapor de agua, cada gas expulsado contribuye de una o varias maneras a la contaminación atmosférica. Así, el  $\text{CO}_2$ , no contaminante en principio, es el principal causante del llamado "efecto invernadero"; el CO es un gas muy tóxico que produce asfixia al impedir que el oxígeno se fije en la hemoglobina; los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ) producen varios efectos: 1º), en conjunto son tóxicos; 2º), son unos de los causantes de la lluvia ácida; 3º), producen ozono troposférico, que es perjudicial, y 4º), son catalizadores de reacciones atmosféricas indeseables (como la que provoca la destrucción del ozono estratosférico). Los hidrocarburos,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , pueden producir radicales libres en la atmósfera, que son especies altamente reactivas y, por tanto, pueden dar lugar a sustancias nocivas para la salud. Finalmente, el  $\text{SO}_2$ , además de ser tóxico, es el otro responsable de la lluvia ácida.

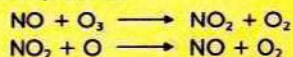
b) Ver libro de texto.

Respuesta modelo

Andrés y col., Química 2B. Editex (1997); 404-405.

El premio Nobel de Química en 1995 se otorgó a los científicos **Paul Crutzen** (holandés), **Mario Molina** (mexicano) y **Serwood Rowland** (norteamericano), por sus trabajos sobre las reacciones químicas responsables de la formación y destrucción de la capa de ozono en la atmósfera. El ozono estratosférico, a pesar de encontrarse en concentraciones muy bajas, desempeña una función protectora de la vida en la Tierra debido a su capacidad de absorber radiación ultravioleta de alta energía.

En 1970, Crutzen mostró que los óxidos de nitrógeno reaccionan catalíticamente con ozono provocando su descomposición:



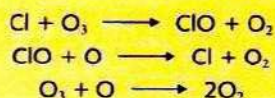
El resultado neto es la descomposición del ozono:



Este proceso de destrucción catalítica del ozono está relacionado con la formación de monóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}$ , por descomposición bacteriana de fertilizantes nitrogenados, que en la estratosfera se transforma en monóxido de nitrógeno,  $\text{NO}$ . Por otra parte, los vuelos de aviones su-

persónicos también contribuyen a la emisión de monóxido de nitrógeno. Se produce, como consecuencia, un deterioro de la capa de ozono.

Algunos años más tarde, en 1974, Molina y Rowland comunicaron que los **clorofluorocarbonos**, de gran estabilidad en la baja atmósfera, al difundirse en la estratosfera son degradados por la radiación ultravioleta en átomos de cloro libres. La reacción catalítica de descomposición, ya mencionada anteriormente, se caracteriza por la capacidad de destrucción de cientos de miles de moléculas de ozono por tan solo un átomo de cloro:

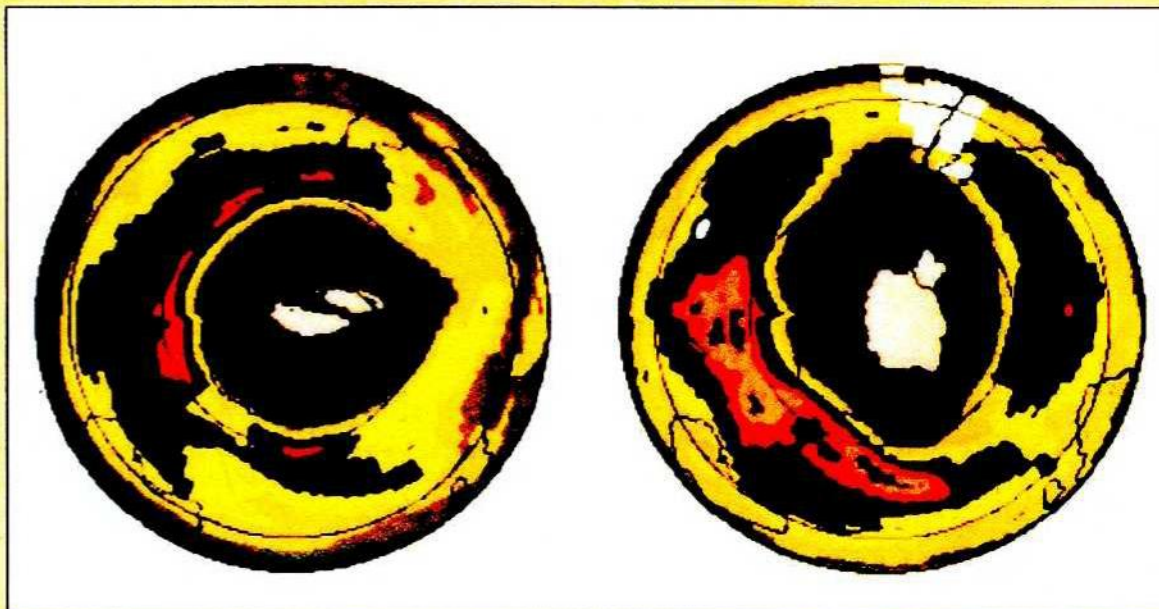


Los cálculos de Molina y Rowland acerca de la disminución de la capa de ozono como consecuencia del uso de los clorofluorocarbonos fueron ampliamente discutidos, pero las observaciones realizadas, especialmente desde 1985 en las zonas polares, han confirmado la magnitud del problema. Al importante descenso de la capa de ozono, especialmente en la primavera antártica, que puede llegar

a superar el 50 %, se le denomina el **agujero de ozono**. Este fenómeno es particularmente acusado en la Antártida, debido a las bajas temperaturas que facilitan la formación de nubes estratosféricas polares capaces de acelerar el proceso catalítico de descomposición.

Una situación similar sucede en el Ártico, en primavera, con una disminución de la capa del orden del 20 %. El grado de deterioro en amplias zonas habitadas del hemisferio norte puede llegar a ser del 5 %.

Existe un amplio consenso acerca de la necesidad de evitar el uso de los clorofluorocarbonos, por ser los responsables principales del deterioro de la capa de ozono. En esta línea, en 1987, se logró un acuerdo internacional, conocido como el **Protocolo de Montreal**, que conlleva la eliminación progresiva de estas sustancias, al ser sustituidas por otros compuestos de menor estabilidad, y por tanto más fácilmente degradables. No obstante, se estima que los clorofluorocarbonos que actualmente están difundiendo en la atmósfera continuarán el proceso de deterioro, esperándose una sustancial mejoría en los próximos años.



Mapa de niveles de ozono obtenidos desde un satélite. En la Antártida se observan los valores más bajos.

## Bloque 3

Un amigo le sugiere que con un catalizador adecuado los gases componentes del aire ( $N_2$  y  $O_2$ ) podrían reaccionar con vapor de agua consiguiendo que los océanos pasasen a ser disoluciones diluidas de  $HNO_3$ .

a) Si los océanos estuviesen a  $25^\circ C$ , desde el punto de vista termodinámico, ¿qué podría contestar a esta sugerencia? Si no cree posible que ocurra espontáneamente a esa temperatura, ¿cree que podrá ocurrir a otra? (1,5 puntos).

b) Si los océanos pasasen a ser  $HNO_3(aq)$ , ¿qué repercusiones tendría en el medio ambiente? (1 punto).

Datos ( $25^\circ C$ ):-  $\Delta H_f^\circ(kJ)$ :  $H_2O(g) = -242$ ;  $HNO_3(aq) = -207$ ;  $\Delta G_f^\circ(kJ)$ :  $HNO_3(aq) = -111$ ;  $H_2O(g) = -229$ . Suponga  $\Delta H^\circ_{reacción}$  constante con la temperatura.

a) Posible reacción:  $2N_{2(g)} + 5O_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow 4HNO_{3(aq)}$

$$\begin{aligned}\Delta G_R &= (\sum \Delta G_f^\circ)_{PR} - (\sum \Delta G_f^\circ)_{RE} = 4 \Delta G_f^\circ(HNO_3) - 2 \Delta G_f^\circ(H_2O) = \\ &= 4(-111 \text{ kJ}) - 2(-229 \text{ kJ}) = 14 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$\Delta G_R > 0 \Rightarrow$  La reacción no es espontánea a  $25^\circ C$

$$\begin{aligned}\Delta H_R &= (\sum \Delta H_f^\circ)_{PR} - (\sum \Delta H_f^\circ)_{RE} = 4 \Delta H_f^\circ(HNO_3) - 2 \Delta H_f^\circ(H_2O) = \\ &= 4(-207 \text{ kJ}) - 2(-242 \text{ kJ}) = -344 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R$$

$$\Rightarrow \Delta S_R = \frac{\Delta H_R - \Delta G_R}{T} = \frac{(-344 \text{ kJ}) - (14 \text{ kJ})}{298 \text{ K}} = -1,2 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H_R}{\Delta S_S} = \frac{-344 \text{ kJ}}{-1,2 \text{ kJ/K}} = 286,3 \text{ K} \equiv 13,1^\circ C$$

La reacción podría ocurrir espontáneamente por debajo de  $13,1^\circ C$  (ya que  $\Delta S < 0$ ).

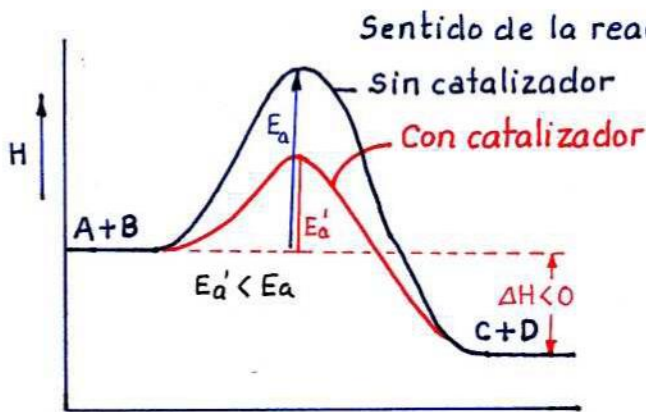
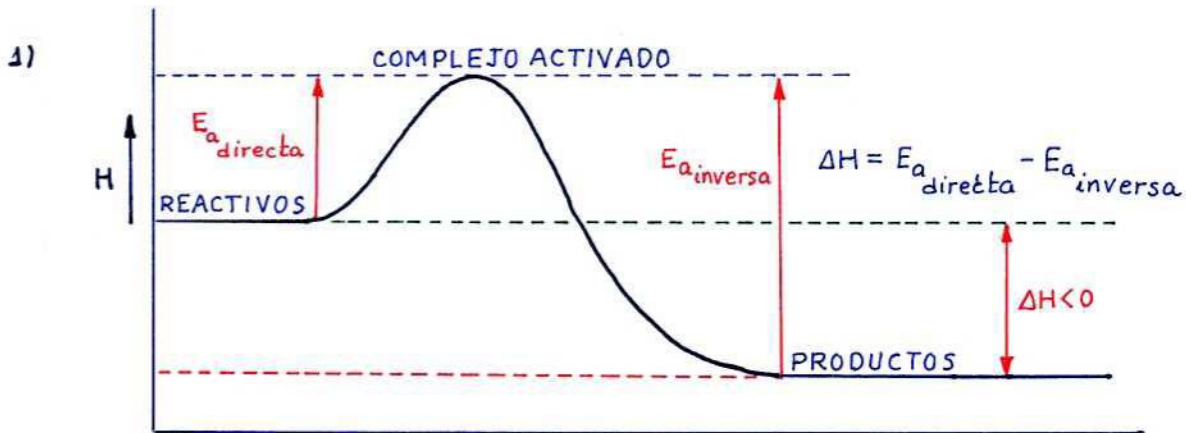
b) Extrapolando los resultados del impacto de la lluvia ácida sobre los ecosistemas acuáticos estudiados (ríos y lagos), los dos efectos más importantes son la pérdida de capacidad de neutralización de la acidez y el aumento de ciertos metales tóxicos. En el primer caso, se produce la desaparición del ion bicarbonato, de tal manera que, en un cierto momento, por debajo de un valor crítico, el pH cae drásticamente. Si las aguas que alimentan el ecosistema no aportan suficiente ion bicarbonato, este efecto fatalmente ocurre. Sólo se salvan los que estén asentados sobre rocas calizas, pero los que están sobre rocas graníticas no tienen esa reserva natural de alcalinidad. El segundo efecto se debe, mayoritariamente, a la movilización de los metales de los sedimentos a medida que el pH disminuye. Esto ocurre especialmente con el Al, y también con el Mn, Zn, Ni, Pb, Hg y Cd.

La creciente acidificación causa la muerte de peces y el agotamiento de las reservas. Los efectos negativos sobre los peces se han atribuido a disminuciones repentinas, a corto plazo o graduales, del pH. El "choque ácido" provoca la mortandad de los peces. Los descensos graduales del pH con el tiempo, provocan una acidez prolongada y el desove, con lo cual, a la larga, la fauna piscícola disminuye y también se reducen las especies más tolerantes de los peces más viejos y más grandes. La movilización de metales tóxicos, el aluminio, puede ser otro factor que contribuya a la mortandad de los peces, ya que impide la posibilidad de que el pez incorpore, a través de sus branquias, la sal necesaria para mantener su equilibrio osmótico y, al coagular las capas mucosas de las branquias, le impide la posibilidad de respirar.

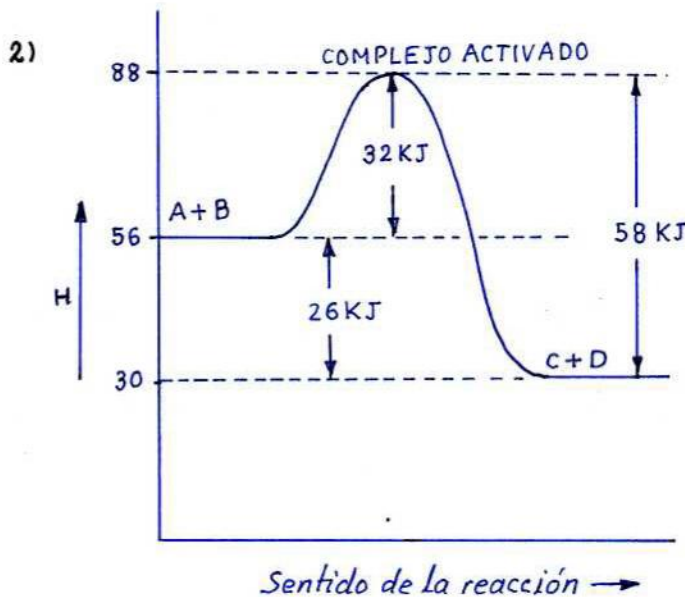
Además, allí donde desciende el pH, tiene lugar una reducción del fitoplancton y de la variedad de especies que reduce la variedad de alimento disponible por medio de los niveles tróficos.

BLOQUE 3

- 1) Dibuje y etiquete un diagrama energético que refleje la evolución de una reacción exotérmica. Indique el significado de cada uno de los términos que aparecen en el diagrama. Muestre también cómo influirá la presencia de un catalizador positivo (1,5 puntos).
- 2) La energía de activación para la reacción:  $A + B \rightarrow C + D$  es 32 kJ y para su inversa 58 kJ, ¿cómo será la reacción directa, exotérmica o endotérmica? Suponiendo que la energía media de los productos es de 30 kJ, ¿cuál será la de los reactivos? (1 punto).



Generalmente, suponemos que un catalizador proporciona un camino más favorable para la reacción en el que disminuye la energía de activación. Facilita así que un mayor número de moléculas de reactivo tenga la suficiente energía como para superar la barrera energética. La velocidad de la reacción será, por tanto, mayor.



Puesto que la energía de activación de la reacción inversa es mayor que la de la directa, la reacción será exotérmica:

$$\Delta H = E_a - E_a' = (32 \text{ KJ}) - (58 \text{ KJ}) = -26 \text{ KJ}$$

$$E_p = E_R + \Delta H$$

$$\therefore E_R = E_p - \Delta H = (30 \text{ KJ}) - (-26 \text{ KJ}) = 56 \text{ KJ}$$

BLOQUE 2

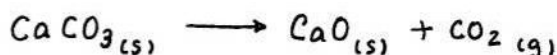
- 1) ¿Qué condiciones son necesarias para que una reacción sea espontánea? Mediante calentamiento, ¿es posible que cualquier reacción no espontánea a 25°C, pase a ser espontánea a temperatura más alta? (1,5 puntos).  
 2) Indique las condiciones que considere idóneas para que el proceso de descomposición del CaCO<sub>3</sub>(s) en CaO(s) y CO<sub>2</sub> sea espontáneo (1 punto).  
 Datos: - ΔH<sub>f</sub> (en kJ): CaCO<sub>3</sub> = -393; CaO = -635; CO<sub>2</sub> = -1207.

- 1) Para que una reacción sea espontánea ha de ser ΔG < 0  
 No todas las reacciones no espontáneas a 25° pueden serlo a temperaturas más altas, sólo aquellas para las que ΔS > 0

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

<u>ΔH</u>	<u>ΔS</u>	<u>ΔG</u>	<u>Predicción</u>
< 0	> 0	< 0	La reacción tiene lugar siempre
< 0	< 0	a T baja  ΔH  >  TΔS  ⇒ G < 0	Reacción espontánea
< 0	< 0	a T alta  ΔH  <  TΔS  ⇒ ΔG > 0	Reacción no espontánea
> 0	> 0	a T baja ΔH > TΔS ⇒ ΔG > 0	Reacción no espontánea
> 0	> 0	a T alta ΔH < TΔS ⇒ ΔG < 0	Reacción espontánea
> 0	< 0	> 0	Reacción imposible termodinámicamente prohibida

2)



$$\Delta H_R = (\sum \Delta H_f)_R - (\sum \Delta H_f)_R = (-635 \text{ kJ}) + (-394 \text{ kJ}) - (-1207 \text{ kJ})$$

$$= +178 \text{ kJ}$$

Para ello se han puesto CORRECTAMENTE las entalpías de formación que en el enunciado vienen intercambiadas entre el CO<sub>2</sub> y el CaCO<sub>3</sub>

Siendo ΔG = ΔH - TΔS, y ΔH > 0 (reacción endotérmica), al no proporcionarse las entropías, pero sabiendo que ΔS > 0 puesto que hay un aumento del número de moles en estado gaseoso, la reacción transcurrirá espontáneamente por encima de la temperatura  $T = \frac{\Delta H_R}{\Delta S_R}$ , ya que ΔG < 0.

Éste es el proceso que se produce en los hornos de cal (calcinaación de roca caliza para obtención de cal viva)

**BLOQUE 4**

Debe elegir, entre etino y propano, el combustible de una calefacción. *Suponga que:* a) Reactivos y productos son gases. b) La capacidad del depósito no es un problema. c) El precio de ambos combustibles es análogo.

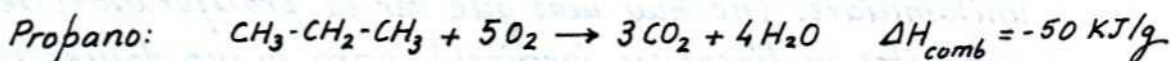
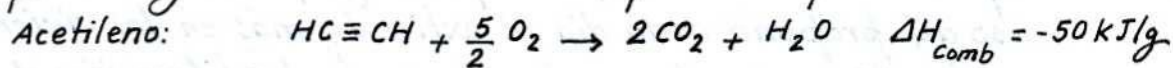
1) ¿Qué condición es necesaria para que una reacción sea espontánea? ¿Qué podría decir sobre la espontaneidad de la combustión de etino y propano? (1,25 puntos).

2) ¿Cuál de los dos combustibles elegiría? ¿Por qué? (1,25 puntos).

Datos: -  $\Delta H^\circ_{\text{combustión}}$  (kJ g<sup>-1</sup>): Etino = -50; Propano = -50. Masas molares (g mol<sup>-1</sup>): H = 1; C = 12.

1) El criterio de espontaneidad, a  $p$  y  $T$  constantes, viene dado por la magnitud termodinámica "energía libre de Gibbs",  $G$ , pudiéndose demostrar que cuando  $\Delta G < 0$ , el proceso será termodinámicamente espontáneo.

Las combustiones de etino (acetileno) y propano vienen descritas por las siguientes ecuaciones termoquímicas ajustadas



Puesto que  $\Delta G$  depende de  $H$ ,  $T$  y  $S$  según la relación:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , y en ambas reacciones es  $\Delta H < 0$  habrá que considerar el posible signo del término  $T\Delta S$ , teniendo en cuenta que todas las especies son gases.

En el primer caso, prácticamente no hay variación en el número de moléculas (o de moles), 3,5 en el primer miembro y 3 en el segundo, por lo que  $\Delta S$  tendrá un valor muy pequeño y, posiblemente negativo. Por tanto, el término  $T\Delta S$  será positivo y salvo para valores muy grandes de  $T$  ocurrirá que  $|T\Delta S| < |\Delta H|$ , por lo que la reacción sería espontánea.

En el caso del propano habrá un ligero aumento del desorden al existir en el segundo miembro más moléculas (o moles) que en el primero (7 frente a 6), por lo que posiblemente será  $\Delta S > 0$ . Puesto que  $T$  es siempre positivo, el segundo miembro de la ecuación de Gibbs será siempre negativo, y, por tanto, la combustión será espontánea a cualquier temperatura. (En cualquier caso, tratándose de reacciones tan exotérmicas es muy improbable que el proceso no sea espontáneo)

2) Puesto que ambos combustibles tienen igual potencia calorífica por gramo y el precio es el mismo, son equivalentes, por lo

.../...

.../...

que, en principio, daría igual uno que otro

**NOTA:**

En la respuesta no se han tenido en cuenta otros factores, por una pobre redacción de la cuestión. Dos de ellos irían claramente dirigidos hacia la elección del propano. El primero es que el etino (acetileno) conlleva en su uso un altísimo riesgo de explosión; sólo se utiliza en botellas y para soldaduras especiales; el segundo es que el propano se licúa fácilmente a baja presión (así se comercializa), siendo un líquido estable al transporte y a los golpes. De hecho, el uso del propano cada día se extiende más en las viviendas unifamiliares (no hay más que ver la proliferación de los depósitos en fincas y jardines) para su uso doméstico.



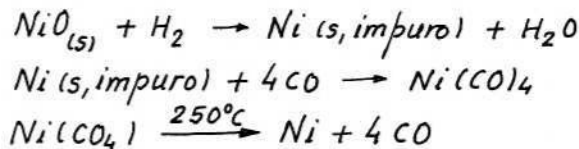
**BLOQUE 2**

El níquel puede prepararse en la industria de la siguiente forma: por reacción de NiO(s) con H<sub>2</sub> se obtiene Ni impuro que reacciona con CO dando tetracarbonilo de níquel, [Ni(CO)<sub>4</sub>], que a 250°C se descompone en Ni puro y CO.

- 1) Para obtener 908 kg de Ni puro, ¿qué masa de NiO, H<sub>2</sub> y CO se necesitará si el rendimiento de la reacción es del 90,0 por ciento? (1,25 puntos).
- 2) Indique las repercusiones que puede tener una fuga de CO en la obtención de Ni. Describa algún otro proceso que produzca CO. (1,25 puntos).

Datos.- Masas molares (g mol<sup>-1</sup>): H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0; Ni = 58,7.

- 1) El proceso global de obtención del níquel queda recogido en las siguientes reacciones:



$$\begin{aligned} \text{a) } w_{\text{NiO}} &= (908 \text{ Kg Ni puro}) \times \frac{1 \text{ Kmol Ni puro}}{58,7 \text{ Kg Ni puro}} \times \frac{1 \text{ Kmol NiO}}{1 \text{ Kmol Ni puro}} \times \frac{74,7 \text{ Kg NiO p.}}{1 \text{ Kmol NiO}} \times \\ &\times \frac{100 \text{ Kg NiO impuro}}{90 \text{ Kg NiO puro}} = 1283,9 \text{ Kg NiO} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } w_{\text{H}_2} &= (908 \text{ Kg Ni}) \times \frac{1 \text{ Kmol Ni}}{58,7 \text{ Kg Ni}} \times \frac{1 \text{ Kmol H}_2}{1 \text{ Kmol Ni}} \times \frac{2 \text{ Kg H}_2}{1 \text{ Kmol H}_2} \times \\ &\times \frac{100 \text{ Kg H}_2 \text{ nec.}}{90 \text{ Kg H}_2 \text{ úf.}} = 34,37 \text{ Kg H}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } w_{\text{CO}} &= (908 \text{ Kg Ni}) \times \frac{1 \text{ Kmol Ni}}{58,7 \text{ Kg Ni}} \times \frac{4 \text{ Kmol CO}}{1 \text{ Kmol Ni}} \times \frac{28 \text{ Kg CO}}{1 \text{ Kmol CO}} \times \\ &\times \frac{100 \text{ Kg CO nec.}}{90 \text{ Kg CO ut.}} = 1924,97 \text{ Kg CO} \end{aligned}$$

- 2) El monóxido de carbono, CO, es un gas incoloro, inodoro y muy tóxico, por lo que una fuga de dicho gas tendría gravísimos efectos sobre las personas y animales que se encontrasen en el entorno. Se combina con la hemoglobina de la sangre, impidiendo que el oxígeno se fije sobre ella, con lo cual puede sobrevenir la muerte por asfixia. Se forma, generalmente, en la combustión incompleta del C o sus compuestos, siendo, por desgracia, relativamente frecuentes los accidentes caseros cuando una estufa mal ventilada (donde, por tanto, la combustión es incompleta), genera CO con las consecuencias que esto supone. Una reacción clásica de producción de CO es la que tiene lugar entre carbón (coque) al rojo con vapor de agua:



# PAU – JUNIO – 2000

## BLOQUE 6

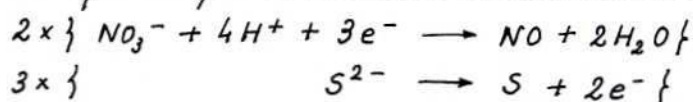
Una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  reacciona con  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  para dar  $\text{S}(\text{s})$  y  $\text{NO}(\text{g})$ .

1) Determine el volumen de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , medido a  $60^\circ\text{C}$  y 760 Torr (mm Hg), necesario para que reaccione con  $500 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  3,5 M. Nombre todas las especies que intervienen en la reacción. (1,75 puntos).

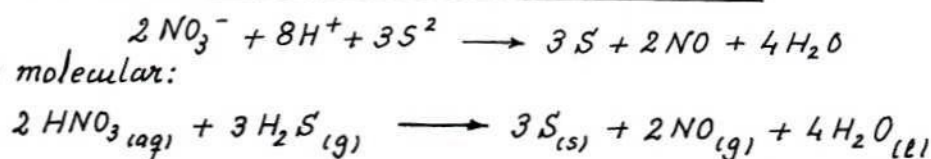
2) ¿Cuál será la geometría del átomo central del  $\text{HNO}_3$ ? (0,75 puntos).

Datos.-  $R = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; Masas molares ( $\text{g mol}^{-1}$ ): H = 1; N = 14; O = 16; S = 32.

a) La reacción del ácido nítrico con el sulfuro de hidrógeno es un proceso redox que se puede ajustar por el método del ion-electrón



En forma molecular:



$$n = (500 \text{ cm}^3 \text{ dis.}) \times \frac{3,5 \text{ mol HNO}_3}{1000 \text{ cm}^3 \text{ dis}} \times \frac{3 \text{ mol H}_2\text{S}}{2 \text{ mol HNO}_3} = 2,625 \text{ mol H}_2\text{S}$$

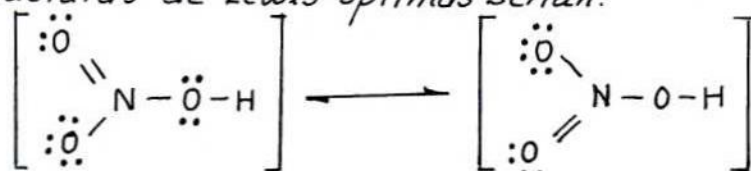
$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{(2,625 \text{ mol})(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/K} \cdot \text{mol})(333 \text{ K})}{(1 \text{ atm})} = 71,68 \text{ L H}_2\text{S}$$

b) Para determinar la geometría del átomo central de la molécula de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , hay que tener en cuenta que el N se une a tres oxígenos y uno de estos al H restante. Al aplicar la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV), sabemos que los distintos pares de electrones de valencia (sean enlazantes o no), se repelen entre sí, adoptando la distribución más alejada posible en el espacio.

Por tanto, el N distribuirá los tres pares de electrones en los vértices de un triángulo equilátero, con lo que el átomo central, el N, tendrá geometría triangular plana.

**NOTA:** Para este compuesto no hay átomo central, o mejor dicho, hay dos: N y O, pero si nos fijamos en el N es correcto lo expuesto anteriormente.

Las estructuras de Lewis óptimas serían:

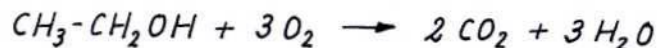


**BLOQUE 3**

- 1) Suponiendo que solo el etanol sufre combustión, ¿qué cantidad de calor se producirá en un individuo que beba 355 cm<sup>3</sup> de una cerveza que contiene un 3,7 por ciento en masa de etanol? (1,5 puntos).
- 2) Si el sudor estuviese constituido solo por agua, ¿qué masa deberá evaporar para poder eliminar de su organismo el calor producido por los 355 cm<sup>3</sup> de cerveza? (1 punto).

Datos.- Densidad de la cerveza = 1,0 g cm<sup>-3</sup>.  $\Delta H$  (kJ mol<sup>-1</sup>): combustión etanol = -1371; vaporización agua = 41. Masas molares (g mol<sup>-1</sup>): H = 1; C = 12; O = 16.

1) *Combustión del etanol:*



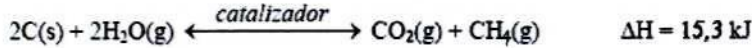
$$Q = (355 \text{ cm}^3 \text{ cerveza}) \times \frac{1 \text{ g cerveza}}{1 \text{ cm}^3 \text{ cerveza}} \times \frac{3,7 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{100 \text{ g cerveza}} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \times \frac{1371 \text{ KJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 391,48 \text{ kJ}$$

$$2) \quad m = (391,48 \text{ KJ}) \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O (vap.)}}{41 \text{ KJ}} \times \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 171,9 \text{ g agua}$$

Habrá de evaporar 171,9 g de agua.

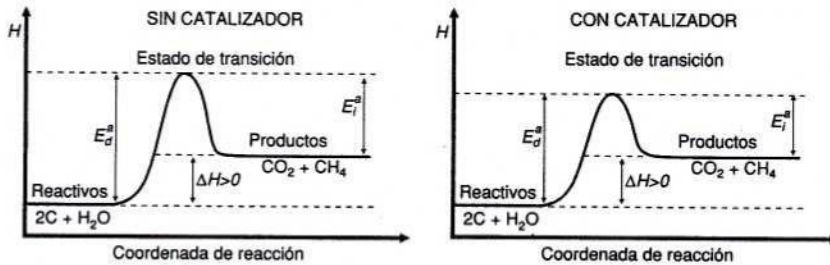
**BLOQUE 4**

En el proceso más moderno de gasificación de la hulla, ésta se tritura, se mezcla con un catalizador y vapor de agua y se obtiene metano:



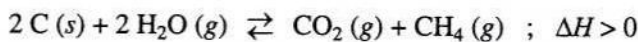
- (a) Dibujar dos diagramas entálpicos para esta reacción, con y sin el empleo del catalizador, en los que se muestren todas las energías que intervienen. (1,25 puntos)
- (b) Justificar si aumentaría la cantidad de metano que se obtiene:
- 1) Al elevar la temperatura (0,5 puntos)
  - 2) Al elevar la presión (0,5 puntos)
  - 3) Al incrementar la concentración de catalizador. (0,25 puntos)

a) Para el proceso de gasificación de la hulla, que es endotérmico, los dos diagramas entálpicos serían:



Se puede observar que no cambia el valor de  $\Delta H$ , ya que el catalizador lo único que hace es que la reacción transcurra por un camino diferente, donde las energías de activación de los procesos directo,  $E_d^a$ , e inverso,  $E_i^a$ , cambian; son menores en el caso de catalizadores positivos (mayor velocidad de reacción). En el caso de los llamados con poca precisión catalizadores negativos o inhibidores (menor velocidad de reacción) se podría interpretar que actúan aumentando la energía de activación.

b) El estado del equilibrio:



se ve afectado si cambian las condiciones de presión, temperatura o/y concentración de alguna de las sustancias presentes. Según el principio de Le Châtelier podemos decir:

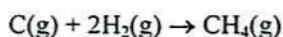
- 1) Al elevar la temperatura, aumentará la cantidad de metano, ya que el equilibrio se desplazará hacia la derecha para así contrarrestar la causa externa. (Un aumento de  $T$  favorece siempre el proceso endotérmico).
- 2) Al elevar la presión, no se producirá variación en la cantidad de metano al ser igual en ambos miembros el número de moléculas (o de moles) de sustancias en fase gaseosa.
- 3) Al incrementar la concentración de catalizador, tampoco se producirá variación en la cantidad de metano producida, ya que el catalizador lo único que hace es modificar la velocidad de la reacción, no el estado del equilibrio.

## BLOQUE 5

Utilizando los datos de la siguiente tabla:

Entalpía estándar de sublimación del C(s)	717 kJ/mol
Entalpía estándar de formación del CH <sub>4</sub> (g)	-75 kJ/mol
Energía media de enlace H-H	436 kJ/mol

(a) Obtener el valor de la variación de entalpía de la reacción:



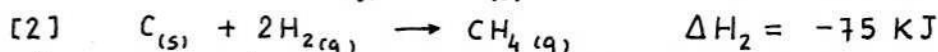
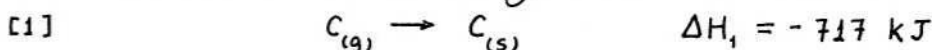
y justificar si es exotérmica o endotérmica. (1,5 puntos)

(b) Estimar el valor de la energía media de enlace C-H (1 punto)

a) La reacción de obtención del metano es:



Y se puede obtener sumando las siguientes reacciones:



y puesto que la entalpía es una función termodinámica de estado, es decir, sólo depende de las sustancias iniciales y finales, y no de las etapas intermedias (ley de Hess), la entalpía de la reacción pedida será la suma algebraica de las entalpías de los procesos [1] y [2]. Por tanto:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-717 \text{ kJ}) + (-75 \text{ kJ}) = -792 \text{ kJ}$$

y al ser  $\Delta H_r < 0$ , la reacción será exotérmica.

b) La entalpía de reacción se puede relacionar, aproximadamente, con las energías medias de enlace según:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Sigma (\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma (\text{energía de enlaces formados})$$

y como se rompen dos enlaces H-H y se forman cuatro enlaces C-H, será:

$$\Delta H_r = 2 E_{\text{H-H}} - 4 E_{\text{C-H}}$$

$$E_{\text{C-H}} \approx \frac{2 E_{\text{H-H}} - \Delta H_r}{4} = \frac{2(436 \text{ kJ/mol}) - (-792 \text{ kJ/mol})}{4} = 416 \text{ kJ/mol}$$

**NOTA:** No se especifica la temperatura. Todo lo expuesto anteriormente en este apartado es válido si suponemos que aquella es 25°C.

## PAU/SEPTIEMBRE-2001

### BLOQUE 1

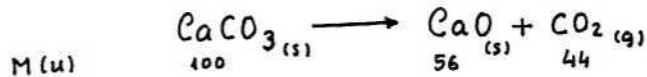
- (a) Calcular la variación de entalpía correspondiente a la descomposición de 100 kg de carbonato de calcio sólido en óxido de calcio sólido y dióxido de carbono gaseoso. (1,25 puntos)

Entalpías de formación,  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol): carbonato de calcio (s) = -1207,0; óxido de calcio (s) = -635,5;

dióxido de carbono (g) = -393,5

Masas atómicas (u): C = 12,0; Ca = 40,0; O = 16,0.

- (b) En los hornos industriales este proceso se lleva a cabo a unos 1000°C. Predecir el signo de la variación de entropía de la reacción, y justificar cualitativamente por qué una temperatura tan alta favorece su espontaneidad. (1,25 puntos)



$$(a) \quad \Delta H_R = (\sum \Delta H_f)_P - (\sum \Delta H_f)_R = (-635,5 \text{ kJ/mol}) + (-393,5 \text{ kJ/mol}) - (-1207,0 \text{ kJ/mol})$$

$$\therefore \Delta H_R = +178 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = (100 \text{ kg CaCO}_3) \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \times \frac{178 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 178000 \text{ kJ}$$

- (b) Como  $\Delta H > 0$  se trata de un proceso endotérmico, no espontáneo  
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

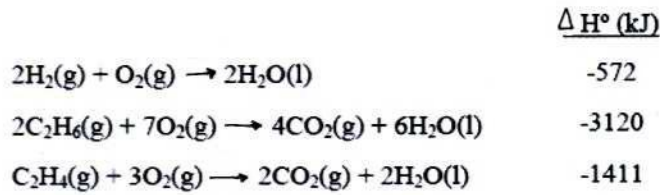
Un proceso es espontáneo cuando  $\Delta G < 0$

En este proceso  $\Delta S > 0$  puesto que la reacción transcurre con un aumento del número de moles en estado gaseoso (1-0 = 1)

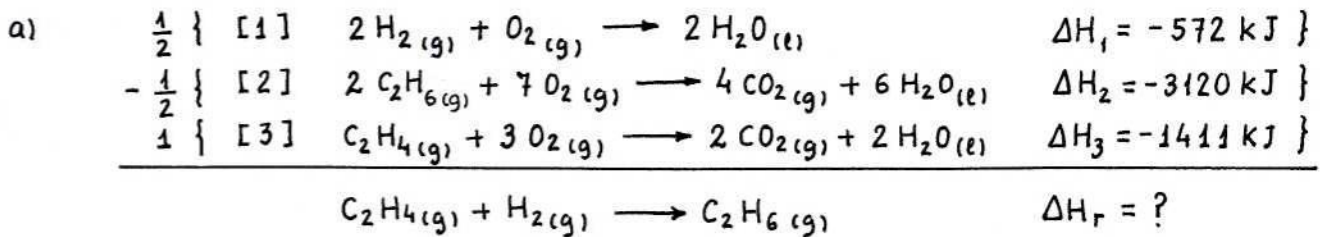
A temperaturas suficientemente elevadas  $|T\Delta S| > |\Delta H|$  con lo que  $\Delta G < 0$  y el proceso será espontáneo.

**BLOQUE 2**

Dadas las entalpías de las siguientes reacciones a 25°C:



- (a) Escribir la reacción de hidrogenación del eteno y deducir si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica. (1,5 puntos)
- (b) Predecir razonadamente el signo para su cambio de entropía y razonar por qué puede ser espontánea a bajas temperaturas y sin embargo puede no serlo a temperaturas altas (1 punto)



Si se dividen las ecuaciones [1] y [2] entre 2, invertimos la [2], y sumamos las tres ecuaciones, se obtiene la ecuación que expresa la reacción de hidrogenación del eteno (etileno).

Puesto que la entalpía es una función termodinámica de estado; es decir, sólo depende de las sustancias iniciales y finales, y no de las etapas intermedias (ley de Hess);

$$\Delta H_r = \frac{\Delta H_1}{2} - \frac{\Delta H_2}{2} + \Delta H_3 = \frac{(-572 \text{ kJ})}{2} - \frac{(-3120 \text{ kJ})}{2} + (-1411 \text{ kJ}) = -137 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta H < 0$ , el proceso sera **exotérmico**.

- b) En el proceso de hidrogenación del eteno, que transcurre en fase gaseosa, hay una disminución en el número de moles (o de moléculas) de sustancias gaseosas; se pasa de dos a una, por lo que se rebajará el grado de desorden del sistema. Por tanto, será  $\Delta S < 0$ .

Por otro lado, el criterio de espontaneidad, a  $p$  y  $T$  constantes, viene dado por la expresión  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , debiendo cumplirse que sea  $\Delta G < 0$  para un proceso espontáneo. Como es  $\Delta S < 0$ , el segundo término será positivo. A bajas temperaturas se cumplirá que:  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , y como  $\Delta H < 0$ , también lo será  $\Delta G$ , siendo el proceso espontáneo. Se entiende que, a altas temperaturas,  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , y ahora será  $\Delta G > 0$ , por lo que el proceso no será espontáneo.

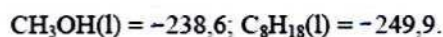
## PAU/SEPTIEMBRE-2002

### BLOQUE 2

El empleo de metanol como combustible alternativo a los hidrocarburos puede resultar interesante por razones de coste económico. Sin embargo, se deben tener en cuenta también factores termodinámicos.

- (a) Calcular los calores de combustión, en kJ/mol, del metanol y del octano (En ambos casos el agua formada está en estado líquido). (1,5 puntos)

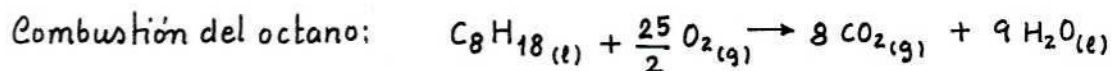
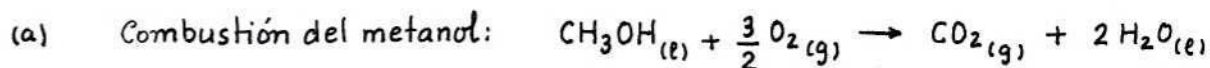
Entalpías de formación,  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol):  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$ ;



- (b) Razonar qué combustible de los anteriores resulta más interesante si el coste de producción de cada litro de metanol es aproximadamente la mitad que el del octano. (1 punto)

Densidades ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): metanol = 0,80; octano = 0,70

Masas molares ( $\text{g}/\text{mol}$ ): metanol = 32; octano = 114



$$\Delta H_{\text{C}_{\text{MET}}} = \Delta H_f(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}) =$$

$$= (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 2(-285,2 \text{ kJ/mol}) - (-238,6 \text{ kJ/mol}) = -725,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{C}_{\text{OCT}}} = 8 \Delta H_f(\text{CO}_2) + 9 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta H_f(\text{C}_8\text{H}_{18(\text{l})}) =$$

$$= 8(-393,5 \text{ kJ/mol}) + 9(-285,8 \text{ kJ/mol}) - (-249,9 \text{ kJ/mol}) = -5470,3 \text{ kJ/mol}$$

- (b) Tomaremos como base de cálculo la producción de 1000 kJ de energía

Consideraremos que 1 L de octano cuesta 1 unidad monetaria y, en consecuencia, 1 L de metanol cuesta 0,5 unidades monetarias

$$\begin{aligned} \$_{\text{metanol}} &= (1000 \text{ kJ}) \times \frac{1 \text{ mol}}{725,3 \text{ kJ}} \times \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{0,80 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{0,5 \text{ um}}{1 \text{ L}} \\ &= 0,0276 \text{ um.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \$_{\text{OCTANO}} &= (1000 \text{ kJ}) \times \frac{1 \text{ mol}}{5470,3 \text{ kJ}} \times \frac{114 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{0,70 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ um}}{1 \text{ L}} \\ &= 0,0298 \text{ um} \end{aligned}$$

Resulta ligeramente más barato el metanol



**Bloque 2**

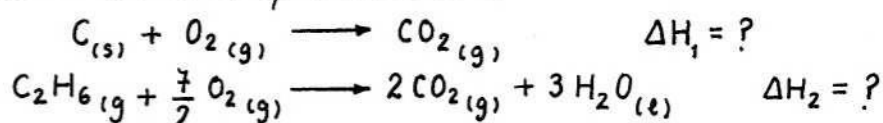
Utilizando los datos siguientes:

Sustancia	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (l)
ΔH <sub>f</sub> (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-84,7	-394,0	-286,0

- A) Calcular las entalpías de combustión del carbón, C(s), y del etano, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g). (1,25 puntos)  
 B) A partir de los resultados del apartado anterior, calcular qué combustible posee mayor entalpía específica (entalpía de combustión por kg de combustible). (0,50 puntos)  
 C) El dióxido de carbono generado en las combustiones contribuye a la contaminación atmosférica. ¿Cuál es el efecto de esta contaminación? Indicar otros tres gases que sean también responsables de este tipo de contaminación. (0,75 puntos)

Datos: Masas atómicas (u): C = 12,0; H = 1,0.

a) Las reacciones de combustión ajustadas son:



Puesto que los datos del enunciado hacen referencia a entalpías de formación, podemos utilizar la expresión obtenida al aplicar la ley de Hess:

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{productos}) - \sum \Delta H_f(\text{reactivos})$$

Sustituyendo datos y teniendo en cuenta que, por definición, ΔH<sub>f</sub>(C) y ΔH<sub>f</sub>(O<sub>2</sub>) son cero, quedará:

$$\Delta H_1 = [(1 \text{ mol})(-394 \text{ kJ/mol})] - [0] = -394 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= [(2 \text{ mol})(-394 \text{ kJ/mol}) + (3 \text{ mol})(-286 \text{ kJ/mol})] \\ &\quad - [(1 \text{ mol})(-84,7 \text{ kJ/mol})] = -1561,3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

b) Teniendo en cuenta que las masas molares de C y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> son 12 y 30 g/mol, respectivamente, las entalpías de reacción o entalpías de combustión serán:

$$\Delta H_1 = \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} = -32833 \text{ kJ/Kg}$$

$$\Delta H_2 = \frac{-1561,3 \text{ kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{30 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} = -52043 \text{ kJ/Kg}$$

Por tanto, tiene mayor entalpía específica el etano

c) La excesiva emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera contribuye al llamado efecto invernadero anómalo, que provoca un aumento en la temperatura de la Tierra. Este puede producir, entre otros efectos, que las grandes masas de hielo situadas en los polos se derritan y aumente el nivel del mar, causando efectos devastadores sobre las poblaciones costeras. Otros gases responsables del efecto invernadero son: el metano (CH<sub>4</sub>), el vapor de agua, el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y los clorofluorocarbonos (CFCs).

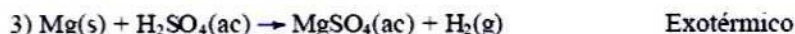
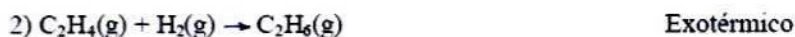
## PAU/SEPTIEMBRE-2003

### Bloque 2

Las entalpías de formación del  $C_2H_2(g)$ ,  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$  son 224,0, -394,0 y -286,0 kJ/mol respectivamente.

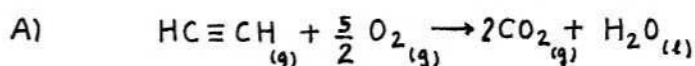
A) Escribir la ecuación química correspondiente a la combustión completa del acetileno ( $C_2H_2$ ) y determinar el calor producido cuando se quema 1 kg de acetileno. (1,00 puntos)

B) Considerando los siguientes procesos químicos:



i) Justificar el signo que debe corresponder a la variación de entropía para cada uno de estos procesos. (0,75 puntos)

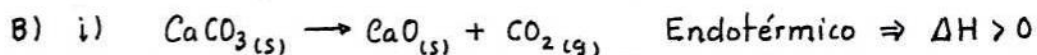
ii) Explicar, razonadamente, si cada una estas reacciones será siempre espontánea, si no lo será nunca, o si su espontaneidad depende de la temperatura y, en este último caso, cómo es esa dependencia. (0,75 puntos)



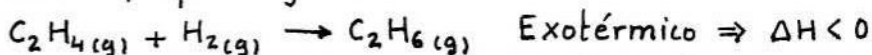
$$\Delta H_c = 2 \Delta H_f(CO_{2(g)}) + \Delta H_f(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f(C_2H_{2(g)})$$

$$= 2(-394 \text{ kJ/mol}) + (-286 \text{ kJ/mol}) - (224 \text{ kJ/mol}) = -1298 \text{ kJ/mol}$$

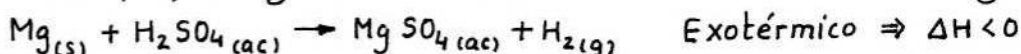
$$Q = (1000 \text{ g } C_2H_2) \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_2}{26 \text{ g } C_2H_2} \times \frac{1298 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_2} = 49923 \text{ kJ}$$



$\Delta S > 0$  porque hay un aumento del número de moles en estado gaseoso.



$\Delta S < 0$  porque hay disminución del número de moles en estado gaseoso.



$\Delta S > 0$  porque hay un aumento del número de moles en estado gaseoso.

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

Una reacción es espontánea si  $\Delta G < 0$

Reacción	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
1	$> 0$	$> 0$	$< 0$ por encima de cierta temperatura
2	$< 0$	$< 0$	$> 0$ por encima de cierta temperatura
3	$< 0$	$> 0$	$< 0$ siempre.

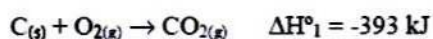
1 Será espontánea sólo por encima de  $T = \Delta H / \Delta S$

2 Será espontánea sólo por debajo de  $T = \Delta H / \Delta S$

3 Será espontánea siempre.

**Bloque 2**

A) Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:



¿Qué cantidad de energía se produce en la combustión completa de 56 g de CO(g)? (1,00 puntos)

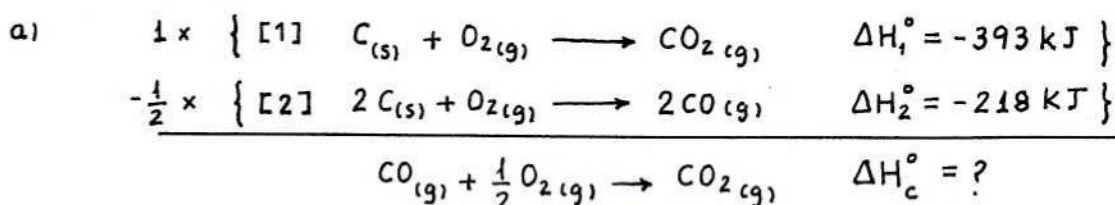
B) La velocidad de una reacción  $A + B \rightarrow C$  se duplica cuando también lo hace la concentración del reactivo A, mientras que se cuadruplica cuando la concentración del otro reactivo B se hace el doble.

i) ¿Cuál es la ecuación cinética de velocidad de dicha reacción?

ii) Indicar una razón por la cual la temperatura aumenta la velocidad de esta reacción (1,00 puntos)

C) El agua oxigenada es relativamente estable, pero se descompone rápidamente si se le añade una pizca de dióxido de manganeso. Explicar cómo actúa el dióxido de manganeso en la cinética de descomposición del agua oxigenada (0,50 puntos)

Datos: Masas atómicas (u): C = 12,0; O = 16,0.



Aplicando la ley de Hess a las ecuaciones termoquímicas dadas:

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_1^\circ - \frac{\Delta H_2^\circ}{2} = (-393 \text{ kJ}) - \frac{(-218 \text{ kJ})}{2} = -284 \text{ kJ} \quad (\text{exotérmica})$$

$$Q = (56 \text{ g CO}) \times \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} \times \frac{284 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 568 \text{ kJ} \quad (\text{energía producida})$$

b) Para la reacción:  $A + B \rightarrow C$

la ecuación cinética toma la forma:  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

Si la velocidad de reacción se duplica cuando lo hace [A] es que  $\alpha$  vale 1.

Por otro lado, al duplicarse [B] la velocidad se hace cuatro veces mayor, luego es  $\beta = 2$ . Por tanto, la ecuación cinética es:

$$v = k[A] \cdot [B]^2$$

Mediante la teoría de colisiones, podemos decir que al aumentar la temperatura, se incrementará el número de moléculas activadas, es decir, con energía suficiente para romper los enlaces en las especies reactivas. Este hecho se traduce en un aumento de la velocidad de la reacción.

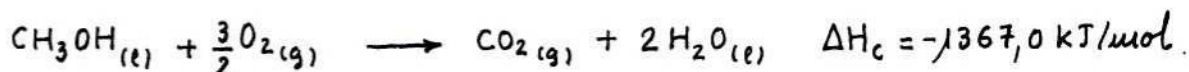
c) El dióxido de manganeso,  $MnO_2$ , actúa como catalizador, es decir, disminuyendo el valor de la energía de activación. Por tanto, la velocidad de reacción aumentará.

## PAU/SEPTIEMBRE-2004

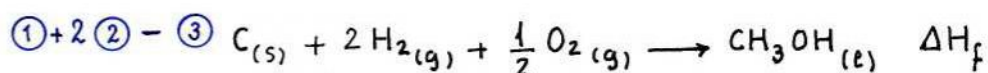
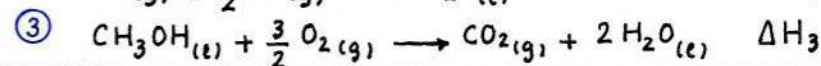
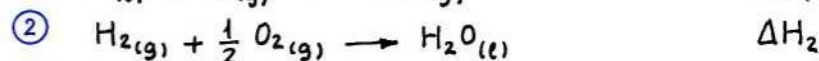
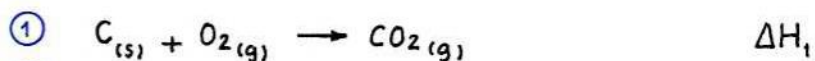
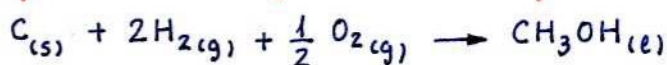
### Bloque 2

Las entalpías de combustión estándar del  $C_{(s)}$ ,  $H_{2(g)}$  y  $CH_3OH_{(l)}$  son  $-393,5$ ,  $-285,8$  y  $-1367,0$  kJ/mol, respectivamente.

- A) Escribir las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los procesos de combustión estándar del  $C_{(s)}$ ,  $H_{2(g)}$  y  $CH_3OH_{(l)}$ . (0,75 puntos)
- B) Determinar la entalpía estándar de formación del etanol (1,00 puntos)
- C) Además de la entalpía estándar, ¿qué otro dato se necesita para decidir la espontaneidad del proceso de formación del etanol? Razonar qué signo, positivo o negativo, tendrá este dato; y determinar si la formación del etanol será o no un proceso espontáneo. (0,75 puntos)



- B) *Se supone que, como de costumbre, hay un error tipográfico en el enunciado, y lo que se pide es la entalpía estándar de formación del metanol:*



$$\Delta H_f = \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 - \Delta H_3 = (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 2(-285,8 \text{ kJ/mol}) - (-1367,0 \text{ kJ/mol}) = 401,9 \text{ kJ/mol}$$

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

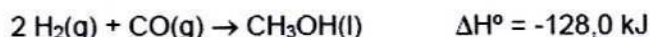
Se necesita conocer  $\Delta S$

De todas formas, se puede predecir que  $\Delta S < 0$  porque hay una disminución del número de moles en estado gaseoso.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} \Delta G > 0 \Rightarrow \text{Reacción no espontánea.}$$

**BLOQUE 5**

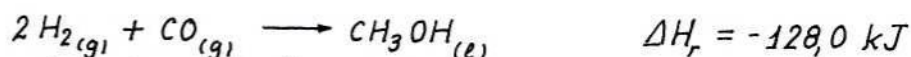
El metanol se puede obtener industrialmente a partir de la reacción:



A) Si la entalpía de formación del monóxido de carbono es  $-110,5 \text{ kJ/mol}$ , calcular la entalpía molar de formación del metanol líquido. (1,25 puntos)

B) Si la entalpía de vaporización del metanol es  $35,2 \text{ kJ/mol}$ , calcular la entalpía de formación del metanol en estado de vapor. (1,25 puntos)

a) La reacción de obtención es:



Por aplicación de la ley de Hess:

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

Por definición,  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2) = 0$ :

→ porque hay 1 mol de cada sustancia

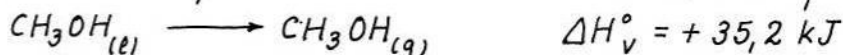
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}) - \Delta H_f^\circ (\text{CO}_{(\text{g})})$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}) = \Delta H_r^\circ + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_{(\text{g})}) =$$

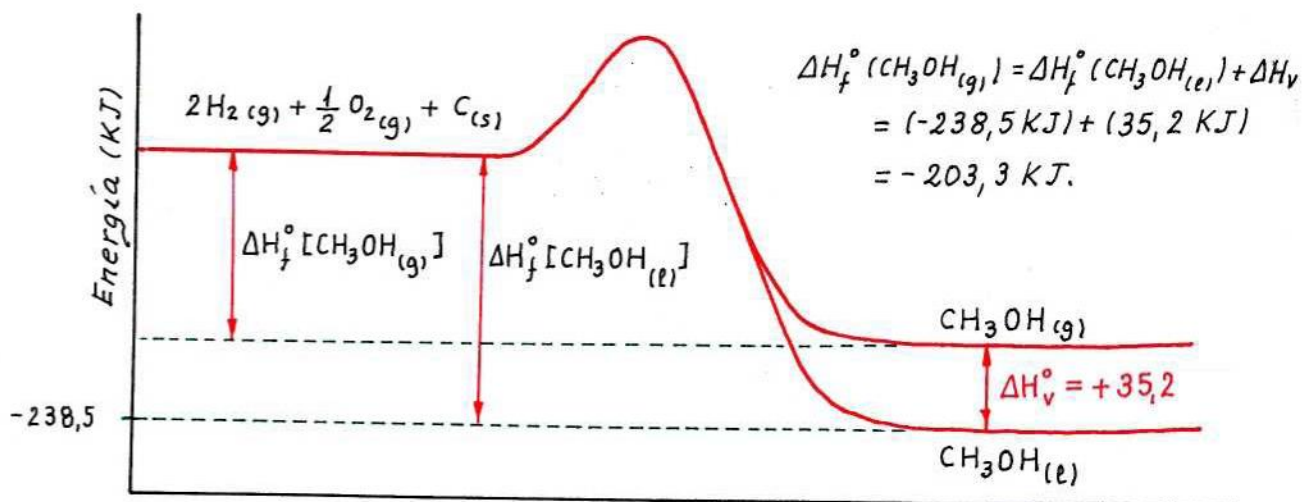
$$= (-128,0 \text{ kJ}) + (-110,5 \text{ kJ}) = -238,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}) = -238,5 \text{ kJ/mol}$$

b) El proceso de vaporización del metanol viene dado por:



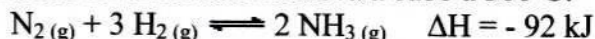
Este dato indica que el contenido energético del metanol en estado de vapor es  $35,2 \text{ kJ}$  mayor que cuando está en estado líquido. Si representamos en un diagrama de energías el proceso de formación del metanol líquido a partir de sus elementos en estado estándar, y el proceso de vaporización, obtenemos:



De la gráfica observamos que:  $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}] = -203,3 \text{ kJ/mol}$

Bloque 5

El proceso Haber para la síntesis del amoníaco se lleva a cabo a 500°C:



- ¿Qué cantidad de energía se desprenderá en la obtención de 100 g de amoníaco si la reacción se realiza a volumen constante? (1 punto)
- Predecir justificadamente el signo de la variación de entropía de dicha reacción. (0,5 puntos).
- Justificar por qué la disminución de la temperatura favorece la espontaneidad de dicho proceso. (1 punto).

DATOS:  $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; Masa molar del  $\text{NH}_3$  0 17,03 g mol<sup>-1</sup>.

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \left. \begin{array}{l} Q_p = \Delta H \\ Q_v = \Delta U \end{array} \right\} \Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \Rightarrow Q_p = Q_v + (\Delta n)RT \\ & \therefore Q_v = Q_p - (\Delta n)(RT) = (-92 \text{ kJ}) - [(2-4) \text{ mol}](8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol})(773 \text{ K}) \\ & \Rightarrow Q_v = -79,15 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Calor desprendido (a volumen constante):

$$Q = (100 \text{ g NH}_3) \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,03 \text{ g NH}_3} \times \frac{79,15 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NH}_3} = 232,39 \text{ kJ}$$

- $\Delta S < 0$  porque hay una disminución en el número de moles en estado gaseoso ("disminución del desorden").
- El descenso de la temperatura, según el Principio de Le Châtelier, ocasiona un desplazamiento en el sentido de la reacción exotérmica, en este caso ( $\Delta H < 0$ ) hacia la derecha.

Teniendo en cuenta la ecuación de Van't Hoff

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

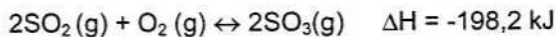
$$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ T_2 < T_1 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0 \Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} > 0 \Rightarrow K_2 > K_1$$

$$\text{En consecuencia, siendo } K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_3]_2 > [\text{NH}_3]_1 \\ [\text{N}_2]_2 < [\text{N}_2]_1 \\ [\text{H}_2]_2 < [\text{H}_2]_1 \end{array} \right.$$

Es decir, el sistema se desplaza hacia la derecha.

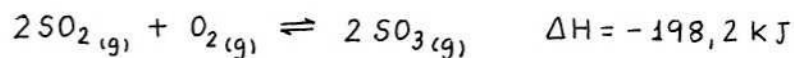
**BLOQUE 5**

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



- A) ¿Qué cantidad de energía se desprendería en la oxidación de 74,6 g de dióxido de azufre si la reacción se realiza a volumen constante? (1 punto)
- B) Predecir justificadamente el signo de la variación de entropía de dicha reacción. (0,5 puntos)
- C) Justificar por qué la disminución de la temperatura favorece la espontaneidad de dicho proceso. (1 punto)

Datos:  $R = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; masa molar del  $\text{SO}_2 = 64,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



a) 
$$\left. \begin{aligned} Q_p &= \Delta H \\ Q_v &= \Delta U \end{aligned} \right\} \Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \Rightarrow Q_p = Q_v + (\Delta n)RT$$

$$Q_v = Q_p - (\Delta n)RT = (-198,2 \text{ kJ}) - (-1 \text{ mol})(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K})(673 \text{ K})$$

$$\therefore Q_v = -192,6 \text{ kJ}$$

Calor desprendido (a volumen constante):

$$Q = (74,6 \text{ g SO}_2) \cdot \frac{(1 \text{ mol SO}_2)}{(64 \text{ g SO}_2)} \cdot \frac{(192,6 \text{ kJ})}{(2 \text{ mol SO}_2)} = 112,25 \text{ kJ} \quad (26,83 \text{ kcal})$$

- b)  $\Delta S < 0$  porque hay una disminución en el número de moles en estado gaseoso ("disminución del desorden").
- c) El descenso de la temperatura, según el Principio de Le Châtelier, ocasiona un desplazamiento en el sentido de la reacción exotérmica, en este caso ( $\Delta H < 0$ ) hacia la derecha.

Teniendo en cuenta la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H < 0 \\ T_2 < T_1 \end{aligned} \right\} \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0 \Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} > 0 \Rightarrow K_2 > K_1$$

$$\text{En consecuencia, siendo } K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} \Rightarrow \begin{cases} [\text{SO}_3]_2 > [\text{SO}_3]_1 \\ [\text{SO}_2]_2 < [\text{SO}_2]_1 \\ [\text{O}_2]_2 < [\text{O}_2]_1 \end{cases}$$

Es decir, el sistema se desplaza hacia la derecha.

.../...

O bien:

De acuerdo con la ecuación de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Dado que  $\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\}$  el término entálpico es el que debe favorecer la espontaneidad ( $\Delta G < 0$ )

Por lo que se requiere que la temperatura sea lo suficientemente baja como para que la contribución negativa de  $\Delta H$  domine sobre la contribución positiva del término  $T\Delta S$ .