

5 Termodinámica

ACTIVIDADES

1. El motor de un coche tiene cilindros con una capacidad de 700 cm^3 . Durante su funcionamiento, la mezcla aire-combustible es comprimida en el interior de cada cilindro hasta 70 cm^3 , transfiriéndose 20 J de calor hacia el exterior. Calcula:

- a) El trabajo realizado sobre el gas en cada cilindro si la compresión ocurre contra una presión constante de 1 atm .
 b) La variación de energía interna, interpretando el resultado.

Dato: $1 \text{ atm L} = 101,3 \text{ J}$

$$a) W = p\Delta V \Rightarrow W = (1 \text{ atm})(0,07 \text{ L} - 0,7 \text{ L}) = -0,63 \text{ atm L} \quad (-0,63 \text{ atm L}) \left(\frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ atm L}} \right) = -63,8 \text{ J}$$

De acuerdo con el convenio de signos, el trabajo realizado sobre el sistema (compresión) es positivo:
 $W = 63,8 \text{ J}$

$$b) \Delta U = Q + W = (63,8 - 20) \text{ J} = 43,8 \text{ J}$$

El signo positivo indica que se produce un aumento de la energía interna del sistema.

2. Utilizando los datos del ejercicio resuelto, calcula la variación de entalpía en la formación de las siguientes sustancias.

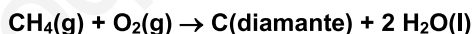
a) 180 g de agua en estado gaseoso.

b) 300 g de óxido de nitrógeno(II) gaseoso.

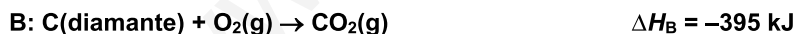
$$a) (180 \text{ g de H}_2\text{O}) \cdot \frac{(1 \text{ mol de H}_2\text{O})}{(18 \text{ g de H}_2\text{O})} \cdot \frac{(-242 \text{ kJ})}{(1 \text{ mol de H}_2\text{O})} = -2420 \text{ kJ (energía desprendida)}$$

$$b) (300 \text{ g de NO}) \cdot \frac{(1 \text{ mol de NO})}{(30 \text{ g de NO})} \cdot \frac{(90 \text{ kJ})}{(1 \text{ mol de NO})} = 900 \text{ kJ (energía absorbida)}$$

3. Alguien ha propuesto fabricar diamantes a partir de la oxidación del metano, según la reacción:



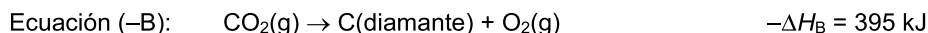
Calcula la variación de entalpía del proceso conocidas las variaciones de entalpías de las siguientes reacciones:



La ecuación de la formación del diamante a partir del metano (ecuación X) se puede obtener mediante la suma de la ecuación A (combustión del metano) con la inversa de la ecuación B (combustión del diamante):

$$\text{Ecuación X} = \text{Ecuación A} + (-\text{Ecuación B})$$

Por lo que según la ley de Hess, la variación de entalpía de la reacción buscada se puede calcular como la siguiente suma algebraica de las entalpías de reacción: $\Delta H_X = \Delta H_A + (-\Delta H_B)$



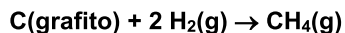
Sumando ambas ecuaciones:



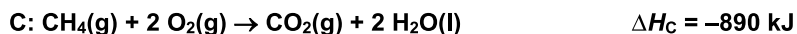
$$\Delta H_X = \Delta H_A + (-\Delta H_B) = (-890 \text{ kJ}) + (395 \text{ kJ}) = -495 \text{ kJ (proceso exotérmico)}$$

Como resultado se desprenden 495 kJ .

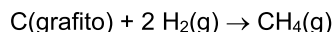
4. La variación de entalpía de la reacción de síntesis del metano no se puede calcular directamente:



Calcula su valor a partir de las siguientes reacciones:

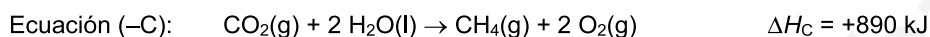
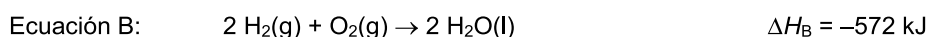


Ecuación ajustada de la síntesis del metano:

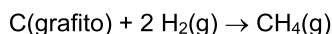


Esta ecuación se puede obtener a partir de la suma de la ecuación A (combustión de un mol de grafito), más la ecuación B (combustión de dos moles de hidrógeno), más la inversa de la ecuación C (combustión de un mol de metano).

$$\text{Ecuación X} = \text{Ecuación A} + \text{Ecuación B} + (-\text{Ecuación C})$$



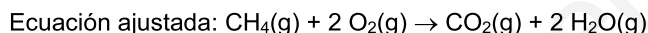
Sumando todas las ecuaciones, se obtiene la buscada:



Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_X = \Delta H_A + \Delta H_B + (-\Delta H_C) = (-394 - 572 + 890) = -76 \text{ kJ} \text{ (proceso exotérmico)}$$

5. Calcula la entalpía de combustión del gas metano, cuando los productos son gases, a partir de las energías de enlace.



Para calcular la entalpía de la reacción a partir de las energías de enlace, hay que tener en cuenta la energía de cada clase de enlace, el número de enlaces que se rompen, o forman, y los coeficientes estequiométricos.

$$\Delta H = \sum \Delta E_{\text{enlaces rotos}} - \sum \Delta E_{\text{enlaces formados}}$$

- Se rompen 4 enlaces C-H por cada molécula de metano y dos enlaces O=O en las dos moléculas de agua.
- Se forman dos enlaces C=O en la molécula de dióxido de carbono y 4 enlaces O-H en las dos de agua.

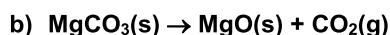
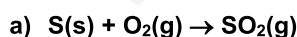
A partir de las entalpías de enlace tabuladas se obtiene la variación de entalpía de la combustión del metano:

$$\Delta H = (4 \Delta E_{\text{C-H}} + 2 \Delta E_{\text{O=O}}) - (2 \Delta E_{\text{C=O}} + 4 \Delta E_{\text{O-H}})$$

$$\Delta H = (4 \cdot 415 + 2 \cdot 494) \text{ kJ} - (2 \cdot 802 + 4 \cdot 460) \text{ kJ} = -796 \text{ kJ}$$

Por lo tanto, la entalpía de combustión del metano es: -796 kJ mol^{-1}

6. Calcula el cambio en la entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C



Entropías estándar ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$):

$$S_{\text{S}(\text{s})}^0 = 32; S_{\text{O}_2(\text{g})}^0 = 205; S_{\text{SO}_2(\text{g})}^0 = 248,5; S_{\text{MgCO}_3(\text{s})}^0 = 65,7; S_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 = 213,6; S_{\text{MgO}(\text{s})}^0 = 26,8$$

La variación de entropía se calcula a partir de la expresión: $\Delta S = \sum (n_p S_{\text{productos}}^0) - \sum (n_r S_{\text{reactivos}}^0)$

a) $\Delta S^0 = S_{\text{SO}_2}^0 - (S_{\text{S}}^0 + S_{\text{O}_2}^0) = (248,5 - 32 - 205) \text{ JK}^{-1} = 11,5 \text{ JK}^{-1}$

b) $\Delta S^0 = (S_{\text{MgO}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0) - S_{\text{MgCO}_3}^0 = (26,8 + 213,6 - 65,7) \text{ JK}^{-1} = 174,7 \text{ JK}^{-1}$

7. La variación de entropía estándar de la combustión del metano para formar dióxido de carbono gas y agua líquida es de $-242,8 \text{ J K}^{-1}$.

a) Escribe la reacción ajustada.

b) Calcula la entropía del metano a partir de los datos.

Datos de entropía ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): $S_{\text{O}_2(\text{g})}^0 = 205$; $S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 = 69,9$; $S_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 = 213,6$

a) Ecuación ajustada: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b) $\Delta S^0 = (S_{\text{CO}_2}^0 + 2 S_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (S_{\text{CH}_4}^0 + 2 S_{\text{O}_2}^0) \Rightarrow S_{\text{CH}_4}^0 = S_{\text{CO}_2}^0 + 2 S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 S_{\text{O}_2}^0 - \Delta S^0$

$$S_{\text{CH}_4}^0 = (213,6 + 2 \cdot 69,9 - 2 \cdot 205 + 242,8) \text{ JK}^{-1} = 186,2 \text{ JK}^{-1}. \text{ (El valor calculado se refiere a 1 mol de metano)}$$

$$S_{\text{CH}_4}^0 = 186,2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

8. Predice razonadamente el cambio de entropía de las reacciones:

a) $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$

b) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

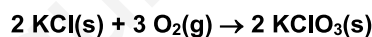
c) $2 \text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{MgO}(\text{s})$

a) El cambio de estado de sólido a gas va acompañado de un aumento en el desorden de las moléculas de yodo, que se separan y pasan a ocupar un volumen mayor, por tanto, aumentará la entropía ($\Delta S > 0$).

b) Al formarse más moles de productos que de reactivos, y estar uno de los productos en estado gaseoso, se originará un aumento del desorden y de la entropía ($\Delta S > 0$).

c) Al formarse dos moles de un producto sólido a partir de dos moles de un reactivo sólido y de un mol de reactivo gaseoso, se originará un aumento del orden del sistema y como consecuencia, una disminución de entropía ($\Delta S < 0$).

9. Calcula la variación en la energía libre de Gibbs para la reacción indicada. Explica si será espontánea a 25°C .



Datos: $\Delta G_{\text{KClO}_3(\text{s})}^0 = -290 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{\text{O}_2(\text{g})}^0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{\text{KCl}(\text{s})}^0 = -408 \text{ kJ mol}^{-1}$

La energía libre de Gibbs se calcula a partir de la expresión: $\Delta G^0 = \sum(\eta_p G_{\text{productos}}^0) - \sum(\eta_r G_{\text{reactivos}}^0)$

$$\Delta G^0 = 2 \Delta G_{\text{KClO}_3(\text{s})}^0 - (2 \Delta G_{\text{KCl}(\text{s})}^0 + 3 \Delta G_{\text{O}_2(\text{g})}^0) \Rightarrow \Delta G^0 = (2 \text{ mol})(-290 \text{ kJ mol}^{-1}) - (2 \text{ mol})(-408 \text{ kJ mol}^{-1}) = 236 \text{ kJ}$$

La reacción no es espontánea a 25°C porque $\Delta G^0 > 0$.

10. Sabiendo los valores de ΔH^0 y ΔS^0 , de las reacciones A y B, razona si serán espontáneas a 25°C . Si no lo fuesen, ¿a qué temperatura podrían serlo?

a) A: $\Delta H^0 = 10 \text{ kJ}$, $\Delta S^0 = 18 \text{ JK}^{-1}$

b) B: $\Delta H^0 = -2 \text{ kJ}$, $\Delta S^0 = -10 \text{ JK}^{-1}$

a) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = (10000 \text{ J}) - (298 \text{ K})(18 \text{ JK}^{-1}) = 4636 \text{ J}$

El signo positivo indica que la reacción no es espontánea a 25°C . Sin embargo, como el factor entrópico favorece la espontaneidad, aunque el factor entálpico se oponga a ello, existirá una temperatura a partir de la cual $\Delta G^0 < 0$ y el proceso sea espontáneo.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{(10000 \text{ J})}{(18 \text{ JK}^{-1})} = 556 \text{ K}$$

A temperaturas superiores a 556 K , ΔG tomará valores negativos y el proceso será espontáneo.

b) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = (-2000 \text{ J}) - (298 \text{ K})(-10 \text{ JK}^{-1}) = 980 \text{ J}$

El signo positivo indica que la reacción no es espontánea a 25 °C. Como el factor entálpico favorece la espontaneidad y el entrópico se opone, a partir de una temperatura $\Delta G^0 < 0$ y el proceso sea espontáneo.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{(-2000 \text{ J})}{(-10 \text{ JK}^{-1})} = 200 \text{ K}$$

A temperaturas inferiores a 200 K, ΔG tomará valores negativos y el proceso será espontáneo.

11. Indica tres metales cuya recuperación sea muy importante desde el punto de vista del ahorro de materias primas o energético.

El aluminio de las latas de bebidas, el cobre de los cables de electricidad y de las tuberías, el plomo de las baterías de los coches, el hierro de alambres y motores, etc.

Trabajo, calor y primer principio de la termodinámica

12. Un gas ideal, dentro de un cilindro cerrado con un émbolo móvil, se expande desde un volumen de 500 mL hasta 1500 mL, a temperatura constante de 20 °C.

- Indica el signo del trabajo realizado.
- Calcula el trabajo (en julios) que realiza cuando se expande contra una presión constante de 1 atm.
- Si se expande contra el vacío, ¿cuál será el trabajo realizado?

Dato: 1 atm L = 101,3 J

a) $\Delta V \Rightarrow V_2 - V_1 = (1,5 - 0,5) \text{ L} = 1 \text{ L}$ (aumento de volumen, expansión, trabajo negativo)

b) $W = p\Delta V \Rightarrow W = (1 \text{ atm})(1 \text{ L}) = 1 \text{ atm L} \quad (1 \text{ atm L}) \left(\frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ atm L}} \right) = 101,3 \text{ J}$

Por ser una expansión: $W = -101,3 \text{ J}$

c) $W = p\Delta V \Rightarrow W = (0 \text{ atm})(1,5 \text{ L} - 0,5 \text{ L}) = 0 \text{ atm L}$

13. Durante un experimento efectuado sobre un gas encerrado en un cilindro, se realizan un trabajo de 200 J para comprimir el gas y un aporte de calor al gas de 200 calorías.

- Indica el signo de ambas magnitudes.
- Calcula la variación de energía interna que experimenta el gas y comenta el significado del signo de esta variación.
- ¿Cómo tendría que ser el trabajo para que no se produjese variación en la energía interna?

Dato: 1 caloría = 4,18 J

a) $W_{\text{compresión}} = 200 \text{ J} > 0$ (positivo) $Q_{\text{absorbido}} = (200 \text{ cal}) \left(\frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \right) = 836 \text{ J} > 0$ (positivo)

b) $\Delta U = Q + W = (200 + 836) \text{ J} = 1036 \text{ J} > 0$ (positivo)

Se produce un aumento de la energía interna del sistema.

c) $\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow 0 = 836 \text{ J} + W \Rightarrow W = -836 \text{ J} < 0$ (trabajo de expansión)

Calor de reacción y entalpía

14. La energía que proporciona una golosina de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) es la misma si la digerimos que si la quemamos en el aire. La diferencia es la velocidad de liberación de la energía.

- Escribe la ecuación termoquímica de la combustión de la glucosa si la entalpía de combustión es 2800 kJ mol^{-1} .
- Calcula la energía que proporciona una golosina con 18 g de glucosa.

- a) Ecuación termoquímica de combustión de la glucosa:



b) $(18 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \left(\frac{2800 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) = 280 \text{ kJ}$

Los médicos recomiendan que para prevenir la obesidad hay que evitar un consumo excesivo de golosinas debido a su elevado contenido en azúcares.

15. **A escala mundial, el carbón es la fuente de energía más utilizada para obtener electricidad. En un futuro, podría reemplazarse por otros combustibles como el hidrógeno. La entalpía de combustión del carbono (grafito) es de 394 kJ mol⁻¹ y la del hidrógeno, 284 kJ mol⁻¹.**

- a) **Escribe las ecuaciones termoquímicas ajustadas de ambos combustibles.**

- b) **Calcula la energía liberada por cada gramo de combustible quemado.**

- c) **¿Qué combustible libera más dióxido de carbono por gramo quemado?**

- a) Ecuación termoquímicas de las combustiones del carbono y del hidrógeno:



b) $(1 \text{ g de C}) \left(\frac{394 \text{ kJ}}{12 \text{ g de C}} \right) = 32,8 \text{ kJ}$ $(1 \text{ g de H}_2) \left(\frac{284 \text{ kJ}}{2 \text{ g de H}_2} \right) = 142 \text{ kJ}$

El hidrógeno produce más energía por gramo de combustible, 142 kJ.

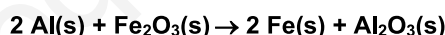
- c) La combustión del hidrógeno no produce dióxido de carbono, solo agua. La combustión de 1 g de carbono emite 3,7 g de dióxido de carbono (0,083 moles).

$$(1 \text{ g de C}) \left(\frac{1 \text{ mol de C}}{12 \text{ g de C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de CO}_2}{1 \text{ mol de C}} \right) = 0,083 \text{ mol de CO}_2$$

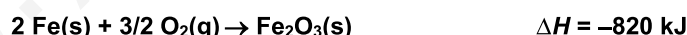
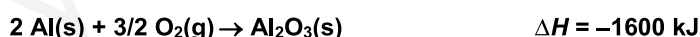
$$(0,083 \text{ mol de CO}_2) \left(\frac{44 \text{ g de CO}_2}{1 \text{ mol de CO}_2} \right) = 3,7 \text{ g de CO}_2$$

Ley de Hess

16. **La aluminotermia es una técnica utilizada para obtener hierro, a partir de aluminio y óxido de hierro(III), según la reacción:**



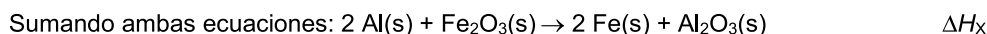
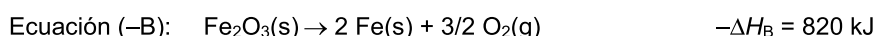
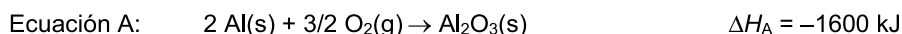
- a) **Deduces la entalpía de dicha reacción a partir de las ecuaciones termoquímicas:**



- b) **Calcula el calor desprendido en la aluminotermia de 16 g de óxido de hierro(III).**

- c) **¿Qué cantidad de hierro se habrá formado cuando se liberan 195 kJ?**

- a) La ecuación de la aluminotermia entre el aluminio y el óxido de hierro(III) se puede obtener sumando la primera ecuación (oxidación del aluminio) a la inversa de la segunda ecuación (oxidación del hierro):



Aplicando la ley de Hess: $\Delta H_X = \Delta H_A + (-\Delta H_B) = (-1600 \text{ kJ}) + (820 \text{ kJ}) = -780 \text{ kJ}$

b) $(16 \text{ g de } \text{Fe}_2\text{O}_3) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3}{160 \text{ g de } \text{Fe}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{780 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3} \right) = 78 \text{ kJ}$

c) $(195 \text{ kJ}) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3}{780 \text{ kJ}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol de Fe}}{1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3} \right) = 0,5 \text{ mol de Fe}$

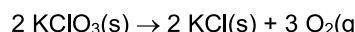
17. El clorato de potasio (KClO_3) se utiliza en pirotecnia y en la fabricación de cerillas por su poder oxidante. Se descompone formando cloruro de potasio y oxígeno.

a) Deduce la entalpía de su descomposición, a partir de las ecuaciones termoquímicas:



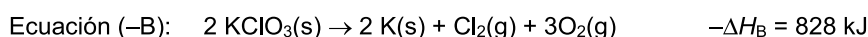
b) Calcula la variación de energía que tiene lugar al descomponerse 6,13 g de clorato de potasio y la cantidad de oxígeno generado.

a) Reacción de descomposición del clorato de potasio:

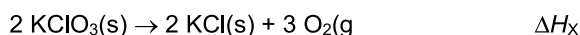


Ecuación que se puede obtener sumando la primera multiplicada por dos y la inversa de la segunda ecuación.

$$\text{Ecuación X} = 2 \text{ Ecuación A} + (-\text{Ecuación B})$$



Sumando ambas ecuaciones:



Aplicando la ley de Hess:

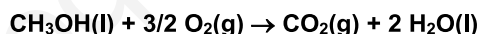
$$\Delta H_X = 2 \Delta H_A + (-\Delta H_B) = (-872 \text{ kJ}) + (828 \text{ kJ}) = -44 \text{ kJ}$$

Como la ecuación va referida a la descomposición de dos moles de clorato de potasio, se deduce que en la descomposición de un solo mol se desprenden 22 kJ.

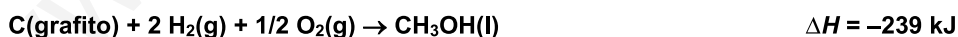
$$\text{b) } (6,13 \text{ g de KClO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol de KClO}_3}{122,6 \text{ g de KClO}_3} \right) \left(\frac{22 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de KClO}_3} \right) = 1,1 \text{ kJ}$$

$$(6,13 \text{ g de KClO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol de KClO}_3}{122,6 \text{ g de KClO}_3} \right) \left(\frac{3 \text{ mol de O}_2}{2 \text{ mol de KClO}_3} \right) \left(\frac{32 \text{ g de O}_2}{1 \text{ mol de O}_2} \right) = 2,4 \text{ g de O}_2$$

18. El metanol, CH_3OH , es un combustible alternativo que genera menos contaminación ambiental que los combustibles fósiles. El metanol arde según la ecuación:



a) Deduce su entalpía de combustión a partir de las siguientes ecuaciones:

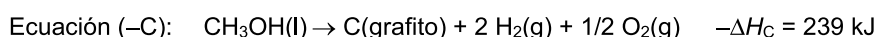
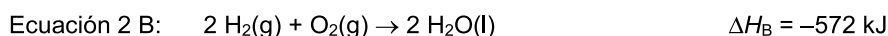


b) Calcula el calor liberado en la combustión de 1 L de metanol. La densidad del metanol es $791,8 \text{ kg m}^{-3}$.

c) Indica el volumen de oxígeno necesario para la combustión de 1 L de metanol medido a 27°C y 2 atm .

a) La ecuación de la combustión del metanol se puede obtener a partir de la primera ecuación sumada a la segunda ecuación multiplicada por dos, más la inversa de la tercera ecuación.

$$\text{Ecuación X} = \text{Ecuación A} + 2 \text{ Ecuación B} + (-\text{Ecuación C})$$



Sumando todas las ecuaciones, se obtiene la buscada:



$$\text{Aplicando la ley de Hess: } \Delta H_X = \Delta H_A + 2 \Delta H_B + (-\Delta H_C) = (-394 \text{ kJ}) + (-572 \text{ kJ}) + (239 \text{ kJ}) = -727 \text{ kJ}$$

Por lo tanto, la entalpía de combustión del metanol vale -727 kJ mol^{-1} .

- b) Con el dato de la densidad se calcula la masa contenida en un litro de metanol, y a partir de la masa molar del metanol se deducen los moles que contiene.

$$(1 \text{ L de CH}_3\text{OH}) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \right) \left(\frac{791800 \text{ g de CH}_3\text{OH}}{1 \text{ m}^3 \text{ de CH}_3\text{OH}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g de CH}_3\text{OH}} \right) = 24,7 \text{ mol de CH}_3\text{OH}$$

Con los moles de metanol se calcula el calor liberado durante su combustión a partir del dato obtenido de la variación de entalpía en el proceso.

$$(24,7 \text{ mol de CH}_3\text{OH}) \left(\frac{727 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CH}_3\text{OH}} \right) = 1,80 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

- c) Como en un litro de metanol hay 24,7 moles, se calculan los moles de oxígeno.

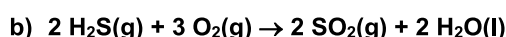
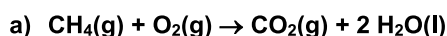
$$(24,7 \text{ mol de CH}_3\text{OH}) \left(\frac{1,5 \text{ mol de O}_2}{1 \text{ mol de CH}_3\text{OH}} \right) = 37,1 \text{ mol de O}_2$$

Utilizando la ecuación de los gases ideales, se calcula el volumen de oxígeno necesario.

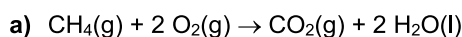
$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow V = \frac{(37,1 \text{ mol})(0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}{(2 \text{ atm})} = 456 \text{ L de O}_2$$

Entalpía de formación y de reacción

19. Calcula la entalpía de combustión para las reacciones:

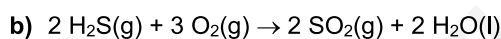


A partir de las ecuaciones ajustadas y de los datos tabulados de las entalpías de formación se obtiene la entalpía de cada una de las reacciones.



$$\Delta H^0 = \sum (n_p \Delta H_{f,p}^0) - \sum (n_r \Delta H_{f,r}^0) = (1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 + 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0) - (1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{CH}_4}^0 + 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta H^0 = [(1 \text{ mol}) \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (2 \text{ mol}) \cdot (-285,5 \text{ kJ mol}^{-1})] - [(1 \text{ mol}) \cdot (-74,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + (2 \text{ mol}) \cdot (0 \text{ kJ mol}^{-1})] = -890 \text{ kJ}$$

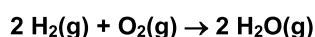


$$\Delta H^0 = (2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{SO}_2}^0 + 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0) - (2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{S}}^0 + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta H^0 = [(2 \text{ mol}) \cdot (-296,9 \text{ kJ mol}^{-1}) + (2 \text{ mol}) \cdot (-285,5 \text{ kJ mol}^{-1})] - [(2 \text{ mol}) \cdot (-20,2 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3 \text{ mol}) \cdot (0 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$\Delta H^0 = -1124 \text{ kJ}$$

20. Calcula la entalpía de formación de un mol de agua en estado gaseoso, según la reacción:



La entalpía de formación de 2 mol de agua en estado gaseoso se obtiene a partir de la ecuación ajustada y de los datos tabulados de las energías de formación de reactivos y productos.

$$\Delta H^0 = (2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0) - (2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2}^0 + 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta H^0 = [(2 \text{ mol}) \cdot (-241,6 \text{ kJ mol}^{-1})] - [(2 \text{ mol}) \cdot (0 \text{ kJ mol}^{-1}) + (1 \text{ mol}) \cdot (0 \text{ kJ mol}^{-1})] = -483,2 \text{ kJ}$$

Esta es la entalpía de formación de 2 mol de agua en estado gaseoso. Para 1 mol será la mitad, $-241,6 \text{ kJ}$.

21. Cuando explota la dinamita, se libera una gran cantidad de energía según la reacción de ecuación:



- a) Calcula la entalpía de formación estándar para un mol de nitroglicerina.

- b) Calcula la energía que se desprende al explotar un cartucho de 1 kg.

- c) Determina la cantidad emitida de dióxido de carbono a la atmósfera en condiciones normales.

Datos de entalpías de formación estándar: $\Delta H_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^0 = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

- a) La entalpía de la reacción es de -5700 kJ . A partir de los datos de las entalpías de formación de productos y reactivos, y recordando que las entalpías de formación del oxígeno y del nitrógeno son cero, se establece la siguiente igualdad:

$$\Delta H^0 = (12 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f, \text{CO}_2}^0 + 10 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^0) - (4 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f, \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}^0)$$

$$4 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f, \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}^0 = (12 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f, \text{CO}_2}^0 + 10 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^0) - \Delta H^0$$

$$4 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f, \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}^0 = [(12 \text{ mol})(-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (10 \text{ mol})(-241,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - (-5700 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_{f, \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}^0 = -360 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- b) Para calcular la energía desprendida, primero hay que calcular los moles de dinamita contenidos en el cartucho de 1000 g y luego establecer la relación energética a partir del dato de la entalpía de la reacción, que es de 5700 kJ de energía desprendida por cada 4 moles de dinamita.

$$(1000 \text{ g de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}{227 \text{ g de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} \right) \left(\frac{5700 \text{ kJ}}{4 \text{ mol de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} \right) = 6278 \text{ kJ}$$

- c) $(1000 \text{ g de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}{227 \text{ g de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} \right) \left(\frac{12 \text{ mol de } \text{CO}_2}{4 \text{ mol de } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} \right) \left(\frac{22,4 \text{ L de } \text{CO}_2}{1 \text{ mol de } \text{CO}_2} \right) = 296 \text{ L de } \text{CO}_2$

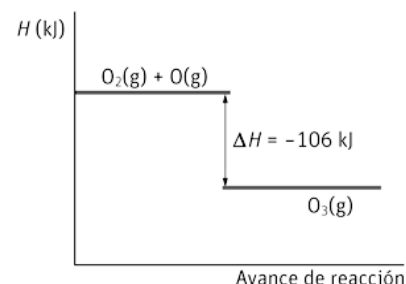
Diagramas energéticos

22. El ozono O_3 se produce en las capas altas de la atmósfera por reacción entre el oxígeno molecular y el oxígeno atómico que se ha formado por la acción catalítica de la radiación ultravioleta. Por cada mol de O_3 formado se desprenden 106 kJ .

- a) Realiza el diagrama energético incluyendo reactivos, productos y la entalpía de reacción.

- b) ¿A qué se llama agujero de la capa de ozono?

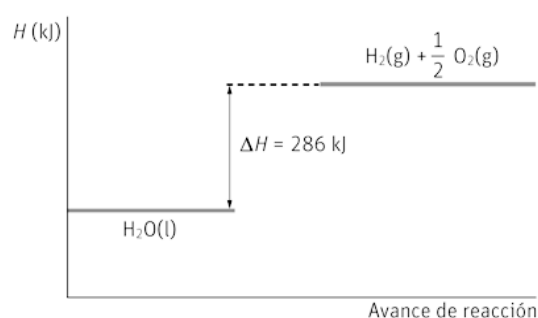
- a) El diagrama de entalpía de la formación de ozono a partir de oxígeno molecular (O_2) y oxígeno atómico (O) con $\Delta H = -106 \text{ kJ}$ (proceso exotérmico) es:



- b) El llamado agujero en la capa de ozono consiste en la disminución de la concentración de ozono en una zona de la estratosfera donde la concentración de ozono es mayor que en el resto de la atmósfera. Esta capa de O_3 nos protege de la radiación ultravioleta.

23. Los científicos buscan agua en la Luna o planetas como Marte, pues permitiría obtener oxígeno e hidrógeno en los viajes espaciales. A partir del diagrama energético de la descomposición del agua:

- a) Indica si exotérmica o endotérmica.
b) Indica la entalpía de la reacción para $1,5 \text{ mol}$ de agua.
c) Calcula la energía necesaria para obtener 10 g de hidrógeno.



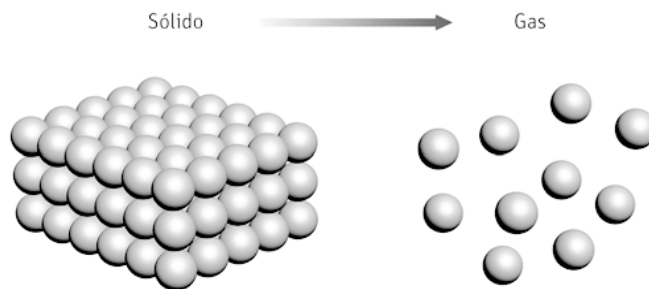
- a) Del diagrama se deduce que la reacción de descomposición del agua es endotérmica, se produce con una absorción de energía ($\Delta H > 0$).
b) A partir de la entalpía de reacción indicada en el diagrama se calcula la energía necesaria para descomponer $1,5 \text{ mol}$ de agua:

$$(1,5 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}) \left(\frac{286 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}} \right) = 429 \text{ kJ}$$

- c) $(10 \text{ g de } \text{H}_2) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{H}_2}{2 \text{ g de } \text{H}_2} \right) \left(\frac{286 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{H}_2} \right) = 1430 \text{ kJ}$

Entropía y desorden

24. La figura representa el proceso directo que experimenta una sustancia química determinada:



a) Indica el nombre del proceso representado.

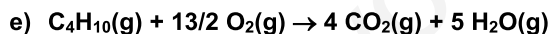
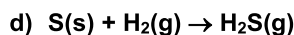
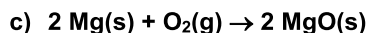
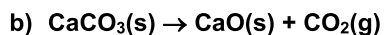
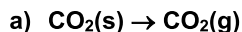
b) ¿Cuándo tiene la sustancia más desorden, en estado sólido o en estado gaseoso?

c) ¿Cuándo tiene menos entropía?

d) ¿Cómo variará la entropía si calentamos el gas?

- a) El proceso representado es el cambio de estado de sólido a gas, sin pasar por el estado líquido (sublimación).
- b) El estado gaseoso supone un desorden mayor que el estado sólido ya que las partículas (átomos o moléculas) que forman la sustancia están más alejadas y ocupan un mayor volumen.
- c) Cuando la sustancia se encuentra en estado sólido forma un sistema más ordenado, como consecuencia, tendrá menor entropía que cuando se encuentra en estado gaseoso.
- d) Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad y el volumen que ocupan las partículas del gas. Por tanto, aumenta el desorden de las partículas gaseosas y como consecuencia, se produce un aumento de entropía.

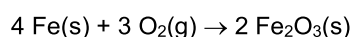
25. Predice razonadamente el cambio de entropía de las reacciones químicas:



- a) El dióxido de carbono sólido se transforma en gas, proceso que va acompañado de un aumento del desorden ya que las moléculas ocupan mayor volumen. Por lo tanto, la variación de entropía es positiva ($\Delta S > 0$).
- b) El carbonato de calcio sólido se descompone en dos sustancias, siendo una de ellas un gas. Se produce un aumento en el desorden y por tanto, un aumento en la entropía ($\Delta S > 0$).
- c) En la formación del óxido de magnesio se produce una sustancia a partir de dos reactivos, siendo uno de ellos un gas. Se produce una mayor organización de las moléculas y un aumento del orden del sistema, como consecuencia, la entropía disminuye ($\Delta S < 0$).
- d) Al no variar el número de moles de gases es difícil predecir el cambio de entropía. La entropía del gas que aparece en el producto, H_2S , es de esperar que sea mayor que la del reactivo gaseoso, H_2 , porque H_2S tiene mayor masa y mayor complejidad química. La entropía del reactivo sólido, S , será muy inferior a la de los gases, pero se suma a la del hidrógeno en los reactivos. Sin valores, no sabemos si esta suma será superior o inferior a la entropía del producto.
- e) En los productos se forman más moles gaseosas que los presentes en los reactivos. Aumenta el desorden del sistema y por tanto, la entropía ($\Delta S > 0$).

26. Razona el signo de la variación de la entropía en los siguientes procesos:

- a) El agua hierve.
 - b) El agua se congela.
 - c) La sal se disuelve en agua.
 - d) La madera arde.
 - e) El hierro expuesto al aire se oxida y forma herrumbre.
- a) El cambio de estado de líquido a gas va acompañado de un aumento en el desorden y como consecuencia, de la entropía. El cambio de entropía es positivo ($\Delta S > 0$).
 - b) El cambio de estado de líquido a sólido supone un aumento del orden molecular disminuyendo la entropía. El cambio de entropía es negativo ($\Delta S < 0$).
 - c) El proceso de disolución supone un aumento en el desorden, se rompe la estructura ordenada del cristal iónico, y un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$).
 - d) Al arder un combustible sólido, como la madera, se forman en los productos mayor número de moles y de gases. Esto supone un aumento del desorden y, por tanto, de la entropía ($\Delta S > 0$).
 - e) En la oxidación del hierro (sólido) por el oxígeno (gas) presente en el aire, se forma óxido de hierro (III) (sólido), lo que supone una disminución en el número de moles del sólido y del gas.



La entropía disminuye debido a que se forma un sistema más ordenado que el inicial ($\Delta S < 0$).

27. Calcula la variación de entropía cuando se descompone un mol de carbonato de calcio, a 25 °C y 1 atm, según la reacción:

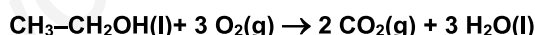


Datos de entropías estándar: $S_{\text{CaO}}^0 = 40 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{\text{CaCO}_3}^0 = 93 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{\text{CO}_2\text{(g)}}^0 = 214 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

La variación de entropía se calcula a partir de la expresión: $\Delta S = \sum(n_p S_{\text{productos}}^0) - \sum(n_r S_{\text{reactivos}}^0)$

$$\Delta S^0 = (S_{\text{CaO}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0) - S_{\text{CaCO}_3}^0 = (40 + 214 - 93) \text{ JK}^{-1} = 161 \text{ JK}^{-1}$$

28. Determina la variación de entalpía y la variación de entropía para la combustión del etanol:



Sustancias	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CH ₃ -CH ₂ OH(l)	-277,7	167,7
O ₂ (g)	0	205
CO ₂ (g)	-393,5	213,6
H ₂ O(l)	-285,8	69,9

$$\Delta H^0 = \sum(n_p \Delta H_{f,p}^0) - \sum(n_r \Delta H_{f,r}^0) = (2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0) - (1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{CH}_3\text{OH}}^0 + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta H^0 = [(2 \text{ mol})(-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3 \text{ mol})(-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - [(1 \text{ mol})(-277,7 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3 \text{ mol})(0 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$\Delta H^0 = -1366,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \sum(n_p S_{\text{productos}}^0) - \sum(n_r S_{\text{reactivos}}^0)$$

$$\Delta S^0 = (2 S_{\text{CO}_2}^0 + 3 S_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (S_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + 3 S_{\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta S^0 = [(2 \text{ mol})(213,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (3 \text{ mol})(69,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})] - [(1 \text{ mol})(167,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (3 \text{ mol})(205 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})]$$

$$\Delta S^0 = -145,8 \text{ JK}^{-1}$$

Energía libre de Gibbs y espontaneidad

29. Para ir a surfear hay que tener en cuenta algunas variables, entre ellas, el estado del mar y el estado del tiempo.

- Para que un proceso químico se produzca, ¿qué dos variables de estado hay que tener en cuenta?
 - ¿Cómo se llama la función de estado que relaciona esas dos variables de estado?
 - ¿Qué signo tiene la variación de dicha función de estado en un proceso que sea espontáneo?
- La espontaneidad de un proceso químico viene determinado por dos variables de estado: la entalpía y la entropía.
 - La función de estado que relaciona la entalpía y la entropía (junto a la temperatura absoluta) se denomina energía libre: $G = H - TS$.
 - En un proceso espontáneo la variación de energía libre tiene que ser menor que cero, esto indica que debe disminuir en todos los procesos espontáneos.

Proceso espontáneo: $\Delta G < 0$

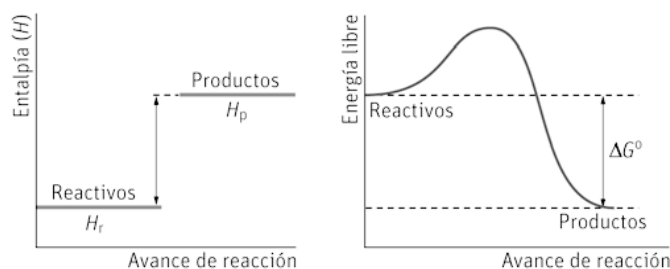
30. Razona en qué condiciones son espontáneos los procesos que se indican:

- $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
 - $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
 - $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
 - $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
- El factor entrópico favorece la espontaneidad y el entálpico se opone. El proceso es espontáneo, $\Delta G < 0$, a temperaturas suficientemente altas.
 - El factor entálpico favorece la espontaneidad y el entrópico se opone. El proceso es espontáneo, $\Delta G < 0$, a temperaturas suficientemente bajas.
 - Los dos factores, el entálpico y el entrópico se oponen a la espontaneidad. El proceso no es espontáneo independientemente de la temperatura.
 - Los dos factores favorecen la espontaneidad y por tanto, es espontáneo a cualquier temperatura.

31. Completa los signos que faltan en la tabla que contiene los términos que determinan la espontaneidad de un proceso.

Sustancias			Espontaneidad del proceso
ΔH	$T\Delta S$	ΔG	
(-)	(+)	(-)	A cualquier temperatura.
(-)	(-)	(-)	A baja temperatura.
(-)	(-)	(+)	En sentido contrario, a altas temperaturas.
(+)	(+)	(-)	A alta temperatura.
(+)	(+)	(+)	En sentido contrario, a bajas temperaturas.
(+)	(-)	(+)	A ninguna temperatura. En sentido opuesto, a cualquier temperatura.

32. Interpreta los diagramas de entalpía y de energía libre de Gibbs para el proceso químico representado:



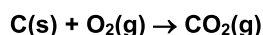
A partir de dichos diagramas, indica razonadamente cómo deberían ser la variación de entropía del proceso y la temperatura para que el proceso sea espontáneo.

La primera gráfica indica que la entalpía de los productos es mayor que la entalpía de los reactivos, luego la entalpía aumenta y la variación de entalpía será positiva: $\Delta H > 0$.

En la segunda gráfica se observa que la energía libre es menor en los productos que en los reactivos, esto indica que la energía libre disminuye y su variación será negativa: $\Delta G < 0$.

Para que el proceso se produzca de forma espontánea, la variación de entropía debe ser positiva $\Delta S > 0$ y la temperatura tiene que ser suficientemente alta.

33. Para la reacción de formación del dióxido de carbono:



a) Calcula la variación de energía libre.

b) Indica si el proceso será espontáneo.

Datos: $\Delta H_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^0 = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^0 = 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

La energía libre se obtiene a partir de la variación de entalpía y la variación de entropía. Para deducir la espontaneidad del proceso hay que analizar el signo de la energía libre.

a) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = (-394\,000 \text{ J}) - (298 \text{ K})(3 \text{ J K}^{-1}) = -3,95 \cdot 10^5 \text{ J} = -395 \text{ kJ}$

b) El proceso es espontáneo a 25 °C porque $\Delta G^0 > 0$. Suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura, el proceso será espontáneo a cualquier temperatura porque $\Delta H^0 < 0$ y $\Delta S^0 > 0$.

34. Dadas las siguientes reacciones, en condiciones estándar (1 atm, 25 °C).

Reacciones químicas	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$1/2 \text{ H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{HI}(\text{g})$	25,94	346,3
$2(\text{NO})_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	-58,16	-737,7
$\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-16,73	181,9

Deduce:

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.

a) La tercera reacción presenta $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, lo que indica que se producirá de forma espontánea a cualquier temperatura.

b) La segunda reacción presenta $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, será espontánea a temperaturas suficientemente bajas.

c) La primera reacción presenta $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, será espontánea a altas temperaturas y no espontánea a bajas temperaturas.

35. Actividad smSaviadigital.com RESUELVE

36. Actividad smSaviadigital.com RESUELVE

La química y... los seres vivos

- 1. Explica mediante la ley de Hess lo que sucede con la energía que proporciona un alimento, si su proceso de obtención transcurre directamente o a través de varias etapas.**

Según la ley de Hess, la energía que proporciona un alimento es la misma si se obtiene a través de un solo paso (combustión) o a través de varios (metabolismo).

- 2. Mediante el primer principio de la termodinámica, razona los efectos de la carencia de alimentos en un ser vivo.**

Si un ser vivo no recibe aporte de alimentos que le proporcionen energía ($\Delta Q = 0$), su energía interna irá disminuyendo al realizar trabajo ($\Delta U = \Delta W$), y solo podrá seguir realizando trabajo (y seguir viviendo) hasta que se agote la energía almacenada en su organismo ($\Delta U = 0$).

www.yoquieroaprobar.es

AUTOEVALUACION

1. Según el primer principio de la termodinámica, la energía interna de un sistema aumenta cuando:
- Cede calor y realiza trabajo.
 - Absorbe calor y realiza trabajo.
 - Cede calor y se realiza trabajo sobre él.
 - Absorbe calor y se realiza trabajo sobre él.
- d

2. Indica qué reacciones son endotérmicas:

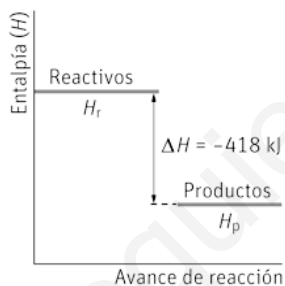
- $C(\text{grafito}) \rightarrow C(\text{diamante}) \Delta H = 2 \text{ kJ}$
- $S(s) + H_2(g) \rightarrow H_2S(g) \Delta H = -20 \text{ kJ}$
- $Mg(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow MgO(s) + 602 \text{ kJ}$
- $N_2(g) + O_2(g) + 180 \text{ kJ} \rightarrow 2 NO(g)$

a y d

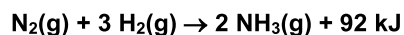
3. Indica las opciones correctas para el proceso representado:

- La energía de los productos es mayor que la energía de los reactivos.
- La reacción es exotérmica y se desprenden 418 kJ
- La reacción inversa es endotérmica y desprende 418 kJ
- La reacción inversa es endotérmica y absorbe 100 kcal.

b y d



4. Deduce cuál es el valor de la entalpía de la reacción de la síntesis de 5 mol de amoníaco a partir de la siguiente reacción química:



- $\Delta H = -92 \text{ kJ}$
- $\Delta H = +230 \text{ kJ}$
- $\Delta H = -230 \text{ kJ}$
- $\Delta H = -460 \text{ kJ}$

c

5. Considerando el grado de desorden de los reactivos y los productos, y la molecularidad, predice el signo de la variación de entropía para las siguientes reacciones químicas:

- $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$
- $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO(g)$
- $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(l)$
- $4 Fe(s) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 Fe_2O_3(s)$

a) positivo; b) no se puede predecir, c) y d) negativo.

6. Indica en qué condiciones es espontánea una reacción en la que las variaciones de entalpía y de entropía tienen valores positivos.

- Nunca puede ser espontánea.
- Solo a temperaturas elevadas.
- Solo a bajas temperaturas.
- A cualquier valor de la temperatura.

b