

## TEMA 4. FICHA1. TERMOQUÍMICA

### Primer principio. Calor a presión y volumen constante.

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

### Calor de formación y de reacción.

- 8.- Durante la combustión de 1 mol de átomos de azufre en condiciones estándar se desprenden 296,8 kJ y durante la combustión de 1 mol de sulfuro de hidrógeno 560 kJ. Con estos datos determina la variación de entalpía que se produce en el proceso:  $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{S} (\text{s})$ .
- 9.- Dadas las entalpías estándar de formación:  $\Delta H_f^\circ [\text{CO} (\text{g})] = -110,5 \text{ kJ}$ ;  $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] = -393,5 \text{ kJ}$ . Hallar la entalpía de la siguiente reacción:  $\text{CO} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$
- 10.- Calcula el calor de formación a presión constante del  $\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{l})$  (ácido acético) si conoces que los calores de combustión del  $\text{C} (\text{s})$ ,  $\text{H}_2 (\text{g})$  y  $\text{CH}_3\text{-COOH} (\text{l})$  son respectivamente  $-393,13$ ,  $-285,9$  y  $-870,7 \text{ kJ/mol}$ .
- 11.- Calcula el calor de formación del ácido metanoico ( $\text{HCOOH}$ ), a partir de los siguientes calores de reacción:  
 $\text{C} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO} (\text{g}); \Delta H = -110,4 \text{ kJ}$   
 $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}); \Delta H = -285,5 \text{ kJ}$   
 $\text{CO} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}); \Delta H = -283,0 \text{ kJ}$   
 $\text{HCOOH} (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g}); \Delta H = -259,6 \text{ kJ}$

- 12.- Calcula el calor de formación a presión constante del metano (g) ( $\text{CH}_4$ ) a partir de los calores de combustión del C (s),  $\text{H}_2$  (g) y  $\text{CH}_4$  (g) cuyos valores son respectivamente -393,5, -285,9 y -890,4 kJ/mol.
- 13.- Para la fabricación industrial de ácido nítrico, la reacción de partida es la oxidación del amoníaco:  $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 4 \text{NO} (\text{g})$ . Calcular  $\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}}$ . Datos:  $\Delta H^{\circ}_f$  (kJ/mol):  $\text{NH}_3$ : -46,2;  $\text{H}_2\text{O}$ : -241,8;  $\text{NO}$ : +90,4
- 14.- En una fábrica de cemento es necesario aportar al horno 3300 kJ por cada kilogramo de producto. La energía se obtiene por combustión de gas natural (que se considerará metano puro) con aire. Se pide: a) Formule y ajuste la reacción de combustión del gas natural. b) Determine el calor de la combustión completa del gas natural c) Calcule, por tonelada de cemento producido, la cantidad necesaria del gas natural expresada en kg. d) ¿Cuántos metros cúbicos de aire medidos a 1atm y 25°C serán necesarios para la combustión completa de la cantidad de gas natural del apartado c) Considere que la combustión del gas natural se realiza en condiciones estándar y que el aire contiene un 21% en volumen de oxígeno.  $\Delta H^{\circ}_f$ : metano: -74,8kJ/mol;  $\text{CO}_2$ : -393,5kJ/mol y  $\text{H}_2\text{O}$ : -285,8kJ/mol  $R = 0,082 \text{ atm l/mol K}$ ; Masas atómicas: C=12, H=1, O=16. (Ejercicio de Selectividad. Madrid Septiembre 1998).
- 15.- a) Formule la reacción de formación del etanol. b) Calcule la entalpía de formación del etanol en condiciones estándar, sabiendo que la entalpía de combustión del etanol es -29,69 kJ/g, la entalpía de formación del dióxido de carbono es -393,34 kJ/mol y la entalpía de formación del agua líquida es -285 kJ/mol c) Interprete el resultado numérico obtenido en cuanto a su signo. Masas atómicas: C=12, H=1, O=16. (Ejercicio de Selectividad. Madrid 1998)
- 16.- Calcule a) El calor de hidratación de la cal viva ( $\text{CaO}$ ). b) El calor desprendido cuando se apaga, añadiendo suficiente cantidad de agua, una tonelada de cal viva. DATOS:  $\Delta H_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f \text{CaO}(\text{s}) = -634,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f \text{Ca}(\text{OH})_2 = -985,6 \text{ kJ/mol}$ . Masas atómicas Ca = 40; O = 16. (Ejercicio de Selectividad. Madrid Septiembre 1997).

## Energía de enlace.

- 17.- Determina la entalpía normal de formación del metano, con lo siguientes datos:  $\Delta H^{\circ}_{\text{sublimación}} [\text{C}(\text{g})] = 716,7 \text{ kJ/mol}$ ;  $E_{\text{enlace}} [\text{H-H}] = 436,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $E_{\text{enlace}} [\text{C-H}] = 415,3 \text{ kJ/mol}$ .
- 18.- Calcula la entalpía de hidrogenación del etileno para formar etano, según la reacción:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$  a partir de los datos de la tabla adjunta.
- | Energías medias de enlace (kJ/mol) |         |        |         |
|------------------------------------|---------|--------|---------|
| Enlace                             | Energía | Enlace | Energía |
| H-H                                | 436     | C=C    | 610     |
| C-H                                | 415     | C=N    | 615     |
| C-C                                | 347     | C-N    | 285     |
| C-O                                | 352     | O=O    | 494     |
- 19.- A partir de las energías de enlace ( $E_e$ ) ( $\text{C-H}$ ) = 415,3 kJ/mol; ( $\text{Cl-Cl}$ ) = 243,8 kJ/mol; ( $\text{C-Cl}$ ) = 327,8 kJ/mol; y ( $\text{Cl-H}$ ) = 432,4 kJ/mol, determinar la entalpía normal de reacción del proceso:  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

## Entropía y energía libre.

- 20.- Determina la variación de entalpía y de entropía para la combustión del etanol. Datos:  $\Delta H_f^0$  (kJ/mol): etanol(l) = -277,7;  $\text{CO}_2$ (g) = -393,5;  $\text{H}_2\text{O}$ (l) = -285,8;  $S^0$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ): etanol = 160,7 ;  $\text{CO}_2$  (g) = 213,6;  $\text{O}_2$ (g) = 205;  $\text{H}_2\text{O}$ (l) = 69,9.
- 21.- Indica si la reacción de combustión del acetileno es espontánea a 25 °C. Datos:  $\Delta G_f^0$  [ $\text{C}_2\text{H}_2$ (g)] = 209,9 kJ/mol;  $\Delta G_f^0$  [ $\text{O}_2$ (g)] = 0 kJ/mol;  $\Delta G_f^0$  [ $\text{CO}_2$ (g)] = -394,4 kJ/mol;  $\Delta G_f^0$  [ $\text{H}_2\text{O}$ (l)] = -237,2 kJ/mol.
- 22.- Determina la variación de entropía en la reacción:  $\text{H}_2$  (g) +  $\frac{1}{2}$   $\text{O}_2$  (g)  $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{O}$  (l). Datos:  $S^0$  [ $\text{H}_2$ (g)] = 130,7 J/molK;  $S^0$  [ $\text{O}_2$ (g)] = 204,8 J/molK;  $S^0$  [ $\text{H}_2\text{O}$ (l)] = 69,8 J/molK.
- 23.- Calcular la temperatura de equilibrio ( $\Delta G^0 = 0$ ) para la reacción:  $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2$  (g) +  $\text{O}_2$  (g): Datos:  $\Delta H_f^0$  (kJ/mol):  $\text{SO}_3$ : -395,8;  $\text{SO}_2$ : -296,4;  $S^0$  ( $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ):  $\text{SO}_3$  (g): 256,2;  $\text{SO}_2$  (g): 248,5;  $\text{O}_2$  (g): 204,8.

## Espontaneidad de las reacciones químicas.

- 24.- Una reacción exotérmica con aumento del desorden (entropía) será: **a)** siempre espontánea; **b)** no espontánea; **c)** espontánea en algunos casos dependiendo de la temperatura. Justifica la respuesta.
- 25.- Razona en qué condiciones son espontáneos los siguientes procesos: **a)**  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ ; **b)**  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ ; **c)**  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ ; **d)**  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ .
- 26.- ¿Todas las reacciones exotérmicas son espontáneas? ¿Puede ser negativa la variación de entropía en una reacción espontánea? ¿Un sistema termodinámico puede tener entropía nula? Razona las respuestas.
- 27.- De las siguientes reacciones, cada una de ellas a 1 atm de presión, decide: **a)** Las que son espontáneas a todas las temperaturas. **b)** Las que son espontáneas a bajas temperaturas y no espontáneas a altas temperaturas. **c)** Las que son espontáneas a altas temperaturas y no espontáneas a bajas temperaturas. (Cuestión Selectividad Madrid, Septiembre 1997)

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

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

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

	$\Delta H_f^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
$\text{CO}_2$ (g)	-393,5	213,6
$\text{CO}$ (g)	-110,5	197,9
$\text{O}_2$ (g)		205,0

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

	$\Delta H_f^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
NO(g)	90,25	86,57
NO <sub>2</sub> (g)	33,18	51,30

las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas: **a)** La formación de NO a partir de nitrógeno y oxígeno en condiciones estándar, es un proceso endotérmico. **b)** El NO es una sustancia más estable que el NO<sub>2</sub>. **c)** La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO<sub>2</sub> es exotérmica. **d)** La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO<sub>2</sub> es espontánea. (Cuestión Selectividad Madrid Septiembre 1999).

## Ciclo de Born-Haber

- 4.- Indica el ciclo de Born y Haber para el cálculo de la energía reticular de la fluorita (fluoruro de calcio). ☒
- 5.- a) Diseña un ciclo de Born-Haber para el cloruro de magnesio; b) Define al menos cuatro de los siguientes conceptos: energía de ionización, energía de disociación, afinidad electrónica, energía reticular, calor de formación y calor de sublimación. ☒
- 6.- Sabiendo que el potasio es sólido y el  $\text{Br}_2$  es líquido en condiciones estándar, calcula la energía reticular del bromuro de potasio. **Datos:**  $\Delta H_f(\text{KBr}) = -391,8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{sublim.}}(\text{K}) = 81,26 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{vaporización}}(\text{Br}_2) = 30,7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{dis.}}(\text{Br}_2) = 193,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_{\text{ioniz.}}(\text{K}) = 418,4 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_A(\text{Br}) = -321,9 \text{ kJ/mol}$ . ☒
- 7.- Calcular la energía reticular del fluoruro de litio conociendo los siguientes datos: calor de formación del fluoruro de litio =  $-594,1 \text{ kJ/mol}$ ; calor de sublimación del litio =  $155,2 \text{ kJ/mol}$ ; calor de disociación del flúor  $150,6 \text{ kJ/mol}$ ; energía de ionización del litio =  $520 \text{ kJ/mol}$ ; afinidad electrónica del flúor  $-333 \text{ kJ/mol}$ . Escribe todas las reacciones del ciclo de Born y Haber. ☒

## SOLUCIONES (Termoquímica)

1.-

a)  $\Delta U = Q + W$

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

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

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

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

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

$Q_P = \Delta H$

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

2.-

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

b) Si  $V$  es constante el trabajo será nulo.

3.-

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

b) Falso.

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

d) Verdadero.

4.-

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

5.-

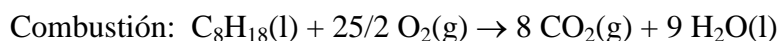
$\Delta U = Q + W = -120 \text{ kJ} + (-50 \text{ kJ}) = -170 \text{ kJ}$

6.-

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

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

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



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

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

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

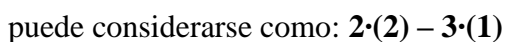
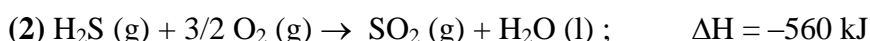
7.-

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

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

"

8.-



por lo que:

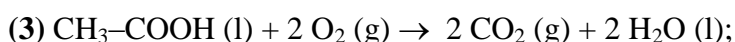
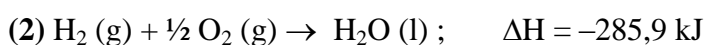
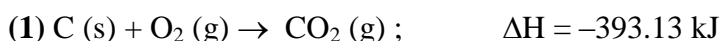
$$\Delta H = 2 \cdot (-560 \text{ kJ}) - 3 \cdot (-296,9 \text{ kJ}) = -229,3 \text{ kJ}$$

9.-

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

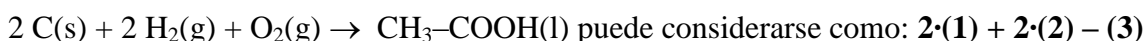
$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ} - (-110,5 \text{ kJ}) = -283 \text{ kJ}$$

10.-



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

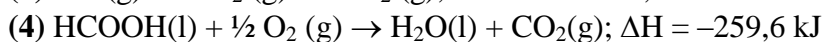
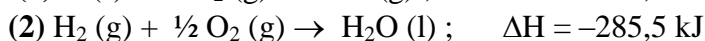
La reacción de formación:



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

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

11.-

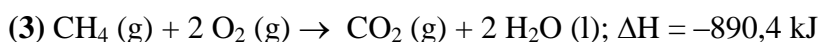
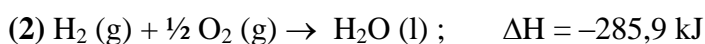
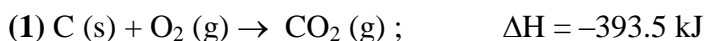


La reacción de formación:  $C(s) + H_2(g) + O_2(g) \rightarrow HCOOH(l)$  puede considerarse como:  $(1) + (2) + (3) - (4)$

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

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

12.-



La reacción de formación:  $C(s) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$

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

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

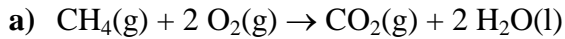
$$\Delta H_f = -74,9 \text{ kJ/mol}$$

13.-

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

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

14.-



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

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

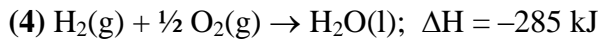
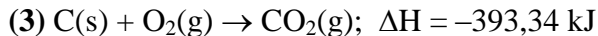
c) 
$$\frac{3300 \text{ kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{\text{ton}} \cdot \frac{\text{mol}}{890,3 \text{ kJ}} \cdot \frac{0,016 \text{ kg}}{\text{mol}} = 59,3 \text{ kg}$$

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

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

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

15.-

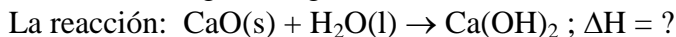
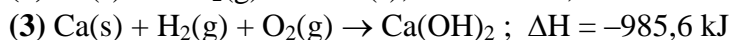
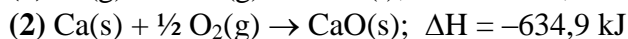
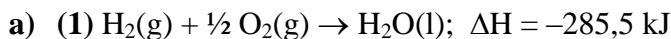


$$(1) = 2 \cdot (3) + 3 \cdot (4) - (2)$$

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

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

16.-



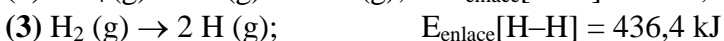
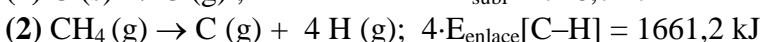
puede expresarse como: (3) - (2) - (1)

$$\Delta H = -985,6 \text{ kJ} - (-634,9 \text{ kJ}) - (-285,5 \text{ kJ}) = -65,2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{hidratación}} = -65,2 \text{ kJ/mol}$$

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

17.-



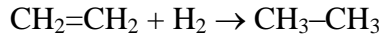


La reacción de formación:  $C(s) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$   
 puede considerarse como: **(1) – (2) + 2·(3)**

$$\Delta H_f = 716,7 \text{ kJ} - 1661,2 \text{ kJ} + 2 \cdot (436,4 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_f = -71,7 \text{ kJ/mol}$$

18.-

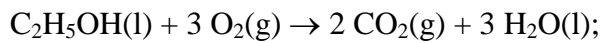


$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum E_c(\text{enl. rotos}) - \sum E_c(\text{enl. formados}) = \\ &= 1 \cdot E_c(C=C) + 1 \cdot E_c(H-H) - 1 \cdot E_c(C-C) - 2 \cdot E_c(C-H) = \\ &= 610 \text{ kJ} + 436 \text{ kJ} - 347 \text{ kJ} - 2 \cdot 415 \text{ kJ} = \mathbf{-131 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

19.-

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

20.-



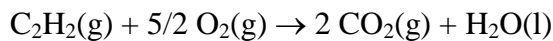
$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum n_p \cdot \Delta H_f(\text{prod}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f(\text{react}) = \\ &= 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-277,7 \text{ kJ}) = -1366,7 \text{ kJ}; \end{aligned}$$

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

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

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

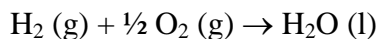
21.-



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

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

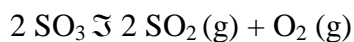
22.-



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

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

23.-



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

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

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

24.-

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

25.-

- a) Sólo será espontánea ( $\Delta G < 0$ ) a “ $T$ ” altas para que el término “ $-T \cdot \Delta S$ ” sea negativo y con un valor absoluto mayor que el de “ $\Delta H$ ”.
- b) No será espontánea nunca pues ambos términos son positivos.
- c) Será siempre espontánea, pues ambos términos serán siempre negativos.
- d) Sólo será espontánea a “ $T$ ” bajas para que el término “ $-T \cdot \Delta S$ ” sea positivo y con un valor absoluto menor que el de “ $\Delta H$ ”.

26.-

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

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

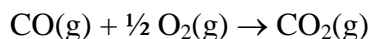
27.-

- a) Sólo la reacción (3) es espontánea a todas las temperaturas pues tanto “ $\Delta H$ ” como “ $-T \cdot \Delta S$ ” son negativos, y por tanto,  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  es también negativo.
- b) La reacción (2) es espontánea a “ $T$ ” bajas, siempre que  $|\Delta H| > |-T \cdot \Delta S|$  con lo que  $\Delta G < 0$ .
- c) La reacción (1) es espontánea a “ $T$ ” altas, siempre que  $|-T \cdot \Delta S|$  sea mayor que  $|\Delta H|$  con lo que  $\Delta G < 0$ .

28.-

- a) En todos los casos  $\Delta G < 0$
- b) Sería necesario conocer la entropía de reactivos y productos, de manera que si  $\Delta S = \sum n_p \cdot S_{\text{productos}} - \sum n_r \cdot S_{\text{reactivos}} > 0$  significaría que aumentaría el grado de desorden. Para conocer qué reacción va más rápida necesitaríamos conocer la constante de velocidad de cada reacción que depende de la energía de activación y de la temperatura, así como de la ecuación de velocidad (órdenes de reacción) y las concentraciones de los reactivos que aparezcan en dicha ecuación de velocidad. (*Esta última pregunta corresponde a la unidad 2: Cinética Química*).

29.-



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

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

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

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

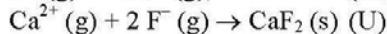
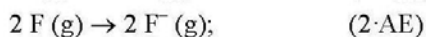
30.-

- a) **VERDADERO**, ya que  $\Delta H_f^0 = 90,25 \text{ kJ/mol} > 0$
- b) **FALSO**, pues la reacción  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  tiene  $\Delta G = 51,30 \text{ kJ} - 86,57 \text{ kJ} < 0$ , y por tanto el NO reacciona espontáneamente con el oxígeno del aire para dar  $\text{NO}_2$ , lo que significa que este último es más estable.
- c) **VERDADERO**, ya que  $\Delta H = 33,18 \text{ kJ} - 90,25 \text{ kJ} < 0$ .
- d) **VERDADERO**, pues la reacción  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  tiene  $\Delta G = 51,30 \text{ kJ} - 86,57 \text{ kJ} < 0$ , y por tanto el No reacciona espontáneamente con el oxígeno para dar  $\text{NO}_2$ .

## 4.- ☒

Reacción global:  $\text{Ca (s)} + \text{F}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CaF}_2 \text{ (s)}$ ; ( $\Delta H_f$ )

que puede considerarse suma de las siguientes reacciones:

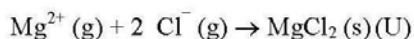
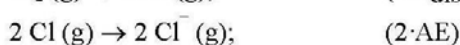


Con lo que:  $U = \Delta H_f - \Delta H_{\text{subl}}(\text{Ca}) - \Delta H_{\text{dis}}(\text{F}_2) - 2 \cdot \text{AE}(\text{F}) - (\text{EI}_1 + \text{EI}_2)(\text{Ca})$

## 5.- ☒

a) Reacción global:  $\text{Mg (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{MgCl}_2 \text{ (s)}$ ; ( $\Delta H_f$ )

que puede considerarse suma de las siguientes reacciones:



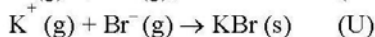
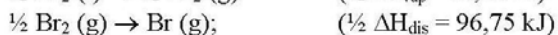
Con lo que:

$U = \Delta H_f - \Delta H_{\text{subl}}(\text{Mg}) - \Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2) - 2 \cdot \text{AE}(\text{Cl}) - (\text{EI}_1 + \text{EI}_2)(\text{Mg})$

b) Ver Teoría.

## 6.- ☒

Reacción global:  $\text{K (s)} + \frac{1}{2} \text{ Br}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{KBr (s)}$ ; ( $\Delta H_f = -391,8 \text{ kJ}$ ) que puede considerarse suma de las siguientes reacciones:



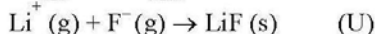
$U = \Delta H_f - \Delta H_{\text{subl}}(\text{K}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}(\text{Br}_2) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}}(\text{Br}_2) - \text{AE}(\text{Br}) - \text{EI}(\text{K}) =$   
 $(-391,8 - 81,26 - 15,35 - 96,75 + 321,9 - 418,4) \text{ kJ};$

**U = -681,9 kJ**

## 7.- ☒

Reacción global:  $\text{Li (s)} + \frac{1}{2} \text{ F}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{LiF (s)}$ ; ( $\Delta H_f = -594,1 \text{ kJ}$ )

que puede considerarse suma de las siguientes reacciones:



$U = \Delta H_f - \Delta H_{\text{subl}}(\text{Li}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}}(\text{F}_2) - \text{AE}(\text{F}) - \text{EI}(\text{Li}) = (-594,1 - 155,2 - 75,3 + 333 - 520) \text{ kJ} =$   
**-1012 kJ**