

- 1.- Sistemas, estados y funciones de estado.
- 2.- Primer principio de la Termodinámica.
- 3.- Energía interna y entalpía. Reacciones a volumen y a presión constante.
  - 3.1. Relación entre ambas.
- 4.- Entalpía estándar de reacción.
  - 4.1. Ecuaciones termoquímicas.
- 5.- Entalpía estándar de formación.
- 6.- Ley de Hess.
- 7.- Aplicación de la ley de Hess: Ciclo de Born-Haber
- 8.- Cálculo de las entalpías de reacción a partir de entalpías de formación.
- 9.- Energía o entalpía de enlace de enlace.
  - 9.1. Cálculo de la energía de reacción a partir de entalpías de enlace aplicando la ley de Hess.
- 10.- Entropía.
  - 10.1. Segundo principio de la termodinámica.
- 11.- Energía libre de Gibbs.
- 12.- Espontaneidad de las reacciones químicas. Influencia de la temperatura.

## DEFINICIÓN DE TERMOQUÍMICA.

Es la parte de la Química que se encarga del estudio del intercambio energético de un sistema químico con el exterior.

Hay sistemas químicos que evolucionan de reactivos a productos **desprendiendo** energía. Son las reacciones **exotérmicas**.

Otros sistemas químicos evolucionan de reactivos a productos **absorbiendo** energía. Son las reacciones **endotérmicas**.

## 1.-SISTEMAS

Es una parte pequeña del universo que se aísla para someterla a estudio.

El resto se denomina **ENTORNO**.

Al conjunto SISTEMA + ENTORNO se le denomina **UNIVERSO**

Pueden ser:

- **Abiertos** (intercambia materia y energía con el entorno).
- **Cerrados** (no intercambia materia y sí energía).
- **Aislados** (no intercambia ni materia ni energía).

En las reacciones químicas:

**SISTEMAS = Conjunto de Sustancias químicas (reactivos y productos)**

## VARIABLES DE ESTADO

Son magnitudes que pueden variar a lo largo de un proceso (por ejemplo, en el transcurso de una reacción química), y definen el estado de un sistema.

- Presión.
- Temperatura.
- Volumen.
- Concentración.

Algunas variables dependen solo del estado en que se encuentra el sistema y no de cómo ha evolucionado para llegar a él, son las variables de estado y las funciones de estado. Otras como el calor y el trabajo si dependen del camino seguido hasta llegar a un determinado estado.

## FUNCIONES DE ESTADO

- Son variables de estado que tienen un valor único para cada estado del sistema.
- Su variación sólo depende del estado inicial y final y no del camino desarrollado.
- Son funciones de estado: Presión, temperatura, energía interna, entalpía.
- NO lo son: calor, trabajo.

## TRABAJO TERMODINÁMICO:

En las reacciones químicas donde hay un incremento en el número de moles, hay una expansión de los gases contra la presión exterior. Para determinar el valor del trabajo realizado por una fuerza externa cuando el sistema se expande, consideramos un gas encerrado en un cilindro de superficie  $S$ .

A partir de la expresión del trabajo físico:  $W = \vec{F} \cdot \vec{\Delta x}$

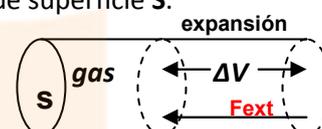
Como la fuerza y el desplazamiento tienen sentidos opuestos:  $W = -F\Delta x$

La fuerza externa está relacionada con la presión exterior (pudiendo ser la presión atmosférica):

$$F = P \cdot S \rightarrow W = -P \cdot S \cdot \Delta x \rightarrow \boxed{W = -P\Delta V}$$

Si  $\Delta V > 0$ . Expansión del sistema, el trabajo lo realiza el sistema y es negativo.  $W < 0$

Si  $\Delta V < 0$ . Compresión del sistema, el trabajo se realiza sobre el sistema y es positivo.  $W > 0$ .



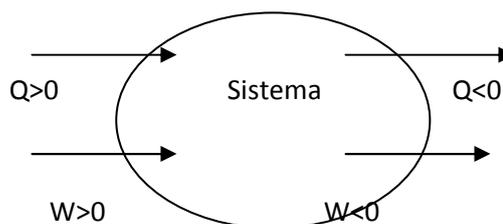
## 2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

**TODO SISTEMA POSEE UNA PROPIEDAD TERMODINÁMICA, LLAMADA ENERGÍA INTERNA, QUE TOMA UN VALOR DEFINIDO PARA CADA CASO Y QUE AUMENTA CUANDO EL SISTEMA ABSORBE CALOR O SOPORTA UN TRABAJO.**

ENERGÍA INTERNA ( $U$ ): es la energía total del sistema.

- Es imposible medirla.
- En cambio, sí se puede medir s

$$\Delta U = Q + W$$



Actualmente, se sigue el criterio de que toda energía aportada al sistema (desde el entorno) se considera positiva, mientras que la extraída del sistema (al entorno) se considera negativa.

Así,  $Q$  y  $W > 0$  si se realizan a favor del sistema.

La energía interna  $U$ , es función de estado.

EL primer principio también se puede enunciar en términos de conservación de la energía. Toda energía absorbida o perdida por un sistema se intercambia con los alrededores o entorno, con lo que la energía total del universo permanece inalterada.

### CALOR A VOLUMEN CONSTANTE ( $Q_v$ )

Es el intercambio de energía en un recipiente cerrado que no cambia de volumen.

Si  $V = \text{constante}$ , es decir,  $\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$

$$Q_v = \Delta U$$

### CALOR A PRESIÓN CONSTANTE ( $Q_p$ )

La mayoría de los procesos químicos ocurren a presión constante, normalmente la atmosférica.

En este caso, como  $p = \text{cte}$ , se cumple que  $W = -p \cdot \Delta V$  (el signo negativo se debe al criterio de signos adoptado). Si  $\Delta V > 0$  el sistema realiza un trabajo hacia el entorno y en consecuencia pierde energía.

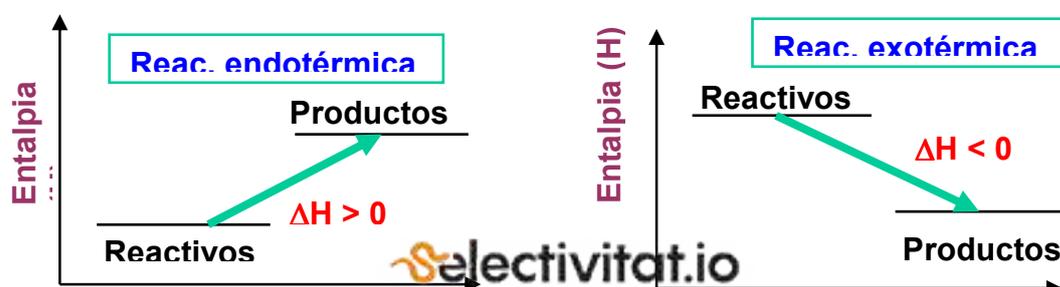
$$\Delta U = Q_p - p \Delta V \quad U_2 - U_1 = Q_p - p (V_2 - V_1)$$

$$Q_p + U_1 + p V_1 = U_2 + p V_2$$

Llamaremos **entalpía "H"** a " $U + p V$ " de manera que:

$$H_1 = U_1 + p V_1 \quad H_2 = U_2 + p V_2$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$



La magnitud entalpía es función de estado .

### RELACIÓN DE $Q_v$ Y $Q_p$ .

En gases aplicando la ecuación de los mismos:

$$pV = n R T$$

Si  $p$  y  $T$  son constantes, la ecuación se cumplirá para los estados inicial y final: ( $p V_1 = n_1 R T$ ) ( $p V_2 = n_2 R T$ ) con lo que restando ambas expresiones también se cumplirá que:

$$p \Delta V = \Delta n R T$$

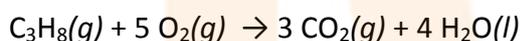
Como  $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$  se cumplirá que: (a  $p = \text{cte}$ )

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

En reacciones de sólidos y líquidos apenas se produce variación de volumen y  $Q_v = Q_p$ , es decir:

$$\Delta U \cong \Delta H$$

**Ejemplo: Determinar la variación de energía interna para el proceso de combustión de 1 mol de propano a 25°C y 1 atm, si la variación de entalpía, en estas condiciones, vale -2219,8 kJ.**



$$\Delta H = -2219,8 \text{ kJ}$$

$$n_{\text{reactivos}} = 1 + 5 = 6 ; n_{\text{productos}} = 3 \text{ (sólo moles de gases)} \quad \Delta n = -3$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R T = -2219 \text{ kJ} + 3 \text{ mol} \cdot (8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K} = -2214 \text{ kJ}$$

### 4.-ENTALPÍA ESTÁNDAR DE LA REACCIÓN

Se llama entalpía de reacción al incremento entálpico de una reacción en la cual, tanto reactivos como productos están en condiciones estándar ( $p = 1 \text{ atm}$ ;  $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C}$ ; concentración de sustancias disueltas =  $1 \text{ M}$ ).

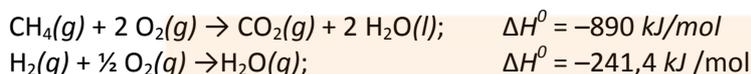
Se expresa como  $\Delta H^0$  y como se mide en  $J$  o  $kJ$  depende de cómo se ajuste la reacción.

$$\Delta H_0 = H_{\text{productos}}^0 - H_{\text{reactivos}}^0$$

## Ecuaciones termoquímicas

Expresan tanto los reactivos como los productos indicando entre paréntesis su estado físico, y a continuación la variación energética expresada como  $\Delta H$  (habitualmente como  $\Delta H^0$ ).

Ejemplos:



**Nota:**  $\Delta H$  depende del número de moles que se forman o producen. Por tanto, si se ajusta poniendo coeficientes dobles, habrá que multiplicar  $\Delta H^0$  por 2:



## 5.-ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN (CALOR DE FORMACIÓN).

Es el incremento entálpico ( $\Delta H$ ) que se produce en la reacción de formación de **un mol** de un determinado compuesto a partir de los elementos en el estado físico normal (en condiciones estándar).

Se expresa como  $\Delta H_f^0$ . Se trata de un "calor molar", es decir, el cociente entre  $\Delta H^0$  y el número de moles formados de producto. Por tanto, se mide en kJ/mol.

Ejemplos:



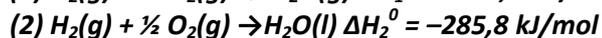
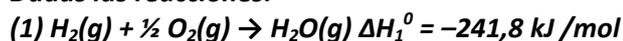
## 6.-LEY DE HESS. (SELECTIVIDAD)

" $\Delta H$ " en una reacción química es constante con independencia de que la reacción se produzca en una o más etapas.

Recuerda que  $H$  es función de estado. Por tanto, si una ecuación química se puede expresar como combinación lineal de otras, podremos igualmente calcular  $\Delta H$  de la reacción global combinando los  $\Delta H$  de cada una de las reacciones.

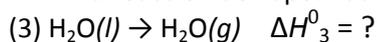
Ejemplo:

**Dadas las reacciones:**



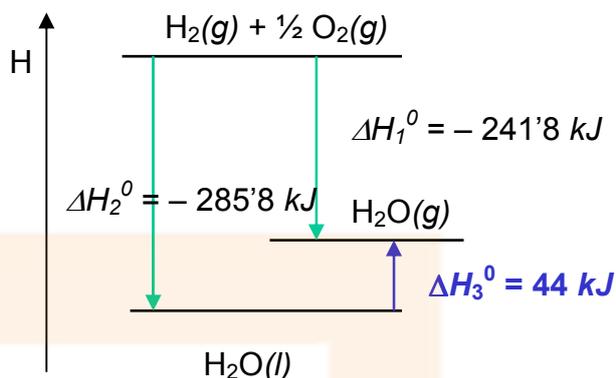
**calcular la entalpía de vaporización del agua en condiciones estándar.**

La reacción de vaporización es:



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

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -241,8 \text{ kJ} - (-285,8 \text{ kJ}) = 44 \text{ kJ}$$

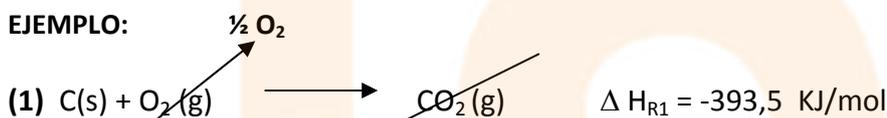


$\Delta H_{\text{vaporización}}^0 \text{ (agua)} = 44 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$

Diagrama entálpico

puesto que hay que dividir  $\Delta H^0$  entre el número de moles de agua vaporizados.

EJEMPLO:



(invirtiendo el sentido de la reacción 2 y sumando la anterior (1) obtenemos la reacción 3)

$\Delta H_{R3} = \Delta H_{R1} - \Delta H_{R2} = (-393,5) - (-283,0) = -110,5 \text{ KJ/mol}$

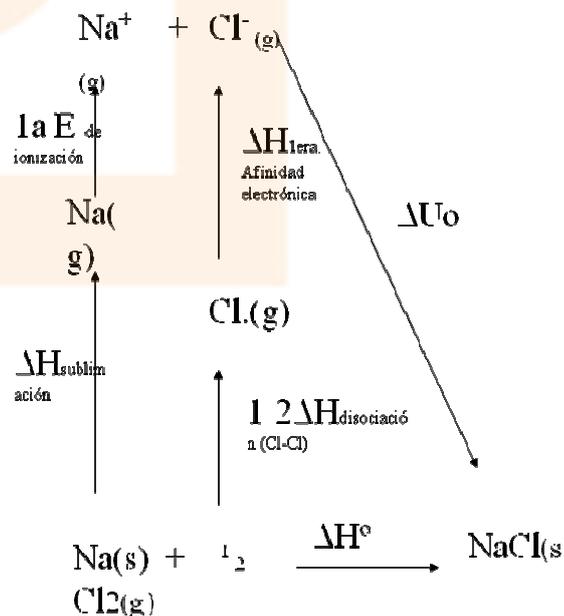
7.- APLICACIÓN DE LA LEY DE HESS: CICLO DE BORN HABER.-

La reacción global de formación de NaCl es:



que puede considerarse suma de las siguientes reacciones:

- $\text{Na}(s) \rightarrow \text{Na}(g) \quad (\Delta H_{\text{subl}} = +107,8 \text{ kJ})$
- $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g) \quad (\frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} = +121,3 \text{ kJ})$
- $\text{Cl}(g) \rightarrow \text{Cl}^-(g) \quad (\Delta H_{\text{AE}} = -348,8 \text{ kJ})$
- $\text{Na}(g) \rightarrow \text{Na}^+(g) \quad (\Delta H_{\text{EI}} = +495,4 \text{ kJ})$
- $\text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{NaCl}(s) \quad (U = ?)$



De donde puede deducirse su valor de energía reticular (Ver tema enlace químico):

$$U = H_f - (\Delta H_{\text{subl}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{AE}} + \Delta H_{\text{EI}})$$

$$U = -411'1 \text{ kJ} - (107'8 \text{ kJ} + 121'3 \text{ kJ} - 348'8 \text{ kJ} + 495'4 \text{ kJ}) = -786'8 \text{ kJ}$$

**Ejemplo: Calcula el valor de la energía de red del bromuro de calcio  $\text{CaBr}_2$ , a partir de los datos siguientes:**

**Entalpía de formación del  $\text{CaBr}_2 = -675 \text{ kJ/mol}$**

**Calor de sublimación del  $\text{Ca}(s) = 121 \text{ kJ/mol}$**

**Calor de vaporización del  $\text{Br}_2(l) = 315 \text{ kJ/mol}$**

**1ª energía de ionización del  $\text{Ca} = 589,5 \text{ kJ/mol}$**

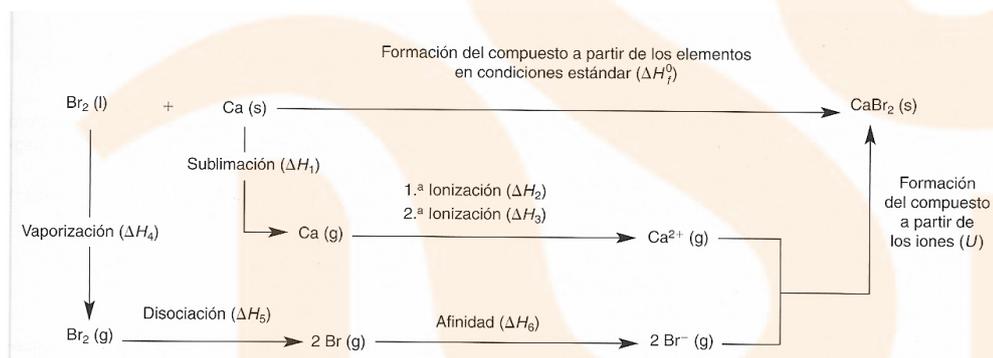
**2ª energía de ionización del  $\text{Ca} = 1145 \text{ kJ/mol}$**

**Energía de disociación del  $\text{Br}_2(g) = 193 \text{ kJ/mol}$**

**Afinidad electrónica del  $\text{Br}(g) = -324 \text{ kJ/mol}$**

**Represente el ciclo de Born-Haber y cada una de las etapas.**

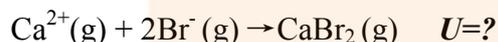
Respuesta: En condiciones estándar, el Ca es sólido y el  $\text{Br}_2$  es líquido.



**-Formación de  $\text{CaBr}_2$  a partir de los elementos estándar:**



**-Formación de  $\text{CaBr}_2$  a partir de los iones  $\text{Ca}^{2+}(g)$  y  $\text{Br}^-(g)$ :**



**-Procesos que debe realizar el  $\text{Ca}(s)$  para convertirse en  $\text{Ca}^{2+}(g)$ :**

- Sublimación del  $\text{Ca}(s)$



- Ionizarse una vez:

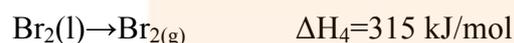


- Ionizarse una segunda vez:



-Procesos que debe sufrir el  $\text{Br}_2(\text{l})$  para convertirse en  $\text{Br}^-(\text{g})$ :

- Vaporización:



- Disociación de un mol de  $\text{Br}_2(\text{g})$ :



- Afinidad electrónica de dos moles de  $\text{Br}(\text{g})$ :



-Cálculo de la energía de red. Aplicando la ley de Hess tenemos:

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + U; \text{ y despejando } U,$$

$$U = \Delta H_f - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6 = -675 - 121 - 589.5 - 1145 - 315 - 193 - 2 \cdot (-324.5) = -2390,5 \text{ kJ/mol}$$

### 8.-CÁLCULO DE $\Delta H^0$ (CALOR DE REACCIÓN) A PARTIR DE $\Delta H_f^0$ .

Aplicando la ley de Hess podemos demostrar que:

$$\Delta H^0 = \sum n_p \times \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \times \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$\Delta H_f^0$  de todos los elementos en estado estándar es 0.

Ejemplo:

**Conocidas las entalpías estándar de formación del butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), agua líquida y  $\text{CO}_2$ , cuyos valores son respectivamente -124,7, -285,8 y -393,5 kJ/mol, calcular la entalpía estándar de combustión del butano (entalpía molar).**

La reacción de combustión del butano es:



$$\Delta H^0 = \sum n_p \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^0(\text{reactivos}) = \\ 4 \text{ mol}(-393,5 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ mol}(-285,8 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol}(-124,7 \text{ kJ/mol}) = -2878,3 \text{ kJ}$$

Luego la entalpía estándar de combustión será:

$$\Delta H_{\text{combustión}}^0 = -2878,3 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

puesto que hay que dividir  $\Delta H^0$  entre el número de moles de butano quemados.

## 9.-ENERGÍA DE ENLACE.(SELECTIVIDAD)

**“Es la energía necesaria para romper un mol de un enlace de una sustancia en estado gaseoso”.**

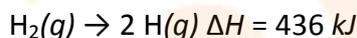
En el caso de moléculas diatómicas con un solo enlace, se corresponde con la energía necesaria para disociar 1 mol de dicha sustancia en los átomos que la constituyen.

Para moléculas poliatómicas, la energía de enlace se toma como el valor medio necesario para romper cada uno de los enlaces iguales. Así por ejemplo, se sabe que para romper el primer enlace H–O del H<sub>2</sub>O se precisan 495 kJ/mol mientras que sólo se precisan 425 kJ/mol para romper el segundo, por lo que se suele tomar el valor medio (460 kJ/mol) como energía del enlace H–O.

$A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g) \Delta H = E_{\text{enlace}} = E_e$ ; y se verifica que:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum n \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum n \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

**Ejemplo:**

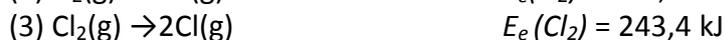
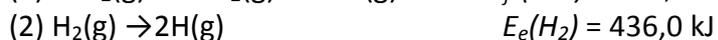
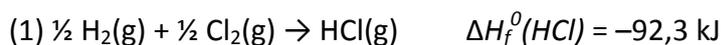
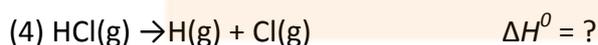


- Es positiva (es necesario aportar energía al sistema)
- Es una entalpía molar que se mide en kJ/mol.
- Es difícil de medir.
- Se suele calcular aplicando la ley de Hess.

### 9.1.-Ejemplo de cálculo de energías de enlace.

**Calcular la energía del enlace H-Cl en el cloruro de hidrógeno conociendo  $\Delta H_f^0(HCl)$  cuyo valor es  $-92,3 \text{ kJ/mol}$  y las entalpías de disociación (energías de enlace) del H<sub>2</sub> y del Cl<sub>2</sub> de la tabla adjunta.**

La reacción de disociación del HCl será:



$$\Delta H^0_4 = -\Delta H^0_1 + \frac{1}{2} (\Delta H^0_2) + \frac{1}{2} (\Delta H^0_3)$$

$$\Delta H^0 = -(-92,3 \text{ kJ}) + \frac{1}{2} (436,0 \text{ kJ}) + \frac{1}{2} (243,4 \text{ kJ}) = 432,0 \text{ kJ}$$

Enlace	$E_e$ (kJ/mol)
H–H	436
C–C	347
C=C	620
C≡C	812
O=O	499
Cl–C	243
C–H	413
C–O	315
C=O	745
O–H	460
Cl–H	432
Cl–Cl	243

$$E_e(\text{HCl}) = 432,0 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

puesto que en la reacción (4) se disocia un mol de enlaces H-Cl.

## 10.-ENTROPÍA (S)

Mide el grado de desorden de un sistema; se representa por la letra S, cuanto mayor es el desorden de un sistema, mayor es su entropía. La entropía de un sistema en estado gaseoso es mayor que la de otro líquido y esta mayor que la de un sólido; también es mayor la de una disolución que la de sus componentes por separado. Ésta aumenta con la temperatura ya que aumenta la energía cinética de las partículas.

Cuando un sistema intercambia energía con el entorno, la variación que experimenta su entropía depende del calor intercambiado y de la temperatura a la que se produzca el intercambio. La razón estriba en que a temperaturas altas, el sistema tiene ya una entropía elevada, y recibir una determinada cantidad de calor supone un cambio en su estado que es menos significativo que el que experimentaría si recibiese esa misma cantidad de calor a baja temperatura, cuando su entropía es menor.

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

En los procesos irreversibles, aquellos en los que el sistema no puede retornar al mismo estado inicial, ya que puede ocurrir por ejemplo que parte de la energía se ha disipado a los alrededores, y no todo el calor puede volver a convertirse en trabajo. Una de las causas de la irreversibilidad de los procesos es el rozamiento, o las diferencias muy grandes de temperatura entre el sistema y en entorno, la viscosidad, etc. Es por lo que debemos definir una magnitud que nos permita determinar en qué grado la energía es degradada. Existe cierto paralelismo entre degradación de energía y aumento de entropía.

Es una medida del desorden del sistema que sí puede medirse y tabularse.

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

Existen tablas de  $S^0$  (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.

En una reacción química:

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

**La entropía es una función de estado.**

Ejemplo:

Calcula  $\Delta S^\circ$  para las siguientes reacciones químicas: a)  $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO(g)$ ; b)  $3 H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ . Datos:  $S^\circ (J \cdot mol^{-1} K^{-1})$ :  $H_2(g) = 130,6$ ;  $O_2(g) = 205$ ;  $N_2(g) = 191,5$ ;  $NO(g) = 210,7$ ;  $NH_3(g) = 192,3$

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

$$\text{a) } \Delta S^\circ = 2 \text{ mol} \cdot 210,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - (191,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = \mathbf{24,9 \text{ J} \times \text{K}^{-1}}$$

$$\text{b) } \Delta S^\circ = 2 \cdot 192,3 \text{ J K}^{-1} - (3 \text{ mol} \cdot 130,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 191,5 \text{ J K}^{-1}) = \mathbf{-198,7 \text{ J} \times \text{K}^{-1}}$$

### 10.1.-SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

**“En cualquier proceso espontáneo la entropía total del universo tiende a aumentar siempre”.**

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) \geq 0$$

A veces el sistema pierde entropía (se ordena) espontáneamente. En dichos casos el entorno se desordena. Esto explica los procesos de condensación de sustancias.

El segundo principio se puede enunciar también en base a lo que sabemos que el trabajo y el calor no son cualitativamente equivalentes, en los procesos irreversibles. El calor no se puede transformar íntegramente en trabajo ya que parte de este se disipa a los alrededores, mientras que el proceso inverso si es posible. De ahí el enunciado dado por Kelvin en 1851 en base a este principio:

**“Es imposible construir una máquina que operando cíclicamente convierta en trabajo toda la energía que recibe en forma de calor de una fuente térmica”**

- La entropía tiene un comportamiento distinto en los procesos reversibles e irreversibles
- “La entropía de cualquier sustancia a 0 K es igual a 0” (máximo orden).
- Las  $S$  de los elementos en condiciones estándar no son “0” sino que son positivas. Puesto que el valor de entropía a 0 K vale 0 (3<sup>er</sup> principio de la termodinámica).
- En realidad lo que establece este principio es que la entropía del universo (no la del sistema) es la que aumenta durante un proceso espontáneo. Por eso pueden darse procesos espontáneos en los que el sistema se vuelva más ordenado (disminuya su entropía), siempre que el entorno aumente su desorden y en conjunto la del universo aumente.

-Equivale a decir que no se puede bajar de dicha temperatura. En **procesos reversibles (ideales, no reales)** y a **temperatura constante** se puede calcular  $\Delta S$  de un sistema como:

Si el proceso químico se produce a presión constante:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}}/T \quad \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta H_{\text{entorno}}/T$$

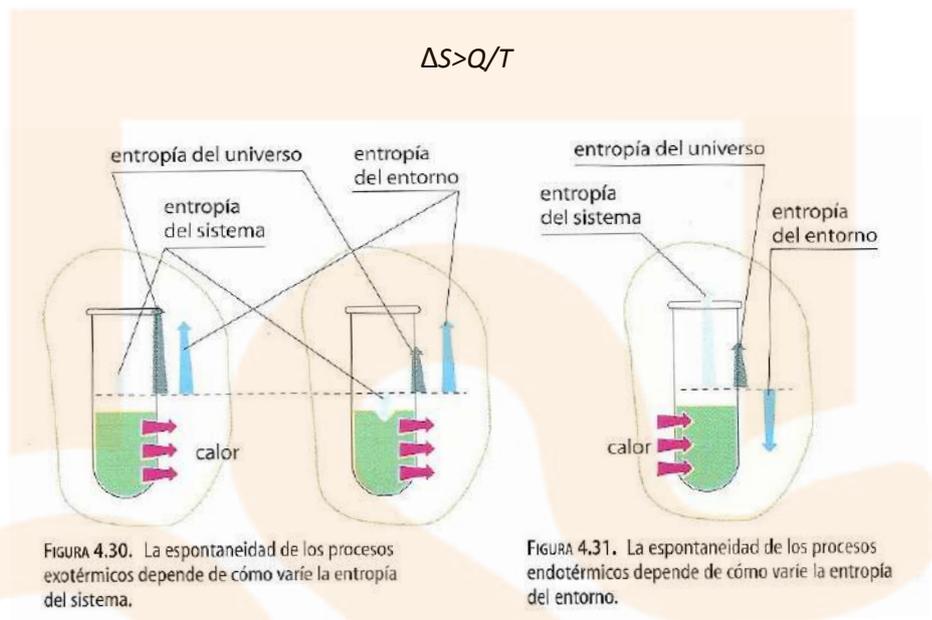
La energía transferida del sistema al entorno será la misma pero de signo opuesto:

$$-\Delta H_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{entorno}}$$

$S^{\circ}$  (entropía molar estándar) se mide en  $J \times mol^{-1} \times K^{-1}$ .

$\Delta S_{\text{reacción}}$  se mide en  $J \times K^{-1}$

Realmente esto no ocurre casi nunca y realmente en procesos espontáneos:



## 11.-ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ( $\Delta G$ ) (ENERGÍA LIBRE O ENTALPÍA LIBRE)

Hemos visto que para predecir la espontaneidad de un proceso termodinámico hay que tener en cuenta aspectos energéticos y aspectos entrópicos. Si el sistema evoluciona de manera que disminuye su energía pero aumenta su entropía será espontánea necesariamente. Siempre no va a ser así, y por tanto vamos a relacionar en una sola magnitud estos dos términos dando cabida a una nueva función de estado, denominada **Energía libre de Gibbs (G)** :

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) > 0 \quad (\text{p. espontáneos})$$

Multiplicando por T:

$$T \Delta S(\text{universo}) = T \Delta S(\text{sistema}) - \Delta H_{\text{sistema}}$$

Si consideramos el producto de  $-T\Delta S(\text{universo})$  como la disminución de una nueva magnitud denominada  $\Delta G$  (energía libre de Gibbs), la expresión que queda es:

$$- T \Delta S(\text{sistema}) + \Delta H(\text{sistema}) = \Delta G < 0$$

Definiéndose una nueva función termodinámica que se expresa :

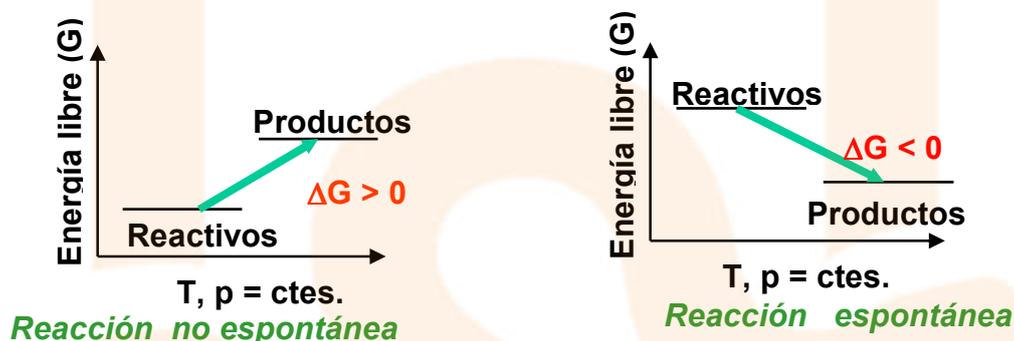
$$G = H - TS$$

- En procesos espontáneos se cumple siempre que:  $\Delta G < 0$
- Si  $\Delta G > 0$  la reacción no es espontánea.
- Si  $\Delta G = 0$  el sistema está en equilibrio.

G es una función de estado.

Al igual que el incremento entálpico el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de  $\Delta G_f^0$  de reactivos y productos:

$$\Delta G^0 = \sum n_p \times \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \times \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$



## 12.-ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS(SELECTIVIDAD)

No siempre las reacciones exotérmicas son espontáneas.

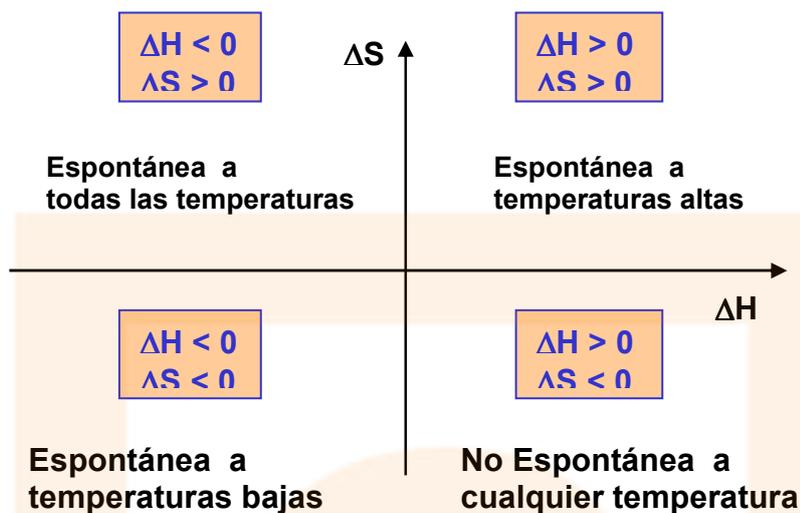
Hay reacciones endotérmicas espontáneas:

- Evaporación de líquidos.
- Disolución de sales...
- $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_4^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$   $\Delta H^0 = 14,7 \text{ kJ}$
- $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$   $\Delta H^0 = 44,0 \text{ kJ}$

Una reacción es espontánea cuando  $\Delta G = (\Delta H - T \cdot \Delta S)$  es negativo.

Según sean positivos o negativos los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  ( $T$  siempre es positiva) se cumplirá que:

- $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$   $\Delta G < 0$  Espontánea
- $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$   $\Delta G > 0$  No espontánea
- $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$   $\Delta G < 0$  a  $T$  bajas  $\Delta G > 0$  a  $T$  altas
- $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$   $\Delta G < 0$  a  $T$  altas  $\Delta G > 0$  a  $T$  bajas



Ejemplo:

¿Será o no espontánea la siguiente reacción  $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$  sabiendo que  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol)  $\text{H}_2\text{O} = -285,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = -187,8$  y que  $S$  (J/molK)  $\text{H}_2\text{O} = 69,9$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 109,6$ ;  $\text{O}_2 = 205,0$ ?

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

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

$$2 \text{ mol } (-285,8 \text{ kJ/mol}) + 0 - 2 \text{ mol } (-187,8 \text{ kJ/mol}) = -196,0 \text{ kJ}$$

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

$$2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{O}_2) - 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) =$$

$$2 \text{ mol } (69,9 \text{ J/mol K}) + 1 \text{ mol } (205,0 \text{ J/mol K}) - 2 \text{ mol } \times (109,6 \text{ J/mol K}) = 126,0 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -196,0 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 0,126 \text{ kJ/K} = -233,5 \text{ kJ}$$

luego será espontánea.

**Ejercicios propuestos:**

1.- Un gas, desde un cierto estado inicial, sufre una serie de cambios físicos que le llevan de nuevo al mismo estado. Durante estos cambios, el gas desprende 100 calorías y absorbe 50 cal. Calcular:

- Variación de energía interna.
- Q
- W
- ¿Se efectuó un trabajo por o sobre el gas?

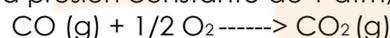
2.- Para cada una de las reacciones siguientes, explicar si el calor desprendido a presión constante es menor, mayor o igual, al calor desprendido a volumen constante.

- $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + 12 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 12 \text{CO}_2(\text{g}) + 11 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

3.- Cuando el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se hace reaccionar con el cinc, se forma  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{H}_2$ . En el proceso se desprende una cantidad de calor de 164,7 KJ/mol cuando la reacción se efectúa a la presión de 1 atm. Expresar la ecuación química correspondiente y calcular el calor desprendido a volumen constante. (T=298 K)

R-  $Q_v = -167,2 \text{ KJ}$

4.- Se quema a presión constante de 1 atm, CO para convertirlo en  $\text{CO}_2$ :

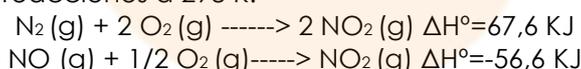


- Calcular el trabajo exterior producido al quemar 14 g.
  - Calcular el calor de reacción (a P=cte). Las entalpías normales de formación de CO y  $\text{CO}_2$  son respectivamente, -110,5 KJ/mol y -393,5 KJ/mol.
  - Calcular la variación de energía interna que se ha producido en el sistema. (T=298K)
- R- a)  $W = 619 \text{ J}$ , b)  $\Delta H_r = -141,5 \text{ KJ}$ , c)  $\Delta U = -140,9 \text{ KJ}$ .

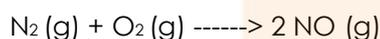
5.- La cantidad de 28 g de monóxido de carbono reacciona con la suficiente cantidad de hidrógeno para producir metanol líquido, desprendiéndose 31,70 Kcal. Los calores de combustión del hidrógeno y del monóxido de carbono son, respectivamente -68,31 y -67,41 Kcal/mol. Calcular el calor de combustión del metanol líquido.

R-  $\Delta H = -172,3 \text{ Kcal/mol}$ .

6.- A partir de las siguientes reacciones a 298 K:

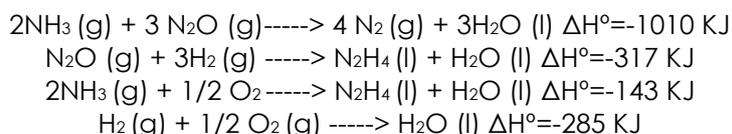


Calcular  $\Delta H^\circ$  para la reacción:



R-  $\Delta H = 180,8 \text{ KJ}$

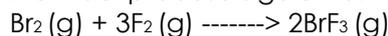
7.- Calcular la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) a partir de los siguientes datos:



Calcular la entalpía de combustión de la hidracina líquida en oxígeno, siendo los productos de la reacción nitrógeno molecular y agua líquida.

R-  $\Delta H_r = 50,25 \text{ KJ}$ ;  $\Delta H_c = -620 \text{ KJ}$ .

8.- Calcular el calor de reacción a 298 K del proceso siguiente:



Si la energía de los enlaces son:

Br-F=47 Kcal; F-F=38 Kcal; Br-Br=46 Kcal.

R-  $\Delta H_r = -122$  Kcal

9.- Para la reacción  $\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\Delta H_r = -65,69$  KJ/mol. Calcular la entalpía estándar de formación del  $\text{PbO}(\text{s})$  sabiendo que las entalpías estándar de formación el  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{CO}(\text{g})$  son respectivamente -393,5 KJ/mol y -110,5 KJ/mol.

R=-217,3 KJ/mol.

10.- Dado el siguiente proceso (que debe ajustarse):



Calcúlese la entalpía estándar de esa reacción, sabiendo los valores de las entalpías de formación estándar del cloruro de hidrógeno (-22,06 Kcal/mol), del metano (-17,88 Kcal/mol) y del cloroformo o triclorometano (-32,14 Kcal/mol).

R-  $\Delta H_r = -80,4$  Kcal/mol

11.- Calcular el calor de combustión a presión constante del etileno a partir de los siguientes datos:

Entalpías de formación estándar  $\Delta H_f \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = -12,50$  Kcal/mol

$\Delta H_f \text{CO}_2(\text{g}) = -319,88$  KJ/mol

$\Delta H_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -68,32$  Kcal/mol

R = -302,2 Kcal/mol

12.- El calor de formación del gas butano a partir de sus elementos vale -29,81 Kcal/mol mientras que los calores de formación del  $\text{CO}_2$  y vapor de agua son, respectivamente, -94,03 Kcal/mol y -57,80 Kcal/mol establecer:

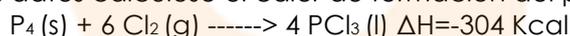
a) La reacción de combustión completa de dicho hidrocarburo.

b) Calorías que una bombona de gas butano de 4 Kg es capaz de suministrar.

c) El volumen de oxígeno gaseoso, medido en condiciones normales, que se consumirá en la combustión de todo el butano contenido en la bombona.

R- b) -43814 Kcal, c) 10,04 m<sup>3</sup>

13.- A partir de los siguientes datos calcúlese el calor de formación del pentacloruro de fósforo (s).

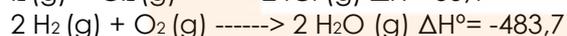
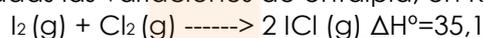


14.- Calcular el calor de formación del amoníaco a partir de las siguientes entalpías de enlace:

$\Delta H_e^\circ(\text{N}=\text{N}) = 945$  KJ/mol,  $\Delta H_e^\circ(\text{H}-\text{H}) = 436$  KJ/mol,  $\Delta H_e^\circ(\text{N}-\text{H}) = 388$  KJ/mol

R= -38 KJ/mol

15.- Dadas las variaciones de entalpía, en KJ/mol de las siguientes reacciones químicas:



Razone brevemente si son correctas o no las siguientes afirmaciones:

a- La formación de ICl, a 25°C, es una reacción exotérmica.

b- En la formación de 18g de agua, a 25°C, se desprenderán 483,7 KJ

c- La reacción de formación del agua será un proceso espontáneo.

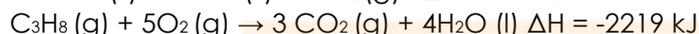
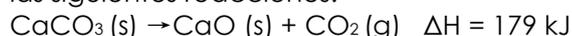
d- El cloruro de yodo, a 25°C, se descompondrá espontáneamente en sus elementos.

16.- Se comunica a un sistema una cantidad de calor de 800 calorías y el sistema realiza un trabajo de 2kJ. ¿Cuál es la variación de su energía interna?

17.- El calor de combustión del butano gaseoso a presión constante y 25°C, a dióxido de carbono gas y agua líquida es  $\Delta H = -688,0$  kcal/mol. Los calores de formación estándar de estas dos últimas sustancias son, respectivamente,  $-94$  y  $68,3$  Kcal/mol. Calcular:

- El calor de formación del butano a presión constante.
- El calor de combustión a volumen constante.

18.- En un horno de preparación de cal, CaO, que utiliza propano como combustible, se producen las siguientes reacciones:



¿Qué masa de propano se debe quemar para descomponer 100 kg de carbonato de calcio, si sólo se aprovecha el 40 % del calor desprendido?

19.- Calcula el valor de la energía de red del compuesto iónico yoduro de potasio, KI, a partir de los datos siguientes:

Entalpía de formación del KI =  $-327,7$  kJ/mol

Calor de sublimación del K(s) =  $90$  kJ/mol

Calor de sublimación del  $\text{I}_2(\text{s})$  =  $62$  kJ/mol

Energía de ionización del  $\text{I}_2(\text{g})$  =  $151$  kJ/mol

Energía de ionización del K(g) =  $418,7$  kJ/mol

Afinidad electrónica del I(g) =  $-295$  kJ/mol

Representa el ciclo de Born-Haber y describe cada proceso.

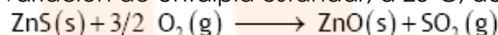
R:  $-647,9$  kJ/mol

### EJERCICIOS SELECTIVIDAD:

Siempre aparecen en una de las dos opciones y generalmente como problema 5 o 6 con valoración máxima de 2 puntos.

### SELECTIVIDAD 2006:

1.- a) Calcule la variación de entalpía estándar, a 25°C, de la reacción:



b) ¿Qué calor se absorbe o desprende, a presión constante, cuando reaccionan 150 g de ZnS con oxígeno gaseoso?

Datos:  $\Delta H^\circ_f [\text{ZnS}(\text{s})] = -203$  kJ/mol,  $\Delta H^\circ_f [\text{ZnO}(\text{s})] = -348$  kJ/mol,  $\Delta H^\circ_f [\text{SO}_2(\text{g})] = -296$  kJ/mol.

Masas atómicas: S = 32; Zn = 65'4.

\*2.- a) ¿Qué se entiende por energía reticular?

b) Represente el ciclo de Born-Haber para el bromuro de sodio.

c) Exprese la entalpía de formación ( $\Delta H_f$ ) del bromuro de sodio en función de las siguientes variables: la energía de ionización (I) y el calor de sublimación (S) del sodio,

la energía de disociación (D) y la afinidad electrónica (AE) del bromo y la energía reticular (U) del bromuro de sodio.

3.- El pentaborano nueve se quema según la reacción:



Calcule:

a) La entalpía estándar de la reacción, a 25°C.

b) El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de un gramo de B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>.

Datos:  $\Delta H^\circ_f [\text{B}_5\text{H}_9(\text{l})] = 73'2$  kJ/mol;  $\Delta H^\circ_f [\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})] = -1263$  kJ/mol;  $\Delta H^\circ_f [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285'8$  kJ/mol.

Masas atómicas: H = 1; B = 11.

\*4.- Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

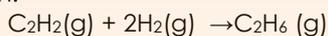
- Toda reacción exotérmica es espontánea.

- b) En toda reacción química espontánea, la variación de entropía es positiva.  
c) En el cambio de estado  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se produce un aumento de entropía.

\*5.- Para una reacción determinada  $\Delta H = 100 \text{ kJ}$  y  $\Delta S = 300 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura razone:

- a) Si la reacción será espontánea a temperatura inferior a  $25^\circ\text{C}$ .  
b) La temperatura a la que el sistema estará en equilibrio.

6.- Calcule la variación de entalpía estándar de hidrogenación, a  $25^\circ\text{C}$ , del acetileno para formar etano según la reacción:



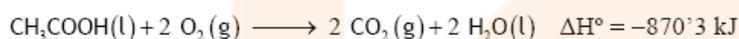
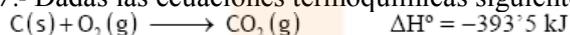
a) A partir de las energías medias de enlace.

b) A partir de las entalpías estándar de formación, a  $25^\circ\text{C}$ .

Datos: Energías medias de enlace en  $\text{kJ/mol}$ :  $(\text{C}-\text{H}) = 415$ ;  $(\text{H}-\text{H}) = 436$ ;  $(\text{C}-\text{C}) = 350$ ;  $(\text{C}\equiv\text{C}) = 825$ .

$\Delta H^\circ_f [\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] = -85 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f [\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] = 227 \text{ kJ/mol}$ .

7.- Dadas las ecuaciones termoquímicas siguientes:



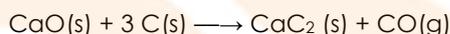
Calcule:

a) La entalpía estándar de formación del ácido acético.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendido en la combustión de 1 kg de este ácido.

Masas atómicas:  $\text{C} = 12$ ;  $\text{O} = 16$ ;  $\text{H} = 1$ .

8.- Las entalpías estándar de formación a  $25^\circ\text{C}$  del  $\text{CaO}(\text{s})$ ,  $\text{CaC}_2(\text{s})$  y  $\text{CO}(\text{g})$  son, respectivamente,  $-636$ ,  $-61$  y  $-111 \text{ kJ/mol}$ . A partir de estos datos y de la siguiente ecuación:



calcule:

a) La cantidad de calor, a presión constante, necesaria para obtener una tonelada de  $\text{CaC}_2$ .

b) La cantidad de calor, a presión constante, necesaria para obtener 2 toneladas de  $\text{CaC}_2$  si el rendimiento del proceso es del 80 %.

Masas atómicas:  $\text{C} = 12$ ;  $\text{Ca} = 40$ .

### SELECTIVIDAD 2007

9.- Dada la reacción:



Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando:

a) Las entalpías de enlace.

b) Las entalpías de formación estándar.

Datos: Entalpías de enlace en  $\text{kJ/mol}$ :  $(\text{C}-\text{H}) = 414$ ;  $(\text{Cl}-\text{Cl}) = 243$ ;  $(\text{C}-\text{Cl}) = 339$ ;

$(\text{H}-\text{Cl}) = 432$ .  $\Delta H^\circ_f [\text{CH}_4(\text{g})] = -74,9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f [\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})] = -82 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f [\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ/mol}$ .

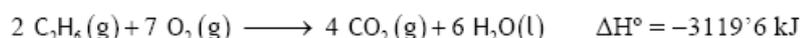
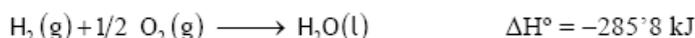
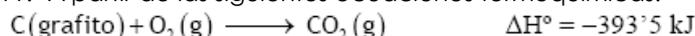
10.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad.

b) La entropía disminuye en las reacciones exotérmicas.

c) La energía libre de Gibbs es independiente del camino por el que transcurre la reacción.

11.- A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcule:

a) La entalpía de formación estándar del etano.

b) La cantidad de calor, a presión constante, que se libera en la combustión de 100 g de etano.  
Masas atómicas: C = 12; H = 1.

12.- La descomposición térmica del clorato de potasio se produce según la reacción (sin ajustar):  
$$\text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{KCl}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$$

Calcule:

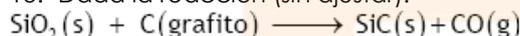
a) La entalpía de reacción estándar.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendido al obtener 30 L de oxígeno, medidos a 25°C y 1 atmósfera.

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\Delta H_f^\circ [\text{KClO}_3(\text{s})] = -414 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{KCl}(\text{s})] = -436 \text{ kJ/mol}$ .

13.- Dada la reacción (sin ajustar):



a) Calcule la entalpía de reacción estándar.

b) Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura, calcule la temperatura mínima para que la reacción se produzca espontáneamente.

Datos:  $\Delta H_f^\circ [\text{SiC}(\text{s})] = -65,3 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{SiO}_2(\text{s})] = -910,9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ [\text{CO}(\text{g})] = -110,5 \text{ kJ/mol}$ .

Variación de entropía de la reacción:  $\Delta S^\circ = 353 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

14.- Sabiendo que las entalpías de formación estándar del  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son, respectivamente,  $-228$ ,  $-394$  y  $-286 \text{ kJ/mol}$ , calcule:

a) La entalpía de combustión estándar del etanol.

b) El calor que se desprende, a presión constante, si en condiciones estándar se queman 100 g de etanol.

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

### SELECTIVIDAD 2008

15.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad.

b) La entropía del sistema disminuye en las reacciones exotérmicas.

c) El calor de reacción a presión constante es igual a la diferencia entre la entalpía de los productos y de los reactivos.

16.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La reacción  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$   $\Delta H = -95 \text{ kJ}$ , es espontánea.

b) La entalpía es una función de estado.

c) Todos los procesos espontáneos producen un aumento de la entropía del universo.

17.- Para la siguiente reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + 4\text{HCl}(\text{g})$

Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando:

a) Las entalpías de enlace.

b) Las entalpías de formación estándar.

Datos: Entalpías de enlace en  $\text{kJ/mol}$ : (C-H) = 415; (Cl-Cl) = 244; (C-Cl) = 330; (H-Cl) = 430.

$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4(\text{g})) = -74,9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ (\text{CCl}_4(\text{g})) = -106,6 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ (\text{HCl}(\text{g})) = -92,3 \text{ kJ/mol}$ .

18.- La tostación de la pirita se produce según:



Calcule:

a) La entalpía de reacción estándar.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendida en la combustión de 25 g de pirita del 90 % de riqueza en peso.

Datos: Masas atómicas: Fe = 55,8; S = 32.

$\Delta H_f^\circ (\text{FeS}_2(\text{s})) = -177,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -822,2 \text{ kJ/mol}$ ,

$\Delta H_f^\circ (\text{SO}_2(\text{g})) = -296,8 \text{ kJ/mol}$ .

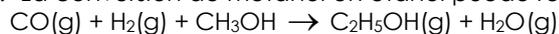
19.- Dada la ecuación termoquímica:  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$   $\Delta H = 571 \text{ kJ}$

Calcule, en las mismas condiciones de presión y temperatura:

a) La entalpía de formación del agua líquida.

b) La cantidad de calor, a presión constante, que se libera cuando reaccionan 50 g de  $H_2$  con 50 g de  $O_2$ . Masas atómicas: O = 16; H = 1.

20.- La conversión de metanol en etanol puede realizarse a través de la siguiente reacción (sin ajustar):



a) Calcule la entalpía de reacción estándar.

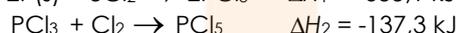
b) Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura, calcule la temperatura a la que la reacción deja de ser espontánea.

Datos:  $\Delta H_f^\circ(CO(g)) = -110,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ(CH_3OH(g)) = -201,5 \text{ kJ/mol}$ ,

$\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH(g)) = -235,1 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ(H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ/mol}$ .

Variación de entropía de la reacción:  $\Delta S^\circ = -227,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

21.- Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas, en las mismas condiciones:



Calcule:

a) La entalpía de formación del  $PCl_5(g)$ , en las mismas condiciones.

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendido en la formación de 1 g de  $PCl_5(g)$  a partir de sus elementos.

Masas atómicas: P = 31; Cl = 35,5.

### SELECTIVIDAD 2009

22.- Considere la reacción de combustión del etanol.

a) Escriba la reacción ajustada y calcule la entalpía de reacción en condiciones estándar.

b) Determine la cantidad de calor, a presión constante, que se libera en la combustión completa de 100 g de etanol, en las mismas condiciones de presión y temperatura.

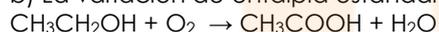
Datos:  $\Delta H_f^\circ[C_2H_5OH(l)] = -277,7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ .

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

23.- En condiciones estándar, en la combustión de 1 gramo de etanol se desprenden 29,8 kJ y en la combustión de 1 gramo de ácido acético se desprenden 14,5 kJ. Calcule:

a) La entalpía de combustión estándar del etanol y la del ácido acético.

b) La variación de entalpía estándar de la siguiente reacción:



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

24.- Calcule:

a) La entalpía de combustión estándar del octano líquido, sabiendo que se forman  $CO_2$  y  $H_2O$  gaseosos.

b) La energía que necesita un automóvil por cada kilómetro si consume 5L de octano por cada 100km.

Datos:  $\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] = -241,8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[C_8H_{18}(l)] = -250,0 \text{ kJ/mol}$ .

Densidad del octano líquido = 0,8 kg/L, Masas atómicas: C = 12; H = 1.

25.- a) Explique si un proceso exotérmico será siempre espontáneo.

b) Indique si un proceso que suponga un aumento de desorden será siempre espontáneo.

c) ¿Por qué hay procesos que son espontáneos a una determinada temperatura y no lo son a otra temperatura?

26.- Calcule:

a) La entalpía de combustión del etino a partir de los siguientes datos:  $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[C_2H_2(g)] = 227,0 \text{ kJ/mol}$ .

b) La cantidad de calor, a presión constante, desprendida en la combustión de 1kg de etino.

Masas atómicas: C = 12; H = 1.

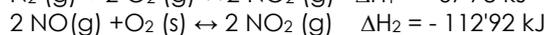
27.- El proceso de formación del amoníaco gaseoso a partir de sus elementos es exotérmico. Razone:

a) ¿Cómo varía la entropía de este proceso?

b) ¿Será siempre espontánea la síntesis del amoníaco?

c) ¿Serán iguales los calores de formación a presión constante y a volumen constante?

28.- Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:



a) Calcule la entalpía de formación del monóxido de nitrógeno, en las mismas condiciones de presión y temperatura.

b) Determine la cantidad de calor, a presión constante, que se desprende en la combustión de 90 g de monóxido de nitrógeno, en las mismas condiciones.

Masas atómicas: N = 14; O=16.

