

EJERCICIOS SELECTIVIDAD TEMA 3: TERMOQUÍMICA (SOLUCIONES)

SEPTIEMBRE 2015

Explica razonadamente las siguientes cuestiones:

- a) [1 PUNTO] Cómo variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción en la que $\Delta H_0 < 0$ y $\Delta S_0 < 0$, siendo estas dos magnitudes constantes con la temperatura.

Teniendo en cuenta que el criterio de espontaneidad de una reacción química es que: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ (diminución de la energía libre de Gibbs), las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) en las que $\Delta S < 0$, **son espontáneas por debajo de una determinada temperatura**, cumpliéndose que $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$.

- b) [1 PUNTO] La entalpía de formación del $H_2O(l)$ a 298 K es $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sin embargo, cuando se mezclan a 298 K el hidrógeno y el oxígeno, no se observa reacción apreciable.

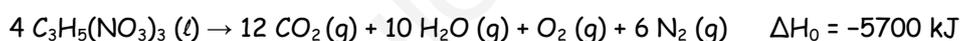
La formación de agua líquida a partir de hidrógeno y oxígeno gaseosos, transcurre con disminución de entropía, ya que se produce un cambio de estado de gas a líquido, lo que supone una disminución del desorden.

Sabemos que la entalpía de reacción es negativa (reacción exotérmica), por lo que de acuerdo al apartado a) esta reacción es espontánea por debajo de una determinada temperatura. Como no sabemos cuantitativamente la variación de entropía, no podemos calcular si a esta temperatura la reacción es espontánea o no, el hecho de que no se observe reacción puede ser un indicio de que la reacción no es espontánea en estas condiciones.

También podría suceder que la reacción en estas condiciones sea espontánea, pero su cinética sea muy lenta por lo que no se aprecia reacción.

SEPTIEMBRE 2015

La nitroglicerina, $C_3H_5(NO_3)_3$, se descompone según la ecuación termoquímica:



DATOS: $\Delta H_f^\circ(CO_2)(g) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O)(g) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
Masas atómicas: C = 12; H = 1; N = 14; O = 16.

- a) [1 PUNTO] Calcula la entalpía de formación estándar de la nitroglicerina.



$$\Delta H_R^0 = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^0)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^0)_r$$

$$\Delta H_R^0 = 12 \cdot (\Delta H_f^0)_{CO_2(g)} + 10 \cdot (\Delta H_f^0)_{H_2O(g)} + (\Delta H_f^0)_{O_2(g)} + 6 \cdot (\Delta H_f^0)_{N_2(g)} - 4 \cdot (\Delta H_f^0)_{C_3H_5(NO_3)_3(l)}$$
$$-5700 = 12 \cdot (-393,5) + 10 \cdot (-241,8) + 0 + 6 \cdot 0 - 4 \cdot (\Delta H_f^0)_{C_3H_5(NO_3)_3(l)}$$

$$(\Delta H_f^0)_{C_3H_5(NO_3)_3(l)} = -360 \text{ kJ/mol}$$

En la formación de 1 mol de nitroglicerina líquida a partir de sus elementos se desprenden al entorno 360 kJ de energía.

- b) [1 PUNTO] Calcula el calor desprendido cuando se descomponen 100 g de nitroglicerina.

$$\Delta H = \frac{-5700 \text{ kJ}}{4 \text{ mol de } C_3H_5(NO_3)_3} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_3H_5(NO_3)_3}{227 \text{ g de } C_3H_5(NO_3)_3} \cdot 100 \text{ g de } C_3H_5(NO_3)_3 = -627,75 \text{ kJ}$$

JUNIO 2015

- a) [1 punto] Calcula la entalpía de formación estándar del naftaleno, $C_{10}H_8(s)$.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(CO_2)(g) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O)(l) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $\Delta H_c^\circ(C_{10}H_8)(s)$ (Entalpía estándar de combustión) = $-4928,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
Masas atómicas: C = 12; H = 1

Conocemos la entalpía de combustión del naftaleno, por lo que planteamos su reacción de combustión:



$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 10 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} + 4 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{H_2O(l)} - (\Delta H_f^\circ)_{C_{10}H_8(s)} - 12 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{O_2(g)}$$
$$-4928,6 = 10 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8) - (\Delta H_f^\circ)_{C_{10}H_8(s)} - 12 \cdot (0) \Rightarrow (\Delta H_f^\circ)_{C_{10}H_8(s)} = -149,6 \text{ kJ/mol}$$

En la formación de 1 mol de naftaleno sólido se desprenden al entorno 149,6 kJ de energía.

- b) [1 punto] ¿Qué energía se desprende al quemar 100 g de naftaleno en condiciones estándar?

$$\Delta H = -4928,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol de } C_{10}H_8} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_{10}H_8}{128 \text{ g de } C_{10}H_8} \cdot 100 \text{ g de } C_{10}H_8 = -3850,5 \text{ kJ}$$

En la combustión de 100 gramos de naftaleno sólido se liberan al entorno 3850,5 kJ de energía.

JUNIO 2014

Considera la reacción química siguiente: $2 Cl(g) \rightarrow Cl_2(g)$. Contesta razonadamente:

- a) ¿Qué signo tiene la variación de entalpía de dicha reacción?

La reacción se corresponde con la formación de un enlace entre dos átomos de cloro. La formación de un enlace químico supone, siempre, una disminución de la energía del sistema, por lo que **el proceso será exotérmico**.

- b) ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción?

Al producirse una disminución del número de moles gaseoso, el orden del sistema aumenta, por lo que $\Delta S < 0$.

- c) ¿La reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas?

Teniendo en cuenta que el criterio de espontaneidad de una reacción química es que: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ (disminución de la energía libre de Gibbs), las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) en las que $\Delta S < 0$, son espontáneas por debajo de una determinada temperatura, cumpliéndose que $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$

- d) ¿Cuánto vale ΔH de la reacción, si la energía de enlace Cl - Cl es $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?

La energía de enlace, es la energía necesaria para romper un mol de dichos enlaces. Por lo tanto la formación de un mol de dichos enlaces supone la misma energía, pero desprendida, de modo que la entalpía de la reacción propuesta es: $\Delta H_R = -243 \text{ kJ/mol}$

JUNIO 2014

Sabiendo que la temperatura de ebullición de un líquido es la temperatura a la que el líquido puro y el gas puro se encuentran en equilibrio a 1 atm de presión, y la $\Delta G = 0$. Considera el siguiente proceso:
 $\text{Br}_2(\ell) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g})$

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{Br}_2(\text{g})] = 30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{Br}_2(\ell)] = 0$;
 $S^\circ [\text{Br}_2(\text{g})] = 245,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ [\text{Br}_2(\ell)] = 152,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- a) Calcula ΔH° a 25°C . y da una explicación relativa al signo obtenido.

$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = (\Delta H_f^\circ)_{\text{Br}_2(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{Br}_2(\ell)} = 30,91 - 0 = 30,91 \text{ kJ}$$

La vaporización del bromo líquido es un proceso endotérmico, requiriéndose absorber 30,91 kJ de energía por cada mol de bromo líquido.

- b) Calcula ΔS° y relaciónalo con la variación del orden en el proceso.

$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p \cdot (S_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (S_f^\circ)_r = (S_f^\circ)_{\text{Br}_2(\text{g})} - (S_f^\circ)_{\text{Br}_2(\ell)} = 245,4 - 152,2 = 93,2 \text{ J/K}$$

La vaporización del bromo líquido produce un aumento de la entropía del sistema. Este aumento de entropía está ligado a un aumento del "desorden" del sistema, ya que el estado gaseoso es más desordenado que el estado líquido.

- c) Calcula ΔG° e indica si el proceso es espontáneo a dicha temperatura.

Un proceso químico es espontáneo cuando disminuye la energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$

Comprobación de la espontaneidad en condiciones estándar (298 K):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 30,91 - [298 \cdot (93,2 \cdot 10^{-3})] = 3,14 \text{ kJ} > 0 \Rightarrow \text{Reacción no espontánea a 298 K}$$

- d) Determina la temperatura de ebullición del Br_2 , suponiendo que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura

$$\text{Temperatura de ebullición} \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,91}{93,2 \cdot 10^{-3}} = 331,6 \text{ K} = 58,6^\circ\text{C}$$

SEPTIEMBRE 2014

Para la reacción: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$:

DATOS: $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}(\ell)) = -227,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}(\ell)) = -487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\ell)) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- a) Calcula la variación de entalpía de la reacción a 25°C , en condiciones estándar.

$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = (\Delta H_f^\circ)_{\text{CH}_3 - \text{COOH}(\ell)} + (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}(\ell)} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})}$$
$$\Delta H_R = (-487) + (-285,8) - (-227,6) - (0) = -545,2 \text{ kJ}$$

La oxidación de un mol de etanol para producir un mol de ácido acético produce un desprendimiento de energía de 545,2 kJ.

NOTA: En la resolución se ha tenido en cuenta, que por definición, $(\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})} = 0 \text{ kJ}$.

- b) Razona cuál es el signo de la variación de entropía a 25°C , en condiciones estándar.

El signo de ΔS se puede deducir por los cambios de estado que tienen lugar durante la reacción química, teniendo en cuenta que la entropía de las sustancias en estado gaseoso es muy superior a la de las

sustancias en estado líquido, y ésta a su vez es mayor a la de las sustancias en estado sólido. Cualquier variación en el número de moles gaseosos supone una variación de entropía mayor a la de cualquier cambio de estado físico.

En este caso, $\Delta S < 0$, ya que durante la reacción disminuye el número de moles gaseosos.

c) Razona si será la reacción espontánea a cualquier temperatura.

Teniendo en cuenta que el criterio de espontaneidad de una reacción química es que: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) en las que $\Delta S < 0$ son espontáneas por debajo de una determinada temperatura, tal que $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$

d) ¿Cómo determinarías la temperatura teórica a la que la energía de Gibbs es igual a cero?

La condición $\Delta G = 0$, se corresponde con la situación en la que el sistema alcanza el equilibrio químico. La temperatura a la que se alcanza debe cumplir la condición:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Para poder calcular numéricamente el resultado deberíamos conocer cuantitativamente la variación de entropía de la reacción.

JUNIO 2013

Las entalpías de combustión del etano y del eteno son respectivamente, -1410 kJ/mol y -1560 kJ/mol. Determina:

DATOS: Entalpía de formación estándar, $\Delta H^\circ (\text{CO}_2) (\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ (\text{H}_2\text{O}) (\text{l}) = -285,9 \text{ kJ/mol}$.

a) ΔH_f° para el etano y para el eteno.

La entalpía de formación del etano podemos obtenerla a partir de la reacción de combustión:



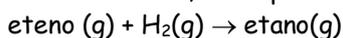
$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 3 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})} - \frac{7}{2} \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})} \\ -1410 &= 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,9) - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})} - \frac{7}{2} \cdot 0 \Rightarrow (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})} = -234,7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La entalpía de formación del eteno podemos obtenerla a partir de la reacción de combustión:



$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} - 3 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})} \\ -1560 &= 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,9) - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} - 3 \cdot 0 \Rightarrow (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} = 201,2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

b) Razona si el proceso de hidrogenación del eteno, es un proceso endotérmico o exotérmico.



$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2(\text{g})} \\ \Delta H_R^\circ &= (-234,7) - (201,2) - 0 = -435,9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Se trata de un proceso exotérmico en el que se desprenden 435,9 kJ de energía por cada mol de eteno que se hidrogena.

c) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 g de cada gas.

$$\text{Etano: } \Delta H = -1410 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{30 \text{ g}} \cdot 50 \text{ g} = -2350 \text{ kJ}$$

$$\text{Eteno: } \Delta H = -1560 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{28 \text{ g}} \cdot 50 \text{ g} = -2785,7 \text{ kJ}$$

SEPTIEMBRE 2013

Para una determinada reacción, a 25 °C, los valores de ΔH° y ΔS° son, respectivamente: 10,5 kJ y 30,0 J/K.

a) Justificar numéricamente si la reacción será espontánea o no.

Un proceso químico es espontáneo cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Si calculamos la variación de energía libre de Gibbs a 25 °C:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 10,5 - (298 \cdot 30 \cdot 10^{-3}) = 1,56 \text{ kJ} > 0 \Rightarrow \text{No espontáneo}$$

b) ¿Es una reacción exotérmica?

No, es una reacción endotérmica, ya que su variación de entalpía es positiva.

c) Supuestas constantes con la temperatura ambas funciones de estado, calcular la temperatura a la que la reacción está en equilibrio.

La reacción está en equilibrio cuando la variación de la energía libre de Gibbs es cero:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{10,5}{30 \cdot 10^{-3}} = 350 \text{ K} = 77 \text{ °C}$$

d) ¿La reacción genera un aumento del desorden?

Cierto, ya que la variación de entropía es positiva y la entropía mide el desorden del sistema.

JUNIO 2012

La hidracina N_2H_4 (l) y la dimetilhidracina $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ (l) son combustibles. Reaccionan espontáneamente con oxígeno obteniéndose en ambos casos H_2O (g) y N_2 (g) y además si se quema $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ también CO_2 (g).

DATOS: Masas atómicas: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16.

Entalpía de formación estándar (ΔH_f°): H_2O (g) = -241,8 (Kj/mol); N_2H_4 (l) = 50,6 (Kj/mol);

CO_2 (g) = -393,5 (Kj/mol); $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ = 42,0 (Kj/mol).

a) Si te piden consejo en la elección de uno de los dos combustibles para realizar señales desde un barco, considerando que la bodega del barco está casi al límite del peso permitido. ¿Cuál de los dos aconsejarías? Expresa los resultados en kJ/g.

Como la limitación es de peso, será preferible aquel combustible que genere más energía por unidad de masa.

Hidracina



Vamos a calcular la variación de entalpía de esta reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r$$

$$\Delta H^\circ = (\Delta H_f^\circ)_{\text{N}_2(\text{g})} + 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})}$$

$$\Delta H^\circ = 0 + 2 \cdot (-241,8) - (50,6) - 0 = -642,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow \Delta H = -534,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} = -16,7 \text{ kJ/g}$$

Dimetilhidracina



Vamos a calcular la variación de entalpía de esta reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r$$

$$\Delta H^\circ = (\Delta H_f^\circ)_{\text{N}_2(\text{g})} + 4 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{l})} - 4 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})}$$

$$\Delta H^\circ = 0 + 4 \cdot (-241,8) + 2 \cdot (-393,5) - (42) - 4 \cdot 0 = -1796,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow \Delta H = -1796,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{60 \text{ g}} = -29,9 \text{ kJ/g}$$

Recomendaría utilizar dimetilhidracina, ya que produce más energía por unidad de masa.

- b) A la vista de los resultados obtenidos, ¿podrías decir si los procesos de reacción con el oxígeno son exotérmicos o endotérmicos? ¿variará la entropía y en qué sentido?

Ambos procesos son exotérmicos, ya que la entalpía de reacción es negativa. En ambos procesos aumenta la entropía, ya que se produce un aumento del número de moles gaseosos, por lo que se produce un aumento del desorden del sistema.

SEPTIEMBRE 2012

Dada la reacción: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$

datos: ΔH_f° (KJ/mol) de $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$, $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ y $\text{O}_2 (\text{g})$ son -187,8; -285,8 y 0 respectivamente
y S° (J/mol.K) de $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$, $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ y $\text{O}_2 (\text{g})$ son 109,6; 70 y 205 respectivamente.

- a) Explica si la descomposición del agua oxigenada es un proceso endotérmico o exotérmico.

Calculando la entalpía de reacción en base a las entalpías estándar de formación, tenemos:

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} + (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})} - 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-285,8) + 0 - 2 \cdot (-187,8) = -196 \text{ kJ}$$

Por lo tanto se trata de un proceso exotérmico

- b) Determina si el proceso es espontáneo en condiciones estándar. ¿Es espontáneo a cualquier temperatura?

Calculamos en primer lugar la variación de entropía de la reacción:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot (S_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (S_f^\circ)_r$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot (S_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} + (S_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})} - 2 \cdot (S_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot (70) + 205 - 2 \cdot (109,6) = 125,8 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} = 125,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$$

Una reacción química es espontánea cuando la variación de la energía libre de Gibbs del proceso es negativa: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$

$$-196 - T \cdot (125,8 \cdot 10^{-3}) < 0 \Rightarrow \text{Esta reacción es espontánea a cualquier temperatura}$$

JUNIO 2011

El óxido de calcio se produce por la descomposición del carbonato de calcio:



DATOS: Masa molar del CaO = 56 g; $\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3) = -1209,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ (\text{CaO}) = -635,1 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393,3 \text{ kJ/mol}$

- a) Determina la cantidad de calor que se necesita emplear para producir 7000 kg de óxido de calcio, a partir de carbonato de calcio, si el rendimiento de la reacción de descomposición es del 100%.

Vamos a calcular la variación de entalpía de esta reacción:

$$\Delta H = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r$$

$$\Delta H = (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} + (\Delta H_f^\circ)_{\text{CaO}(\text{s})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta H = (-393,3) + (-635,1) - (-1209,6) = 181,2 \text{ kJ/mol}$$

De modo que la energía que se necesita para formar 7000 kg de CaO es:

$$\Delta H = 181,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{56 \text{ g}} \cdot 7 \cdot 10^6 \text{ g} = 2,265 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

- b) Razona con los datos que dispones, por qué la piedra caliza (carbonato de calcio) es estable a temperatura ambiente y no se descompone espontáneamente a óxido de calcio a dicha temperatura. ¿Podrías calcular a qué temperatura se descompone espontáneamente? ¿Qué necesitarías saber?

Una reacción química es espontánea cuando la variación de la energía libre de Gibbs del proceso es negativa: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$

En esta reacción $\Delta H > 0$ (apartado a) y $\Delta S > 0$ (ya que se produce un aumento de moles gaseosos), por lo que la reacción será espontánea a temperaturas suficientemente altas, tales que $T \cdot \Delta S > \Delta H$.

A temperatura ambiente no se descompone la caliza ya que la temperatura no es lo suficientemente alta, por eso es estable.

No podemos determinar cuantitativamente a partir de que temperatura se descompone espontáneamente la caliza, ya que no disponemos de los valores numéricos de las entropías estándar.

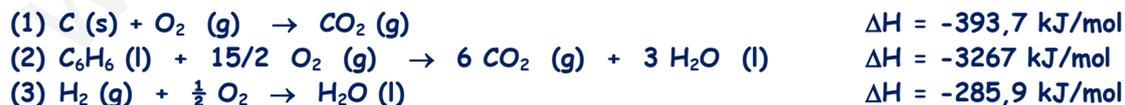
SEPTIEMBRE 2011

Las entalpías de combustión estándar del carbono, C (s), y del benceno, C₆H₆ (l), son respectivamente -393,7 kJ/mol y -3267 kJ/mol, y la de formación del agua líquida, H₂O (l) es -285,9 kJ/mol.

DATOS: Masas atómicas (uma) C: 12,0 H: 1,0; 1 caloría = 4,18 J

- a) Calcula la entalpía de formación estándar del benceno

Las reacciones dato son:



La reacción problema es: (R) 6 C (s) + 3 H₂ (g) → C₆H₆ (l) ΔH_R

Vamos a obtener la reacción R combinando las reacciones 1, 2 y 3: (R) = 6.(1) + 3.(3) - (2)

Si aplicamos la Ley de Hess:

$$\Delta H_R = 6 \cdot \Delta H_1 + 3 \cdot \Delta H_3 - \Delta H_2 = 6 \cdot (-393,7) + 3 \cdot (-285,9) - (-3267) = 47,1 \text{ kJ}$$

La síntesis del benceno es un proceso endotérmico, necesiándose 47,1 kJ por cada mol de benceno formado.

b) ¿Cuántas calorías se desprenden en la combustión de 1 kg de benceno y en su formación?

$$\Delta H_{\text{combustión}} = 10^3 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{78 \text{ g}} \cdot \left(-3267 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{4,18 \text{ kJ}} = -1 \cdot 10^4 \text{ kcal (energía desprendida)}$$

$$\Delta H_{\text{formación}} = 10^3 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{78 \text{ g}} \cdot \left(47,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{4,18 \text{ kJ}} = 144,5 \text{ kcal (energía aportada)}$$

JUNIO 2010

Suponiendo que el carbón está formado exclusivamente por carbono, el gas natural por metano y la gasolina por hexano. Cuando se queman:

DATOS: Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1.
 ΔH° formación CO_2 (g) = -393 KJ/mol;
 ΔH° formación H_2O (l) = -286 KJ/mol;
 ΔH° formación metano = -75 KJ/mol;
 ΔH° formación hexano = -225 KJ/mol.

a) ¿Qué cantidad de estas tres sustancias se requiere para obtener una misma cantidad de energía, por ejemplo 1000 kJ?

Carbón



$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C(s)}} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})}$$

$$\Delta H^\circ = (-393) - 0 - 0 = -393 \text{ kJ/mol}$$

$$m = 1000 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{393 \text{ kJ}} \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 30,53 \text{ g}$$

Gas natural

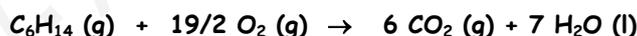


$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{CH}_4(\text{g})} - 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})}$$

$$\Delta H^\circ = (-393) + 2 \cdot (-286) - (-75) - 2 \cdot 0 = -890 \text{ kJ/mol}$$

$$m = 1000 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{890 \text{ kJ}} \cdot 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 17,98 \text{ g}$$

Gasolina



$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 6 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 7 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g})} - 19/2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2(\text{g})}$$

$$\Delta H^\circ = 6 \cdot (-393) + 7 \cdot (-286) - (-225) - \frac{19}{2} \cdot 0 = -4135 \text{ kJ/mol}$$

$$m = 1000 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{4135 \text{ kJ}} \cdot 86 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 20,8 \text{ g}$$

b) ¿Cuál de las tres sustancias produce menos contaminación (cantidad de CO_2) por unidad de energía producida?

$$\text{Carbón: } n = \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{393 \text{ kJ}} = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol de CO}_2/\text{kJ}$$

$$\text{Gas natural: } n = \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{890 \text{ kJ}} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol de CO}_2/\text{kJ}$$

$$\text{Gasolina: } n = \frac{6 \text{ mol de CO}_2}{4135 \text{ kJ}} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol de CO}_2/\text{kJ}$$

El gas natural es el que produce menor cantidad de CO_2 por unidad de energía producida.

SEPTIEMBRE 2010

Indique razonadamente cuáles han de ser los signos del incremento de entalpía y del incremento de entropía de una reacción para que:

- a) A cualquier temperatura, la reacción sea espontánea

Para que una reacción sea espontánea, la variación de la energía libre de Gibbs debe ser negativa:

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Para que una reacción sea espontánea a cualquier temperatura, $\Delta H < 0$ (reacción exotérmica) y $\Delta S > 0$ (aumento de la entropía)

- b) A cualquier temperatura, la reacción no sea espontánea

Para que una reacción sea espontánea, la variación de la energía libre de Gibbs debe ser negativa:

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Para que una reacción no sea espontánea a cualquier temperatura, $\Delta H > 0$ (reacción endotérmica) y $\Delta S < 0$ (disminución de la entropía)

SEPTIEMBRE 2010

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos entre C_5 y C_{10} . Calcula:

Datos: Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1.

ΔH° formación: $CO_2(g) = -393$ KJ/mol; $H_2O(l) = -286$ KJ/mol; octano = -250 KJ/mol

ΔH° combustión: pentano = -3537 KJ/mol; hexano = -4163 KJ/mol

Densidad de la gasolina = 0.83 g/cm³

- a) Calor desprendido en la combustión de 5 L de una gasolina que contiene 50% de octano, 30% de hexano y 20% de pentano (porcentaje en peso).

Calculamos la entalpía de combustión del octano a partir de las entalpías de formación:



$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 8 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} + 9 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{H_2O(l)} - (\Delta H_f^\circ)_{C_8H_{18}(l)} - \frac{25}{2} \cdot (\Delta H_f^\circ)_{O_2(g)}$$

$$\Delta H^\circ = 8 \cdot (-393) + 9 \cdot (-286) - (-250) - \frac{25}{2} \cdot 0 = -5468 \frac{kJ}{mol}$$

Calculamos el número de moles de cada hidrocarburo en los 5 L de gasolina:

$$m_{gasolina} = 5000 \text{ mL} \cdot 0,83 \frac{g}{mL} = 4150 \text{ g} \Rightarrow \begin{cases} m_{pentano} = 4150 \cdot 0,2 = 830 \text{ g} \Rightarrow n_{pentano} = \frac{830 \text{ g}}{72 \text{ g/mol}} = 11,53 \text{ mol} \\ m_{hexano} = 4150 \cdot 0,3 = 1245 \text{ g} \Rightarrow n_{hexano} = \frac{1245 \text{ g}}{86 \text{ g/mol}} = 14,48 \text{ mol} \\ m_{octano} = 4150 \cdot 0,5 = 2075 \text{ g} \Rightarrow n_{octano} = \frac{2075 \text{ g}}{114 \text{ g/mol}} = 18,2 \text{ mol} \end{cases}$$

Por lo tanto, la energía desprendida es:

$$\Delta H = n_{pentano} \cdot \Delta H^\circ_{combustión \text{ pentano}} + n_{hexano} \cdot \Delta H^\circ_{combustión \text{ hexano}} + n_{octano} \cdot \Delta H^\circ_{combustión \text{ octano}}$$

$$\Delta H = 11,53 \cdot (-3537) + 14,48 \cdot (-4163) + 18,2 \cdot (-5468) = -2.10^5 \text{ kJ}$$

En la combustión de los 5 L de gasolina se desprenden 2.10^5 kJ

- b) La entalpía de formación del pentano.

Podemos calcular la entalpía de formación del octano a partir de su entalpía de combustión:



$$\Delta H^\circ_{comb} = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 5 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} + 6 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{H_2O(l)} - (\Delta H_f^\circ)_{C_5H_{12}(l)} - 8 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{O_2(g)}$$

$$-3537 = 5 \cdot (-393) + 6 \cdot (-286) - (\Delta H_f^\circ)_{C_5H_{12}(l)} - \frac{25}{2} \cdot 0 \Rightarrow (\Delta H_f^\circ)_{C_5H_{12}(l)} = -144 \text{ kJ/mol}$$

JUNIO 2009

En la combustión completa en condiciones estándar de 6 litros de eteno (C_2H_4), medidos a $27^\circ C$ y 740 mm de Hg, se desprenden 314,16 kJ, quedando el agua en estado gaseoso. Calcula:

DATOS: ΔG combustión del eteno = -1314,15 kJ/mol; $\Delta H_f^\circ (CO_2(g)) = -393,5$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ (H_2O(g)) = -241,8$ kJ/mol

a) La entalpía de combustión del eteno.

Calculamos a cuantos moles de eteno corresponden los 6 L:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(740/760) \cdot 6}{0,082 \cdot 300} = 0,237 \text{ mol}$$

Por lo tanto, la entalpía de combustión del butano es:

$$\Delta H_{\text{combustión}} = \frac{-314,16 \text{ kJ}}{0,237 \text{ mol}} = -1325,57 \text{ kJ/mol}$$

b) La entalpía de formación a 298 K del eteno.

Calculamos la entalpía de formación del eteno a partir de la entalpía de combustión:



$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} + 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{H_2O(g)} - (\Delta H_f^\circ)_{C_2H_4(g)} - 3 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{O_2(g)}$$

$$-1325,57 = 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-241,8) - (\Delta H_f^\circ)_{C_2H_4(g)} - 3 \cdot 0 \Rightarrow (\Delta H_f^\circ)_{C_2H_4(g)} = 54,97 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

c) La variación de entropía a 298 K para el proceso de combustión considerado (para los 6 litros de eteno).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-1325,57 - (-1314,15)}{298} = -3,83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot K}$$

$$\text{Para los 6 L: } \Delta S = -3,83 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot K} \cdot 0,237 \text{ mol} = -9,08 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}$$

SEPTIEMBRE 2009

Las entalpías de formación estándar del etano (C_2H_6), dióxido de carbono (CO_2) y agua líquida son -84,7; -393,5; -285,8 kJ/mol respectivamente.

Calcula el calor desprendido en la combustión completa de 45 g de etano.

Datos: masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.

Calculamos la entalpía de combustión del etano a partir de las entalpías de formación:



$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = 2 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} + 3 \cdot (\Delta H_f^\circ)_{H_2O(l)} - (\Delta H_f^\circ)_{C_2H_6(g)} - \frac{7}{2} \cdot (\Delta H_f^\circ)_{O_2(g)}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-84,7) - \frac{25}{2} \cdot 0 = -1559,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Por lo tanto la cantidad de energía desprendida a partir de 45 g de etano es:

$$\Delta H = 45 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{30 \text{ g}} \cdot (-1559,7 \text{ kJ/mol}) = -2339,55 \text{ kJ}$$